

УДК 54.182.025

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Э. Г. КИСТЕР, Л. И. ЩЕГОЛЕВСКИЙ

О РЕОЛОГИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГЛИН ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 V 1970)

Реологическое поведение глинистых суспензий, как структурированных пеноупоровских систем, обычно описывают уравнением Шведова — Бингама. Применение его встречает возражения, так как один из параметров уравнения — пластическая вязкость (η^*) не инвариантен относительно геометрии вискозиметра и действителен на сравнительно небольшом участке (индивидуальном для каждой суспензии) реологической кривой $\tau(\dot{\gamma})$. Другой параметр — предельное динамическое напряжение сдвига (τ_0), получаемый экстраполяцией прямолинейного участка реологической кривой до оси напряжений, — не имеет реального физического смысла. Тем не менее, в качестве аппроксимирующего, уравнение Шведова — Бингама характеризует своеобразие структурированных систем и в ряде случаев бывает полезным для практического использования, что обусловило его широкое распространение. Наши исследования, проведенные на специально созданном для этой цели высокотемпературном ротационном реометре, показали, что в ряде случаев применение этого уравнения неоправдано или вообще невозможно из-за отсутствия на кривых течения участков с нулевой кривизной.

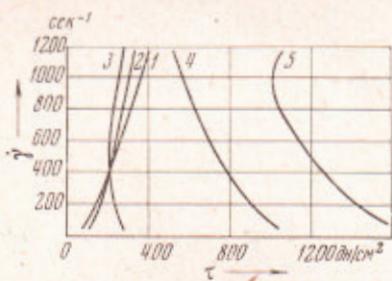


Рис. 1

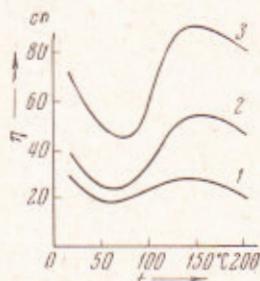


Рис. 2

Рис. 1. Кривые $\tau(\dot{\gamma})$ 10% водной суспензии бентонита (аскангель). 1 — 20°, 2 — 50°, 3 — 100°, 4 — 150°, 5 — 200° (усреднено по 8 экспериментам)

Рис. 2. Эффективная вязкость в функции температуры для водных суспензий бентонита (саригюхского) различных концентраций: (усреднено по 4 экспериментам). 1 — 7%, 2 — 8%, 3 — 10%

На рис. 1 представлены реологические кривые бентонитовой суспензии в интервале 20—200° С, предварительно термообработанной до равновесного состояния. При 100° появляется «обратный» наклон кривых, исчезающий лишь при повышении градиентов скорости. С позиций уравнения Шведова — Бингама это означало бы появление «отрицательной пластической вязкости», что противоречит обычным представлениям. Дальнейшее нагревание еще более усиливает этот эффект, который при

150° уже не может быть ликвидирован даже при значительных скоростях сдвига.

Появление аномальных наклонов реологических кривых следует связывать с усилением коагуляционного структурообразования и повышением вязкости из-за роста числа соударений и их энергии, а также увеличения частичной концентрации в результате усиления пептизации глинистых агрегатов⁽¹⁾.

Структурообразованию способствует нагревание, электролитная агрессия, снижение уровня стабилизации системы и повышение концентрации твердой фазы^(2, 3). Лишь при достаточно больших скоростях сдвига могут разрушаться образующиеся структуры, и производная $d\tau / d\dot{\gamma}$ меняет знак. Переход ее через нуль, означающий потерю превалирующей роли структурообразования в генерировании касательных напряжений в потоке, с ростом концентрации происходит при всех больших $\dot{\gamma}$. Зависимость скорости сдвига $\dot{\gamma}_{(0)}$, при которой $d\tau / d\dot{\gamma} = 0$, от концентрации (C) твердой фазы ($\dot{\gamma}_{(0)} = f(C)$) является линейной. В противоположном направлении действует снижение вязкости дисперсионной среды при нагревании и увеличение кинетической энергии отдельных фрагментов структуры, облегчающее ее деструкцию. Результирующая этих процессов носит экстремальный характер и может быть представлена кривыми изменения эффективной вязкости (η) в функции температуры (рис. 2). Между структурообразованием (рис. 3) и эффективной вязкостью существует устойчивая корреляционная связь, обусловленная аналогией в их поведении. Отмечен был также заметный температурный гистерезис предельного статического напряжения сдвига (θ), что указывает на неинвариантность процессов коагуляционного структурообразования относительно направления температурного воздействия.

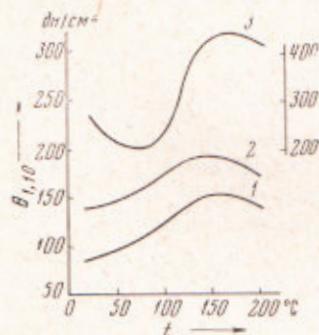


Рис. 3

Рис. 3. Предельное статическое напряжение сдвига в функции температуры для водных суспензий бентонита (саригюхского) различных концентраций. Время выдержки в покое — 10 мин. (усреднено по 4 экспериментам). Обозначения те же, что на рис. 2

Рис. 4. Скорость нарастания эффективной вязкости $d\eta / dC$ с увеличением концентрации твердой фазы (саригюхский бентонит). 1 — $t = 150^\circ$, $\dot{\gamma} = 600 \text{ сек}^{-1}$; 2 — $t = 150^\circ$, $\dot{\gamma} = 1200 \text{ сек}^{-1}$; 3 — $t = 75^\circ$, $\dot{\gamma} = 600 \text{ сек}^{-1}$; 4 — $t = 75^\circ$, $\dot{\gamma} = 1200 \text{ сек}^{-1}$

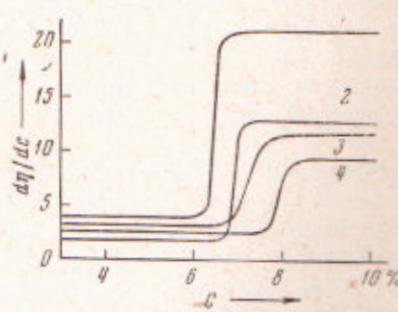


Рис. 4

Эффективная вязкость непрерывно растет с повышением концентрации, однако для каждой температуры обнаружена характерная концентрация (C_*), превышение которой приводит к резкому росту скорости увеличения η . При этом $d\eta / dC$ постоянны по обе стороны C_* (рис. 4) и их отношение не зависит от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Так, при температуре 150°, соответствующей максимуму структурообразования,

$$[(d\eta / dC)_{c>c_*}] : [(d\eta / dC)_{c<c_*}] = 6,0 \pm 0,2;$$

при температуре 75° это отношение равно $3,8 \pm 0,1$. Эффективная вязкость при различных температурах, независимо от вида кривых течения, устойчиво аппроксимируется в функции градиента скорости двухпараметрическим семейством кривых гиперболического типа. Это позволяет рассматривать ее как характеристическую величину — показатель консистенции структурированных суспензий. Эта величина вместе с предельным статическим напряжением сдвига значительно определенее характеризует реологическое поведение системы, чем бингамовские константы — пластическая вязкость и динамическое напряжение сдвига. Важными критериями являются также показатели интенсивности структурообразования: в покое — коэффициент тиксотропии, в потоке — производная $d\tau / d\dot{\gamma}$.

Описанное поведение характерно не только для бентонитов, но и для суспензий менее коллоидальных гидрослюдистых и каолинитовых глин.

Обнаружено было, что затормаживая коагуляционное структурообразование стабилизирующими обработками, можно воспрепятствовать обратному наклону реологических кривых. Несмотря на интенсивное нагревание (до 150—200° С), это, в частности, имеет место при обработке глинистых суспензий гипаном с хромпиком или углещелочным реагентом с хромпиком. Таким образом, значения $d\tau / d\dot{\gamma}$ могут служить критерием термостойкости и стабилизации.

Поступило
14 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер. Сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966. ² Н. Н. Серб-Сербина, Т. М. Полонский, ДАН, 96, № 1, 103 (1954). ³ Э. Г. Кистер, Д. Е. Злотник, Тр. Всесоюзн. н.-и. инст. буровой техники, в. 8, (1963).