

УДК 522.648. 24: 541

Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование

Г. С. Ходаков

ГЕНРИХ СОЛОМОНОВИЧ ХОДАКОВ — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий исследовательским отделом ГУП «Гидротрубопровод». Область научных интересов: механохимия, физико-химическая механика процессов измельчения твердых тел, сорбционная механохимия дисперсных систем, методы и приборы измерения дисперсности, технологические процессы получения и использования дисперсных материалов.

125206 Москва, пр. Соломенной сторожки, д. 12, «Гидротрубопровод», тел. (095) 979-93-54, (095) 137-03-00

Предложена теория, описывающая физико-химический механизм установившегося ламинарного течения суспензий и эмульсий. Согласно предложенной гипотезе, текучесть этих двухфазных сред в основном определяется вязкостью и количеством дисперсионной среды. Получено уравнение для вязкости суспензий, которое описывает все известные из экспериментальных данных реологические свойства. Уравнение включает зависимость вязкости суспензий от содержания в них твердой фазы, ее дисперсности, содержания и состава ПАВ. Описывает ряд особенностей суспензий: экстремальный эффект понижения вязкости бимодального гранулометрического состава твердой фазы, дилатантность, эффект механоактивированной сорбции ПАВ, «старение», влияние механических воздействий. Для суспензий не взаимодействующих сферических частиц уравнение переходит в формулу Эйнштейна.

Реология суспензий: современное состояние исследований и теоретические модели

Суспензии и эмульсии наряду с порошками можно причислить к многотоннажным материалам, роль которых в промышленном производстве и в природных процессах чрезвычайно велика. Реологические свойства таких двухфазных дисперсных систем определяют их технологические характеристики. Именно поэтому проблемам реологии суспензий и эмульсий уделено внимание многих исследователей. С начала XX века по данной тематике опубликованы сотни статей и десятки монографий. Кроме практического значения реология дисперсных систем привлекает и своей эвристической ценностью.

В последние десятилетия внимание к реологии дисперсных систем было обострено технологическими проблемами получения и транспортирования водоугольных суспензий, предназначенных заменить в ряде случаев нефтяное топливо. Резкое повышение в течение двух последних лет цен на нефть, нефтепродукты и газ снова сделало экономичным замену, хотя

бы частичную и в особых случаях, нефтяных топлив и газа на угольные суспензии. Промышленная экономичность приготовления, транспортирования и использования суспензий (не только угольных) тем выше, чем больше в них содержание твердых компонентов, меньше вязкость и больше статическая и динамическая стабильность. Аналогичные технологические требования относятся и ко многим эмульсиям, цементным и бетонным «растворам» и другим пастам, лакам и краскам, лекарственным составам и пр. Технологической целесообразностью и эвристической привлекательностью и обусловлено стремление к созданию научно обоснованных моделей реологии дисперсных систем.

Все реологические исследования непременно включают измерения механических сил (напряжение сдвига), действием которых вязкие среды приведены в движение. По измеренным значениям напряжения и скорости сдвига и определяют вязкость. Известно, что вязкость консистентных сред — суспензий и эмульсий — зависит от скорости сдвига, а следовательно, применительно к ним вязкость — параметр неоднозначный. Принято называть ее «условной» или «эффективной», конкретной только для определенных метода и условий измерений, которые непременно должны быть формализованы и указаны. Соответственно неоднозначности условий измерения значения «условной» или «эффективной» вязкости одной и той же суспензии могут быть различны. Формализация метода измерения вязкости существенна для технологии приготовления суспензий промышленного применения. Если параметры механических воздействий в процессах измерений и промышленного транспортирования суспензий не совпадают, технологическая оптимизация их реологических свойств затруднительна или даже невозможна.

Известны теоретические и экспериментальные методы исследования реологии консистентных сред, многочисленные варианты математических моделей их реологических свойств [1—19]. Теоретическая модель вязкости очень разбавленных суспензий не взаимодействующих частиц была предложена Эйнштейном. Анализ и разработка теоретических представлений о

реологии суспензий изложены Рейнером [18], с позиций физико-химической механики такой анализ выполнен Урьевым [2, 3]. Согласно принятым в данное время представлениям реологию консистентных сред рассматривают как результат контактного взаимодействия составляющих их частиц, самопроизвольного, обусловленного физико-химическими факторами или вызванного действием внешних сил, образования и разрушения конгломератных структур различного типа [16—18]. В этом же ключе (как влияние на контактные взаимодействия) рассматривают и роль адсорбированной на частицах дисперсионной среды и растворенных в ней ПАВ, технологическая эффективность которых достаточно хорошо изучена [4—17].

Построенные на теории контактных взаимодействий (с использованием теории ДЛФО и др.) реологические модели в определенных случаях соответствуют экспериментальным данным. Однако это соответствие является условным. Действительно, варьируемые параметры моделей — прочность и число контактов — считаются изменяющимися в зависимости от физико-химических свойств дисперсионной среды и поверхности частиц, действия ПАВ, скорости сдвига в момент измерений и других факторов. Очевидно, что произвольные вариации более двух параметров достаточны для создания впечатления об адекватности моделей экспериментальным фактам. Ни в одной работе не измерены непосредственно ни прочность контактов частиц в суспензии, ни их координационное число. Напротив, они вычислены для каждой обсуждаемой модели обратным подсчетом из измерений реологических параметров суспензий. Данное замечание в полной мере относится и к моделям прочности дисперсных структур (по существу измеряют начальное напряжение сдвига суспензии) [1—3, 18—20]. Таким образом, соответствие экспериментальным измерениям всех построенных на контактных взаимодействиях теоретических моделей реологии суспензий и эмульсий фактически **постулировано**. Обратная задача — построение теоретической модели на основе реально измеренных или вычисленных сил взаимодействия частиц, в частности измеренной непосредственно прочности коагуляционных и другого рода контактов частиц, до сего времени не решена.

При всей, казалось бы, очевидности ставших уже привычными реологических моделей, основанных на представлениях о контактных взаимодействиях частиц, вполне логично усомниться в их адекватности ряду факторов, определяющих вязкость суспензий. Сомнения основаны не только на логическом анализе теоретических построений, но, в частности, и на том факте, что для расчета вязкости суспензий в технологических целях (когда это необходимо для расчета инженерных сооружений, затрат энергии на транспортирование и пр.) применяют множество часто не совпадающих с теоретическими и между собой эмпирических формул, которые в каждом конкретном случае только более или менее соответствуют данным измерений. Это означает, что в общем случае модели контактных взаимодействий, в которых в конечном итоге суспензии рассматривают как однородные жидкости, не соответствуют инженерному опыту и не пригодны для практических целей.

Модель реологии суспензий на основе реологии дисперсионной среды

Один из феноменов, не укладывающихся в рамки теории контактных взаимодействий частиц, — эффект бимодального фракционного состава дисперсной фазы. Вязкость такой суспензий при определенном соотношении тонкой и крупной фракций может быть многократно меньше вязкости суспензий на основе полифракционных или монофракционных порошков с тем же содержанием твердой фазы. Этот способ понижения вязкости суспензий при неизменном или более высоком, чем для суспензий так называемого «естественного» гранулометрического состава, их наполнении твердой фазой хорошо исследован в лабораторных опытах [4—6, 16]. Его активно используют в промышленных технологиях приготовления цементных растворов, лакокрасочных материалов и водоугольных суспензий, предназначенных для транспортирования по трубам.

Опыты с бимодальными суспензиями очень эффективны. Действительно, готовят две суспензии с равным содержанием одинаковых по составу, но различной дисперсности порошков. В первой суспензии, например, — фракция 125—250 мкм, во второй — фракция менее 63 мкм. Вязкость таких суспензий очень большая, по сути они — пасты. Вязкость первой суспензии (пасты) превышает 3,5 Па·с, второй — 4,5 Па·с (точное измерение вязкости таких паст затруднительно). Вязкость механической смеси таких суспензий (с тем же наполнением 63,5% мас.), приготовленной без добавления ПАВ или механических воздействий (кроме смешивания), в соотношении 45:55 составляет 0,2 Па·с (рис. 1), т.е. более чем в 20 раз меньше вязкости каждой из исходных.

Ни в одной из теорий, основанных на контактных взаимодействиях частиц, экспериментальный феномен

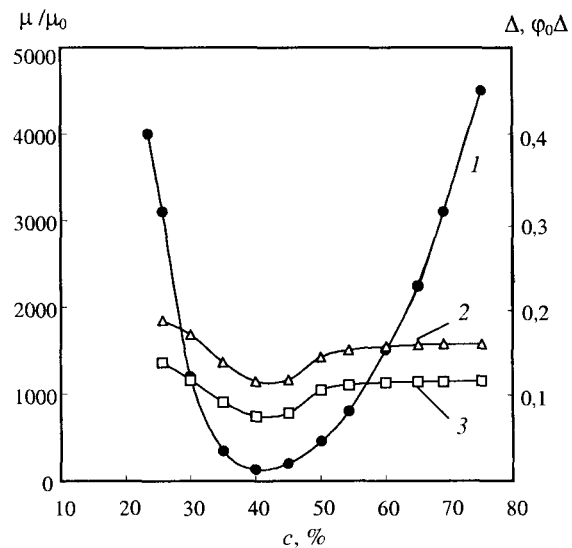


Рис. 1. Зависимость вязкости бифракционной водоугольной суспензии ($\varphi_0 = 73\%$) (1), коэффициента связывания воды в агрегатах Δ (2) и объема связанной воды, удерживаемой в агрегатах $\varphi_0\Delta$ (3) (в долях единицы), от соотношения фракций (менее 63 мкм и 125—250 мкм), c — доля тонкой фракции

бимодального гранулометрического состава не находит адекватной трактовки и, более того, им противоречит. Действительно, замена крупных частиц на идентичные по суммарному объему, минеральному составу и физико-химическим свойствам мелкие приводит только к увеличению контактного взаимодействия частиц и объема связанной их поверхностью дисперсионной среды. Оба эти фактора должны бы привести к увеличению вязкости суспензий, тогда как фактически она многократно уменьшается.

Другой экспериментальный факт. Вязкость ряда суспензий равной концентрации однозначно коррелирует только с гигроскопичностью частиц. В ряде опытов угли одинаковой степени измельчения существенно различались по своим физико-химическим характеристикам: зольность — от 3,5 до 12,4%, соотношение углерода и кислорода — в 35 раз [7–10]. Однако ни с каким другим свойством угля, кроме гигроскопичности, корреляции вязкости нет. Такая особенность отмечена и Ласковским [17]. В наших опытах установлено полное соответствие увеличения вязкости суспензий росту количества дисперсионно связанной воды (при одинаковом во всех опытах ее содержании в суспензии). Такое соответствие соблюдается для углей различного состава и для разных ПАВ (рис. 2). В теории контактных взаимодействий этим объясняется увеличение прочности контактов с ростом гигроскопичности частиц — свойства никак между собой не связанных. Между тем гигроскопичность прямо указывает на долю объема дисперсионной среды в связанном состоянии. Чем она меньше, тем больше жидкости остается в межчастичном пространстве суспензии.

Приведенные здесь и другие наблюдения привели к выводу по крайней мере о недостаточности реологических моделей, которые рассматривают суспензии и эмульсии как однофазные вязкие среды (квазижидкости) с присущими им реологическими свойствами, определяемыми только контактными взаимодействиями частиц.

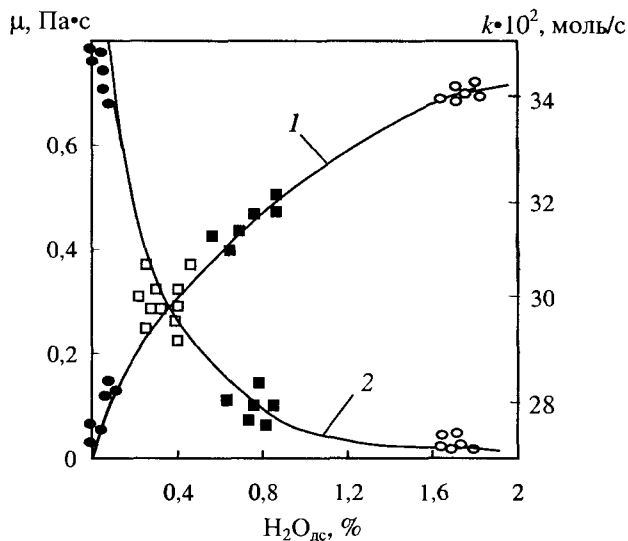


Рис. 2. Изменение вязкости μ водоугольной суспензии (1) и константы скорости k термической дегидратации (2) с увеличением количества дисперсионно связанной углем (за 24 ч) воды.

Уголь измельчен без ПАВ (○), измельчен с диспергаторами (●) и пластификаторами (□, ■)

В поисках адекватной модели реологии суспензий было проанализировано множество эмпирических и теоретических формул. Отмечена одна общая для них особенность — во всех без исключения формулах **эффективная вязкость** суспензий независимо от способов и условий ее измерений **пропорциональна вязкости дисперсионной среды**. Эта закономерность **всегда** согласуется с экспериментальными данными и тем более удивительна, что вязкость высоконаполненных суспензий часто превышает вязкость дисперсионной среды в сотни и тысячи раз. Так, например, вязкость водоспиртовых растворов, которая существенно меняется в зависимости от соотношения в них воды и спирта, вполне симбатна и в тысячу раз большей эффективной вязкости приготовленных на их основе суспензий (рис. 3). Столь же симбатны и температурные зависимости вязкости несущей среды и приготовленной на ее основе высоконаполненной суспензии [6, 16].

Нет ни одного другого параметра теоретических и эмпирических соотношений, с которым вязкость суспензий была бы связана столь однозначно. К их числу относятся и применяемые для технологических расчетов формулы Франкеля и Акривоса, а также Чонга, Христиансена и Байера. Подобные формулы можно найти в любой из публикаций, относящихся к исследованиям суспензий [1–20]. В них, как правило, учтено объемное содержание в суспензии твердой фазы (φ) и ее содержание, соответствующее предельно плотной упаковке частиц (φ_m). Форма частиц и особенности их взаимодействия учтены эмпирически определяемыми численными коэффициентами (a):

$$\mu/\mu_0 = a (\varphi/\varphi_m)^{1/3} [(1 - \varphi/\varphi_m)^{-2/3} + 1] \quad (1)$$

$$\mu/\mu_0 = a [1 + 0,75\varphi/\varphi_m (1 - \varphi/\varphi_m)^{-1}]^2 \quad (2)$$

где μ_0 — вязкость дисперсионной среды.

Казалось бы, если вязкость высоконаполненных суспензий в тысячи раз превышает вязкость дисперсионной среды, такие суспензии должны бы полностью «забыть» о вязкости среды. Согласно структурно-реологическим теориям контактных взаимодействий вязкость таких суспензий должна определяться только

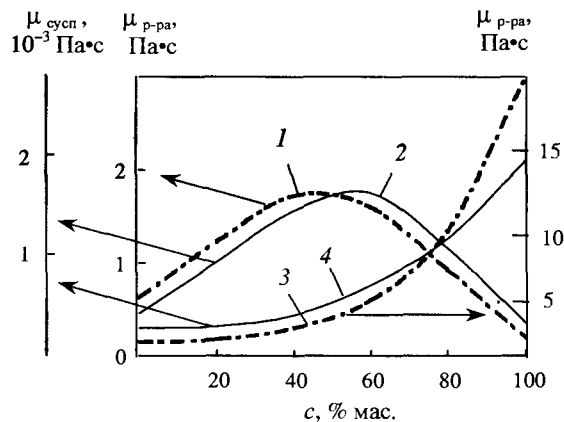


Рис. 3. Зависимость вязкости водометанольного раствора (1) и 50%-й суспензии угля на его основе (2), водоглицерольного раствора (3) и 55% суспензии угля на его основе (4) от содержания c спиртовых компонентов в водном растворе

прочностью и координационным числом контактов, практически не связанных с вязкостью дисперсионной среды.

Напрашивается мысль, что суспензии и эмульсии и в реологических моделях следует рассматривать как двухфазные (несводимые к *однофазной*) системы, в которых дисперсионная среда фактически и определяет их вязкость. Разумеется, только та ее часть, которая не заключена внутри агрегатов частиц, не присоединена каким-либо образом к частицам и является по этому признаку «свободной». Здесь рассмотрена гипотеза: *суммарная толщина и вязкость прослоек «свободной» дисперсионной среды и определяет вязкость двухфазных сред.* В рамках этой гипотезы исследована взаимосвязь вязкости и толщины прослоек свободной дисперсионной среды и вязкости суспензий.

Фазовая реология суспензий. Теоретическое построение

Течение вязких сред под действием сдвигового усилия принято представлять в следующем виде: жидкость заключена между двумя пластинами, одна из которых движется с постоянной скоростью относительно другой. Во всех публикациях принято полагать, что эпюра скоростей установившегося течения суспензии подобна таковой для однофазной жидкости. Вязкость измеряют как отношение напряжения к градиенту скорости сдвига — отношению скорости сдвига к величине зазора между пластинами или коаксиальными цилиндрами. Такой метод построения реологии суспензий можно определить как *макрореологию*: суспензии рассматривают как однородную жидкость, реологические свойства которой определяют взаимодействия частиц между собой и средой и внешние воздействия.

Однако если принять, что суспензии являются двухфазными пространственно неоднородными системами, то фактически в каждый произвольно выбранный момент времени эпюру скоростей, относящуюся к произвольно выбранному сечению, следует представлять не прямой (как принято), а ломаной линией (рис. 4). Частицы (или агрегаты частиц) движутся в потоке дисперсионной среды со скоростью, средней для обтекающих их потоков соответственно расположению относительно внешних сдвиговых поверхностей.

В теории вязкости суспензий с малым содержанием твердой фазы Эйнштейн рассматривал частицы как включения в дисперсионную среду, а вязкость суспензий — как следствие вносимых ими возмущений. Если рассматривать и высоконаполненные суспензии с той же позиции, т.е. полагать, что вязкость суспензий определяет вязкость дисперсионной среды, а частицы твердой фазы вносят в нее консолидированное возмущение, то пропорциональность вязкости суспензий вязкости дисперсионной среды представляется вполне логичной. Эта концепция означает переход от *макрореологии* суспензий к *фазовой реологии* — представлению суспензий в виде дисперсии в составе двух фаз, из которых дисперсионная среда определяет их реологические свойства, а дисперсная фаза — состояние дисперсионной среды.

В таком представлении градиент скоростей в потоке суспензии выражается суммой градиентов скоростей на частицах и в промежутках между ними. Поскольку частицы твердые (не деформируются в про-

цессе перемещения суспензии), градиент скорости на протяжении их сечения, как и сумма таких градиентов, равен нулю. Суммарный градиент скорости дисперсионной среды между частицами равен отношению измеряемой разности скоростей сдвиговых пластин к суммарной толщине прослоек дисперсионной среды между частицами. Этот вывод иллюстрирует геометрическое представление распределения градиента потока суспензии между частицами и прослойками дисперсионной среды между ними в некотором произвольном сечении и в произвольный момент времени (рис. 4) При таком рассмотрении общепринятое измерение вязкости суспензии эквивалентно измерению вязкости дисперсионной среды, но для такого зазора между сдвиговыми пластинами, который равен суммарной толщине прослоек свободной дисперсионной среды (сдвиговые напряжения пластин в суспензии и в дисперсионной среде одинаковы). Согласно изложенной гипотезе, факторы, определяющие вязкость суспензий, такие как взаимодействие частиц, образование и разрушение их агрегатных структур, степень наполнения суспензий и дисперсность твердой фазы, действие ПАВ, непосредственно влияют прежде всего на толщину прослоек свободной жидкости, а они уже — на вязкость суспензий. (Далее эти факторы детализированы в выведенных формулах).

Частицы, движущиеся со средней скоростью несущего их градиентного потока дисперсионной среды из-за разности его скоростей в направлении, перпендикулярном движению потока, вращаются. В густых суспензиях происходят столкновения частиц и их взаимное экранирование, что влияет на скорость вращения. Вращающиеся частицы увлекают в движение прилегающую к их поверхности дисперсионную среду

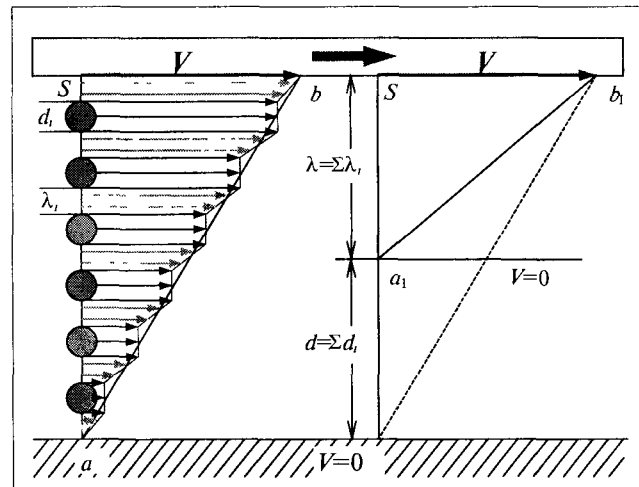


Рис. 4. Схематичное представление фазовой реологии суспензий.

Прямая ab — эпюра скоростей течения суспензии в сечении S по обычным представлениям, ломаная ab — фактическая эпюра скоростей с учетом вносимых частицами возмущений. F, v — сила и скорость сдвига, d_i — средний размер частиц, λ_i — средняя толщина прослоек дисперсионной среды, a_1b_1 — эпюра скоростей течения дисперсионной среды в зазоре равном λ , эквивалентном по измеряемым параметрам (F, v) течению суспензии в зазоре между сдвиговыми пластинами

— известный из гидродинамики эффект присоединенной массы [21]. Присоединенный объем в свою очередь зависит от объемного содержания в суспензии твердой фазы. Его учет приводит к уменьшению толщины прослоек свободной дисперсионной среды по сравнению с той, которая определена из геометрического представления разбавленных суспензий.

Гипотеза об определяющей роли свободных прослоек дисперсионной среды в реологии достаточно разбавленных суспензий (когда взаимодействие частиц незначительное) может быть выражена простым математическим соотношением. Применительно к измерениям в ротационном вискозиметре (например) суммарная толщина прослоек свободной дисперсионной среды Λ относительно зазора между цилиндрами Λ_0 равна отношению разности геометрического объема зазора между ними (принятого за единицу) и относительной доли объема размещенных в нем дисперсионной фазы φ и связанной — движущейся вместе с частицами (заключенной в агрегатах, присоединенной к поверхности и увлекаемой) дисперсионной среды ω ко всему объему зазора:

$$\Lambda = \Lambda_0[1 - (\varphi + \omega)] \quad (3)$$

Действительно, объем зазора между внешним и внутренним цилиндрами равен $2\pi rh\Lambda_0$. Объем свободных прослоек дисперсионной среды

$$2\pi rh\Lambda_0[1 - (\varphi + \omega)] = 2\pi rh\Lambda$$

следовательно,

$$\Lambda_0/\Lambda = [1 - (\varphi + \omega)]^{-1}$$

где r и h — радиус и высота цилиндров вискозиметра; $r \gg \Lambda_0 \geq \Lambda$.

Поскольку измеряемое напряжение сдвига (со скоростью $\dot{\gamma}$) равно $\tau = \mu \dot{\gamma}/\Lambda_0 = \mu_0 \dot{\gamma}/\Lambda$, отношение вязкости суспензии к вязкости дисперсионной среды будет

$$\mu/\mu_0 = \Lambda_0/\Lambda = [1 - (\varphi + \omega)]^{-1} \quad (4)$$

Согласно выражению (4) и в соответствии с предложенной гипотезой измеряемая вязкость суспензий зависит только от вязкости дисперсионной среды, но отнесенной к эффективной суммарной толщине ее свободной прослойки Λ .

Следует отметить, что хотя формула (4) получена применительно к вискозиметру с коаксиальными цилиндрами, логические посылки ее вывода и, следовательно, сама эта формула справедливы и для всех других способов измерения вязкости суспензий в ламинарном режиме их течения.

Если содержание твердой фазы в суспензии очень мало: $(\varphi + \omega) \ll 1$, уравнение (4) с большой точностью преобразуется к виду

$$\mu/\mu_0 = 1 + (\varphi + \omega) \quad (5)$$

Вязкость таких разбавленных (до $\varphi \leq 0,04$) суспензий сферических частиц адекватно эксперименту описывает уравнение Эйнштейна:

$$\mu/\mu_0 = 1 + 2,5\varphi \quad (6)$$

Для тождественного совпадения формулы (5) с формулой Эйнштейна (6) соответственно нашей ин-

терпретации следует положить $\varphi + \omega = 2,5\varphi$; $\omega = 1,5\varphi$. Значение присоединенной массы $\omega = 1,5\varphi$ согласуется с относительной величиной диссипации энергии потока суспензии вблизи одиночных вращающихся сферических частиц [22]. Вращение частицы и гидродинамические силы увлекают в поступательное движение прилегающий к ее поверхности слой жидкости, который и составляет присоединенную массу. В свободной среде (когда взаимодействие частиц незначительное) присоединенная масса всегда составляет определенную долю объема частицы. Согласно Рейнеру предположение о присоединенном слое, связанном с поверхностью частиц и обусловленном кинетическими факторами, было введено Эйнштейном [18]. Понятие «присоединенный слой» по физическому смыслу адекватно принятой в гидродинамике «присоединенной массе» или «присоединенному объему» и применено в том же значении.

Объем присоединенного слоя определяет предельную протяженность поля сил дальнего действия частиц в суспензии. Из простого расчета следует, что соответствующая присоединенному объему $\omega = 1,5\varphi$ средняя толщина присоединенного к частицам слоя жидкости в суспензии с очень малым содержанием дисперсионной фазы, когда расстояние между частицами λ_i значительно превышает их диаметр d_i ($d_i \ll \lambda_i$), составляет $0,18d_i$ — диаметра частиц независимо от величины этого диаметра. На расстоянии более 0,2 диаметра от поверхности частиц обусловленная их движением диссипация энергии в суспензии близка нулю.

Формула Эйнштейна достаточно адекватно аппроксимирует экспериментальные данные до значения $\varphi \leq 0,04$. Вязкость суспензий невяззимодействующих сферических частиц, но более высокой, чем необходимо для выполнения уравнения Эйнштейна, концентрации (до $\varphi = 0,1$), описывают эмпирическим степенным уравнением более высокого порядка:

$$\mu/\mu_0 = A + B\varphi + C\varphi^2 + \dots \quad (7)$$

На основании экспериментальных данных по разным оценкам: $A = 1$; $B = 2,5$; $C =$ от 6,2 до 7,349 [17].

Если уравнение (4) написать с учетом значения $\omega = 1,5\varphi$ и $\varphi + \omega = 2,5\varphi$ как в уравнении Эйнштейна, то для суспензий невяззимодействующих сферических частиц при условии $\varphi \leq (0,1 - 0,15)$ будем иметь

$$\mu/\mu_0 = [1 - 2,5\varphi]^{-1} = 1 + 2,5\varphi + 6,25\varphi^2 + 15,6\varphi^3 + \dots \quad (8)$$

Практически полное совпадение эмпирически полученных значений численных коэффициентов в формуле (8) с вычисленными согласно формулам (4) и (6) свидетельствуют о корректности предложенной гипотезы и ее адекватности реологии суспензий с малым содержанием твердой фазы, когда столкновения частиц и перекрывание сольватных слоев настолько редкие, что влияние этих факторов на процесс ламинарного течения суспензий незначительно.

Экспериментальными исследованиями установлено, что численный коэффициент в формуле Эйнштейна для суспензий с содержанием твердой фазы $\varphi > 0,15$ зависит от степени наполнения суспензий, от дисперсности частиц и их формы [17—19]. Не приведено убедительной трактовки этого факта ни Рейнером, ни более полувека спустя Ласковским [17]. Между тем, в таких суспензиях среднее расстояние между

частицами λ становится сопоставимым с их диаметром d (при $\varphi = 0,15 \lambda \approx d$). В них происходят частые хаотичные столкновения, меняющие направление движения частиц, в результате которых вращательные движения частиц замедляются, присоединенные слои дисперсионной среды перекрываются и истончаются, а толщины прослоек свободной жидкости оказываются больше, чем рассчитанные из предположения об отсутствии взаимодействия частиц. Если не учитывать фактор перекрытия присоединенных слоев, то по уравнению (4) при наполнения до $\varphi = 0,4$ вязкость суспензии должна стать бесконечно большой. Из экспериментальных же данных известно, что суспензии не утрачивают подвижности и при существенно более высоком наполнении — вплоть до $\varphi = 0,8-0,9$, вязкость которых, однако, очень велика. Степени наполнения $\varphi = 0,4$ в рассматриваемой интерпретации механизма вязкости соответствует среднее расстояние между поверхностями частиц $\lambda = 2 \times 0,18d = 0,36d$ — вся дисперсионная среда как бы должна быть сосредоточена в присоединенных слоях частиц.

По мере повышения концентрации суспензии слои присоединенной к частицам жидкости перекрываются все больше, их взаимодействие становится все значительнее. Представление о присоединенном объеме тогда следовало бы относить не к отдельным частицам, а к их совокупностям — к агрегатам, внутри которых окклюдирована (заключена) часть дисперсионной среды. С увеличением содержания в суспензии твердой фазы ($\varphi > 0,15$) переход движения частиц от свободного к стесненному (взаимному влиянию частиц на скорость их вращения) и обусловленное этим изменение толщины присоединенного слоя, если судить по экспериментальным данным, происходит довольно резко.

При степени наполнения суспензии одинаковыми сферическими частицами до $\varphi = 0,1$ среднее расстояние между ними составляет $0,72d$, при $\varphi = 0,2$ [примерная граница применимости формулы (8)] $\lambda/d = 0,37$, а при $\varphi = 0,52 \lambda/d = 0$. Для такого стесненного движения суспензии необходимо учитывать, во-первых, возрастающую извилистость прослоек дисперсионной среды между частицами (как в плотном слое частиц), во-вторых, уменьшение толщины присоединенного к частицам слоя жидкости из-за уменьшения скорости их вращения по мере повышения содержания в суспензии.

С учетом извилистости κ свободных прослоек свободной жидкости в высоконаполненных суспензиях суммарный объем свободных прослоек дисперсионной среды F равен

$$F = 2\pi r h \Lambda_0 [1 - (\varphi + \omega)] = 2\pi r h \kappa \Lambda$$

$$\Lambda_0 / \kappa \Lambda = [1 - (\varphi + \omega)]^{-1},$$

следовательно,

$$\Lambda = \kappa^{-1} \Lambda_0 [1 - (\varphi + \omega)]$$

Можно полагать, что значение коэффициента извилистости близко к единице в интервале малых концентраций, когда соприкосновения частиц практически нет. С ростом концентрации суспензий извилистость прослоек жидкости увеличивается. В пористом теле, образуемом плотной упаковкой порошков, при-

нято значение $\kappa = 5$ (коэффициент извилистости Козени для пористых тел). Такой плотной укладке соответствуют суспензии, объемное содержание твердой фазы в которых превышает $\varphi_k = 0,5$. Закономерности изменения коэффициента извилистости по мере повышения густоты суспензии от $\varphi = 0,1$ до $\varphi = 0,5$ подлежат исследованию, однако в качестве первого приближения можно полагать, что в этом интервале коэффициент извилистости меняется линейно от 1 до 5.

Значение присоединенного слоя (присоединенного объема), равное для свободных частиц $\omega = 1,5\varphi$, уменьшается по мере роста концентрации суспензии: при $\varphi = 1 \omega = 0$. Функция убывания ω на отрезке $0 \leq \varphi \leq 1$ не должна быть экстремальной. Этим условиям соответствует функция $(1 - \varphi)^{1,5}$, показатель степени которой (1,5) выбран из требований численного соответствия уравнения (4) уравнениям (6) и (8).

Частицы твердой фазы способны связывать дисперсионную среду (например, гигроскопичны) и сорбировать ее своей поверхностью, что приводит к уточнению ответственных за вязкость суспензии свободных прослоек дисперсионной среды. В результате такого связывания дисперсионной среды частицами дисперсионной фазы содержание дисперсионной среды в суспензии уменьшается, а объем дисперсионной фазы на то же значение увеличивается.

Если суспензия составлена изначально из сухого порошка, массовое содержание которого в суспензии (φ_m) и плотность (ρ_m), как и плотность дисперсионной среды (ρ_c) известны, то объемное содержание твердой фазы, соответствующее составу исходных компонентов суспензии равно:

$$\varphi = \varphi_m \rho_m^{-1} [\varphi_m \rho_m^{-1} + (1 - \varphi_m) \rho_c^{-1}]^{-1} \quad (9)$$

Объем среды, связанный массой ($\Gamma_m \varphi_m$) и поверхностью ($S_m \varphi_m$) частиц описывается выражением:

$$(\Gamma_m + S_m \delta) \varphi_m \rho_c^{-1} \quad (10)$$

где Γ_m — поглощение единицей массы частиц; S_m — удельная поверхность сухого порошка, $\text{см}^2/\text{г}$; δ — толщина сорбированного поверхностью частиц слоя дисперсионной среды, см.

Фактическое объемное содержание в суспензии твердой фазы с учетом (9) и (10) будет

$$\varphi_0 = [\varphi_m \rho_m^{-1} + (\Gamma_m + S_m \delta) \varphi_m \rho_c^{-1}] \cdot [\varphi_m \rho_m^{-1} + (1 - \varphi_m) \rho_c^{-1} - (\Gamma_m + S_m \delta) \varphi_m \rho_c^{-1}]^{-1} \quad (11)$$

Ряд материалов, такие как крахмал, некоторые сорта глин и полимерных порошков, не только связывают дисперсионную среду, но и «набухают» — их физический объем и плотность в результате взаимодействия с жидкостями изменяются. В этом случае в формуле (11) необходимо учитывать измененные значения массового содержания твердых частиц в жидкости φ_m и их плотности ρ_m . Степень этих изменений определяется физико-химическими свойствами жидкой и твердой фаз и конкретными условиями и длительностью их взаимодействия. Величина фактического (на время реологических измерений) объемного содержания в суспензии твердой фазы φ_0 должна быть представлена с учетом этих факторов

Для высоконаполненных ($\varphi_0 \geq 0,5$) суспензий следует учитывать не только факторы связывания диспер-

сионной среды, но и ее объем, заключенный (окклюдируемый) в агрегатах частиц ($\Delta \cdot \varphi_0$), и извилистость ее прослойки ($\kappa = 5$). Переходную область между уравнениями для суспензий с малым и высоким наполнением твердой фазой определяет отношение расстояния между частицами к их диаметру. Когда содержание твердой фазы мало: $\varphi_0 \leq 0,1$, отношение $\lambda/d > 0,72$ применимы уравнения (6)–(8), когда $\varphi_0 \leq 0,15$ ($\lambda/d \leq 0,37$) можно принять, что $\kappa = 1, \Delta = 0$.

Вязкость таких суспензий, для которых значение φ_0 выражено по формуле (11), определяют уравнения

$$\mu/\mu_0 = 5\{1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta]\varphi_0\}^{-1}, \quad \varphi_0 \geq 0,5 \quad (12)$$

$$\mu/\mu_0 = \{1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1]\varphi_0\}^{-1}, \quad \varphi_0 \leq 0,15 \quad (12-1)$$

$$\mu/\mu_0 = \kappa(\varphi_0)\{1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta]\varphi_0\}^{-1} \quad (12-2)$$

Уравнение (12-2) справедливо для условий: $0,15 \geq \varphi_0 \geq 0,5$; $5 \geq \kappa(\varphi_0) \geq 1$; $\kappa(\varphi_0) = 5$ при $\varphi_0 \geq 0,5$; $\kappa(\varphi_0) = 1$ при $\varphi_0 \leq 0,15$.

Значение φ_0 удобно заранее вычислить по формуле (11), тем более, что входящие в него параметры должны быть известны до составления суспензии (априори) или определены по результатам анализа ее компонентов. В уравнении (12) в отличие от многих других реологических уравнений непосредственно по формуле (11) учтено связывание дисперсионной среды твердой фазой — ее лиофильность и сорбционная способность, пропорциональная ее удельной поверхности.

Уравнения (12), (12-1) и (12-2) отражают положения обсуждаемой здесь гипотезы фазовой реологии суспензий и других дисперсных сред. Уравнение (12-1) является однопараметрическим и может быть проверено не только экспериментально, но и по совпадению с уравнением Эйнштейна для суспензий с очень малым содержанием дисперсной фазы. Уравнение (12) — двухпараметрическое, в котором параметр Δ зависит от физико-химических свойств частиц суспензии, их гранулометрического состава, их взаимодействия между собой и дисперсионной средой, а также от содержания в ней дисперсной фазы φ_0 . При прочих одинаковых условиях зависимость $\Delta(\varphi_0)$ может быть вполне однозначной и тогда уравнение (12) становится однопараметрическим. В уравнение (12-2) входит параметр $\kappa(\varphi_0)$ — зависимость, которую еще предстоит выяснить.

Вычислены значения вязкости суспензий по уравнениям (6), (8) и (12-1) для области малого содержания твердой фазы, когда объем окклюдируемой жидкости ($\varphi_0 \Delta$) незначителен, $\kappa = 1$. По результатам таких расчетов (табл. 1) можно сделать вывод о хорошем согласии формулы (12-1) с классической формулой Эйнштейна и ее модификацией (8) в области объемного содержания твердой фазы до $\varphi_0 = 0,15$. Когда $\varphi_0 = 0$, вязкость суспензии согласно уравнениям (12) и (12-1) равна вязкости дисперсионной среды, если $\varphi_0 = 1$ суспензия трансформирована в твердое тело, вязкость которого в рассматриваемом контексте бесконечно велика. Следовательно, уравнения (12) и (12-1) удовлетворяют граничным и начальным условиям, определяющим реологию суспензий, и выполняется принцип соответствия.

Важно отметить, что уравнение (12) органически включает параметры, определяющие взаимодействие

Вязкость (Па·с) разбавленных суспензий в зависимости от содержания твердой фазы

φ	Вязкость, Па·с		
	Расчет по уравнению		
	(6)	(8)	(12-1)
0,01	1,03	1,03	1,03
0,05	1,14	1,13	1,13
0,10	1,25	1,28	1,25
0,15	1,38	1,52	1,40
0,20	1,50	1,87	1,55
0,30	1,75	2,73	1,83

твердой и жидкой фаз и дисперсность составляющего суспензию порошка. Из простого анализа этого уравнения следует: с ростом дисперсности и гигроскопичности твердой фазы вязкость суспензии увеличивается (в полном соответствии с экспериментальными данными). Значительный вклад в вязкость суспензий вносит и фактор Δ — относительный объем дисперсионной среды, окклюдируемой в агрегатах частиц. Уравнение (12) для высоконаполненных суспензий является двухпараметрическим, причем если параметр φ_0 можно определить посредством предварительного (до составления суспензии) анализа порошка, то априорное определение параметра Δ затруднительно. Он является функцией ряда переменных факторов, таких как гранулометрический состав порошка, плотность упаковки частиц, особенности взаимодействия сред. Согласно экспериментальным данным, в определенных условиях для ряда суспензий зависимость между параметрами φ_0 и Δ однозначная. Поверхностно-активные вещества в составе суспензии могут в значительной мере влиять на оба эти параметра.

Экспериментальные обоснования теории

Значение μ/μ_0 высококонцентрированных суспензий порядка 1000–10000. Это означает, что знаменатель в формуле (12) порядка 10^{-3} – 10^{-4} . Значение $A = [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta]\varphi_0$ таких суспензий очень мало отличается от единицы и, следовательно, измеряемое значение их эффективной вязкости в большей степени зависит от ее вариаций. Резкое увеличение вязкости высоконаполненных суспензий с ростом степени их наполнения наблюдается экспериментально и аппроксимировано эмпирическими формулами [1–20, 23]. Роль каждого из входящих в уравнение (12) факторов удобно рассмотреть на ряде конкретных примеров.

Одна из исследованных водоугольных суспензий содержала 65% мас. угля, чему соответствует объемное содержание его $\varphi_0 = 0,59$. Через сутки после приготовления эффективная вязкость этой суспензии при скорости сдвига 9 с^{-1} стала близкой $\mu/\mu_0 = 1000$. Следовательно,

$$1 - A = 5(\mu/\mu_0)^{-1} = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$A = [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta]\varphi_0 = 0,995$$

Вязкость той же суспензии, но свежеприготовленной, была близка ($\mu/\mu_0 = 500$). В этом случае:

Реологические параметры водоугольных суспензий на основе порошков различной гигроскопичности

Г, %	$\varphi_m = 0,66$			$\varphi_m = 0,67$			$\varphi_m = 0,69$		
	μ/μ_0	φ_0	Δ	μ/μ_0	φ_0	Δ	μ/μ_0	φ_0	Δ
7,7	1610	0,687	0,188	2000	0,700	0,178	3000	0,728	0,159
6,0	1050	0,662	0,209	1250	0,684	0,190	2100	0,696	0,182
3,9	600	0,632	0,234	750	0,645	0,223	1350	0,670	0,203
4,1	500	0,635	0,228	620	0,648	0,217	1200	0,673	0,199
3,8	400	0,531	0,229	540	0,643	0,220	1020	0,668	0,202
3,5	320	0,527	0,228	380	0,640	0,218	650	0,664	0,202
1,8	210	0,604	0,242	250	0,616	0,234	300	0,639	0,213
0,5	180	0,581	0,267	215	0,592	0,250	240	0,614	0,236

$A = [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta]\varphi_0 = 0,990$. Следовательно, уменьшение объемного содержания воды в свободных прослойках менее чем на 0,005 (на 0,5%) удваивает эффективную вязкость такой суспензии.

Однозначная при прочих одинаковых условиях взаимосвязь вязкости суспензий и связывания воды в процессе «старения» суспензий установлена с использованием термографического анализа. Степень повышения вязкости суспензий за время их выдержки однозначно коррелирует с количеством дисперсионно связанной за то же время воды, причем независимо от типа и состава ПАВ (см. рис. 2). Такая экспериментальная закономерность отражает тот факт, что вязкость суспензий определяют только прослойки свободной дисперсионной среды. Эти опыты являются прямым подтверждением предложенной гипотезы.

Из всех известных экспериментальных исследований [4–6, 24] также следует, что эффективность ПАВ применительно к понижению вязкости суспензий (общепринятый технологический прием) определяется их способностью предотвращать связывание воды частицами дисперсной фазы. В результате применения ПАВ связывание дисперсной фазы агрегатами частиц и емкость сорбции уменьшаются и объемное ее содержание в суспензии согласно формуле (11) при заданном массовом содержании не увеличивается или увеличивается незначительно. Вязкость таких суспензий относительно низкая.

По мере «старения» суспензии в связанное состояние переходит не только часть свободной дисперсионной среды, но и, что естественно, часть дисперсионной среды, первоначально окклюзированной в агрегатах. На основании этих и ряда других экспериментальных данных можно сделать вывод, что в суспензии устанавливается равновесное состояние между связанной и свободной дисперсионной средой. Подобные равновесные состояния известны, закономерности их определены теоретическими и экспериментальными моделями, например, ленгмюровской теорией адсорбции.

Количественная экспериментальная проверка формулы (12) проведена на серии водоугольных суспензий, составленных из углей, существенно отличающихся составом и технологическими свойствами, но измельченных в одинаковых условиях. Согласно экс-

периментальным данным из всех свойств изученных углей только способность связывать воду непосредственно коррелирует с вязкостью суспензий. По формуле (11) вычислены объемное содержание твердой фазы, по формуле (12) — объем окклюзированной в агрегатах воды. Вычисления выполнены для трех значений массового содержания порошков различных углей в восьми суспензиях.

Диапазон изменения вязкости μ/μ_0 исследованных суспензий (из восьми разных по химико-технологическим свойствам углей разных месторождений) составляет от 180 до 3000 (табл. 2). Функции зависимости вязкости этих суспензий от **массового** содержания в них твердой фазы φ_m для разных по способности связывать воду порошков весьма различны. Однако те же экспериментальные данные, но в виде зависимости вязкости от объемного содержания твердой фазы φ_0 (с учетом связанной частицами дисперсионной среды), вычисленной по формуле (11) (по измеренным значениям гигроскопичности и без учета сорбции воды поверхностью частиц), выражены одной и той же кривой для всех восьми суспензий (рис. 5).

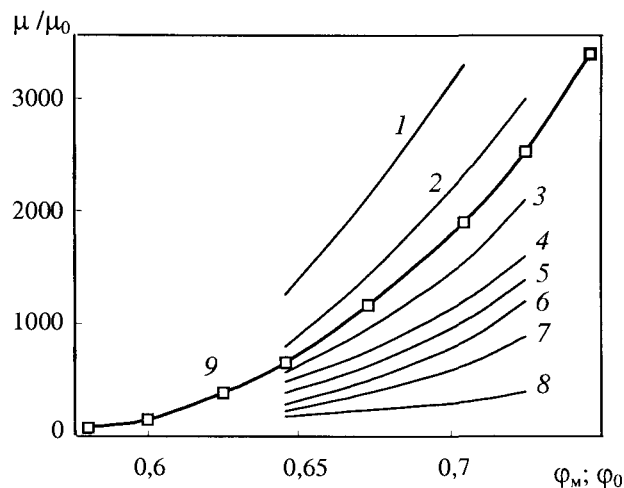


Рис. 5. Зависимость вязкости μ/μ_0 восьми суспензий (табл. 2) от массового содержания твердой фазы φ_m (1–8) и от объемного содержания твердой фазы φ_0 (9) (с учетом связанной дисперсионной среды)

Интервал изменений коэффициента связывания воды в агрегатах исследованных суспензий Δ составил 0,16–0,27; доля объема прослоек несвязанной в агрегатах частиц воды $(1 - \varphi_0 - \varphi_0\Delta)$ оказалась в интервале 0,15–0,25, а объемная доля связанной в агрегатах воды $(\varphi_0\Delta)$ — в интервале 0,12–0,15. В этих пределах по мере повышения степени наполнения суспензий твердой фазой значения Δ , $\varphi_0\Delta$ и $(1 - \varphi_0 - \varphi_0\Delta)$ прямолинейно уменьшаются, тогда как отношение $\varphi_0\Delta(1 - \varphi_0)^{-1}$ — незначительно увеличивается от 0,37 до 0,42 (рис. 6). Следовательно, примерно 40% свободной (не жестко связанной с объемом и поверхностью частиц) дисперсионной среды заключено (окклюдировано) в агрегатах, причем эта доля почти не увеличивается с ростом содержания в суспензиях дисперсной фазы. В прослойках между частицами и агрегатами сосредоточено примерно 60% дисперсионной среды суспензий. Эти данные дают вполне определенное представление о распределении жидкой фазы в суспензиях и о факторах, которые согласно уравнению (12) определяют их реологические свойства.

Предельно плотной упаковке частиц в суспензии $\varphi_{0,m}$ соответствует минимальное значение связанной в агрегатах дисперсионной среды Δ_m , которое можно определить из условия:

$$\varphi_{0,m} + \Delta_m\varphi_{0,m} = 1$$

$$\Delta_m = (1 - \varphi_{0,m})(\varphi_{0,m})^{-1} = \varepsilon(1 - \varepsilon)$$

где ε — пористость слоя. Дальнейшее уменьшение содержания в суспензии дисперсионной среды при неизменном гранулометрическом составе твердой фазы и пористости слоя превращает дисперсию в трехфазную систему. В уравнение (12), в отличие от многих других, согласно которым при $\varphi_0 = \varphi_{0,m}$ вязкость суспензий бесконечно велика, не входит параметр предельно плотной упаковки $\varphi_{0,m}$ и вязкость суспензий конечна для всех степеней наполнения твердой фазой: $0 < \varphi_0 < \varphi_{0,m}$. Вязкость конечна даже при таком малом содержании дисперсионной среды,

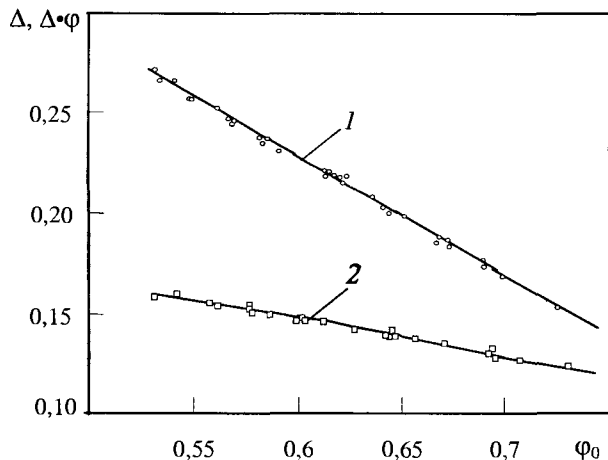


Рис. 6. Зависимость объема связанной в агрегатах дисперсионной среды $\varphi_0\Delta$ (1) и коэффициента ее удельного связывания Δ (2) от объемного содержания твердой фазы в суспензиях (φ_0).

Расчет по уравнению (12) согласно данным табл. 2

когда суспензия превращается в едва смоченный или даже сухой порошок. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными.

Согласно уравнению (12) вязкость исследованных суспензий при неизменности или закономерном изменении параметра Δ однозначно определяется объемным содержанием в них твердой фазы φ_0 . Экспериментальные данные по восьми водоугольным суспензиям (см. табл. 2) подтверждают корректность этого следствия (см. рис. 5). Однозначность зависимости $\mu/\mu_0 = f(\varphi_0)$ сопровождается столь же однозначной зависимостью $\Delta = f(\varphi_0)$, что свидетельствует о близком гранулометрическом составе изученных суспензий. К сожалению, мы не располагаем данными о других суспензиях, по которым корректность уравнения (12) можно было бы проверить численно. Однако неизвестны какие-либо экспериментальные исследования, которым оно противоречит на качественном уровне.

Если принять, как это следует из экспериментальных данных, что в интервале φ_0 от 0,57 до 0,75 (см. рис. 6) зависимости $\Delta = f(\varphi_0)$ и $\varphi_0\Delta = f(\varphi_0)$ определяются линейными соотношениями:

$$\Delta \approx 0,6(1 - \varphi_0), \quad \varphi_0\Delta \approx 0,4(1 - \varphi_0),$$

то для указанного интервала φ_0 уравнение (12) можно представить в однопараметрическом виде:

$$\mu/\mu_0 \approx 5\{1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + 0,6(1 - \varphi_0)]\varphi_0\}^{-1} \quad (13)$$

В отличие от реологических моделей, основанных на теории контактных взаимодействий, эффект бимодального гранулометрического состава в уравнении (12) может быть представлен в явном виде. Согласно изложенной здесь гипотезе уменьшение вязкости суспензии с ростом доли фракции мелких частиц при неизменном их суммарном содержании в суспензии (см. рис. 1) [4–6, 24] обусловлено замещением жидкости в агрегатах крупных частиц мелкими частицами. Такое вытеснение дисперсионной среды из агрегатов крупных частиц продолжается до максимального заполнения их мелкими частицами. Дальнейшее увеличение доли мелких частиц уже не приводит к вытеснению жидкости из агрегатов. Напротив, происходит образование агрегатов мелких частиц и окклюдирование в них дисперсионной среды, что сопровождается увеличением вязкости суспензии. Наиболее благоприятное соотношение размеров частиц и состава фракций такое, когда мелкие частицы наиболее плотно заполняют пространство между крупными. Эффекты понижения вязкости суспензий подбором дисперсности и соотношения фракции дисперсной фазы бимодального состава весьма разнообразны.

Наиболее экспериментально изученный вариант эффекта бимодального состава — зависимость вязкости суспензии от содержания тонкой (значительно более тонкой, чем крупная) фракции, когда дисперсность обеих фракций и их суммарное содержание в суспензии, как и другие ее параметры, неизменны (см. рис. 1). Для его интерпретации в рамках уравнения (12) и в согласии с экспериментальными данными положим, что средние размеры частиц второй (тонкой) фракции значительно меньше средних размеров частиц первой фракции: $S_2 \gg S_1$; $d_1 \gg d_2$. Процедуру размещения мелких частиц в поровом пространстве агрегатов крупных частиц обеспечивает процесс сме-

шивания фракций. Разумеется, в опытах невозможно достигнуть идеального заполнения крупных пор мелкими частицами.

Для упрощения выкладок в расчетах принято, что форма всех частиц твердой фазы сферическая. Данное приближение (как и некоторые другие) не искажают сущности интерпретации по уравнению (12) эффекта понижения вязкости суспензии бимодальным составом дисперсной фазы, но облегчают математические выкладки и лучше отражают существо явления.

Замена некоторой доли C частиц крупной фракции на тонкую того же объема приводит к уменьшению объема крупных частиц φ_0 на $C\varphi_0$. В процессе перемешивания часть тонкой фракции β размещается внутри оставшихся агрегатов крупных частиц, остальные $(1 - \beta)$ образуют агрегаты с такой же, как и у крупных, пористостью (частицы сферические). Размещение части тонкой фракции ($\beta C\varphi_0$) в оставшихся агрегатах крупной фракции сопровождается изъятием ее из состава тонкой фракции. В результате этого объем связанной в агрегатах дисперсионной среды уменьшится на одинаковую величину $\beta C\varphi_0\Delta$ в каждой фракции, как крупной, так и тонкой. Суммарный объем заключенной в агрегатах дисперсионной среды уменьшается на $2\beta C\varphi_0\Delta$. Поскольку объем твердой фазы φ_0 остается неизменным, объем дисперсионной среды в агрегатах составит $\varphi_0\Delta_x$, где Δ_x — удельный объем (пористость) агрегатов суспензии бимодального состава:

$$\varphi_0\Delta_x = (\varphi_0 - 2\beta C\varphi_0)\Delta, \quad \Delta_x = \Delta(1 - 2\beta C)$$

Очевидно, что суммарное содержание в агрегатах дисперсионной среды будет минимальным, когда все поры в агрегатах крупных частиц будут заполнены мелкими. Тогда весь объем дисперсионной среды в агрегатах суспензии равен ее объему в агрегатах мелких частиц (других агрегатов нет). Этому соответствует условие

$$(\varphi_0 - 2\beta C_0\varphi_0)\Delta = C_0\varphi_0\Delta$$

из которого следует:

$$C_0 = (1 + 2\beta)^{-1}; \quad \Delta_0 = \Delta(1 - 2\beta C_0) = \Delta(1 + 2\beta)^{-1}$$

Дальнейшая замена крупных частиц мелкими ($C > C_0$) приводит уже к увеличению объема связанной в агрегатах дисперсионной среды, причем это увеличение происходит только за счет увеличения доли тонкой фракции: $\Delta_x = C\Delta$. Следовательно, в соответствии с принятыми допущениями имеем

$$\begin{aligned} \Delta_x &= \Delta(1 - 2\beta C) \text{ при } C \leq C_0 \\ \Delta_x &= \Delta C \text{ при } C \geq C_0 \\ \Delta_0 &= \Delta(1 + 2\beta)^{-1} = \Delta C_0; \quad \beta = 0,5(C_0^{-1} - 1) \end{aligned} \quad (14)$$

В соотношениях (14) выполнены граничные условия: при $C = 0$ и $C = 1$ $\Delta_x = \Delta$. Вязкость суспензии из полностью крупных и таких же, но мелких частиц, в принятых приближениях должна быть одинаковой.

Если бы всю тонкую фракцию разместить в агрегатах крупной ($\beta = 1$), то оптимальное ее содержание составило бы треть всего первоначального объема дисперсной фазы, а оптимальный объем дисперсионной среды в агрегатах в такой бимодальной суспензии

составил бы треть такового в монодисперсной. Фактически: $\beta < 1$ — оптимальное содержание тонкой фракции больше трети твердой фазы, оптимальное содержание связанной в агрегатах дисперсионной среды также больше ее оптимального значения.

Согласно экспериментальным данным (см. рис. 1), вязкость бимодальной суспензии, как и объем связанной в агрегатах дисперсионной среды, минимальны при C_0 близком 0,45. Тогда и отношение $\Delta_0\Delta^{-1} = C_0$ должно быть равным 0,45. Соответствующее этому значению $\beta = 0,5(C_0^{-1} - 1) = 0,6$. Это означает, что больше половины тонких частиц при смешивании размещается в агрегатах крупных.

Вычисленная по экспериментальным данным рис. 1 величина $\Delta_0\Delta^{-1} \approx 0,7-0,8$. Расхождение с вычисленным по формуле (14) значением 0,45 обусловлено принятыми в расчетах допущениями: фактически частицы не монодисперсные и форма их далека от сферической. Из вариационного анализа рассматриваемого опыта следует, что основной вклад в расхождение вычисленного и измеренного отношений $\Delta_0\Delta^{-1}$ вносят высокодисперсные частицы тонкой (менее 60 мкм) фракции. Такие частицы образуют агрегаты более рыхлые, а следовательно, более емкие, чем частицы основной фракции (125–250 мкм) и в них удерживается больше дисперсионной среды, чем в агрегатах крупных частиц. В расчетах не учтено также различие в сорбционной емкости мелких и крупных частиц, которая увеличивается с ростом содержания тонкой фракции пропорционально удельной поверхности смеси порошков:

$$S(X) = S_1(1 - C\varphi_0^{-1}) + S_2C\varphi_0^{-1}; \quad S_2 > S_1.$$

Этот фактор также вносит вклад в увеличение отношения $\Delta_0\Delta^{-1}$, в частности в результате увеличения объемного содержания твердой фазы с ростом доли тонкой фракции. Если бы в опыте можно было бы уменьшить величину Δ_0 до расчетного значения, то минимальная вязкость суспензии в точке $C_0 = 0,45$ составила бы $\mu/\mu_0 \approx 80$ вместо измеренного значения $\mu/\mu_0 \approx 200$.

С повышением содержания тонкой фракции при неизменном суммарном содержании обеих фракций объем связанной в агрегатах частиц дисперсионной среды и обусловленная этим вязкость растут быстрее, чем по соотношению (14). При $C = 1$ вязкость больше, чем при $C = 0$. Очевидно, эффект бимодального гранулометрического состава проявляется тем резче, чем выше наполнение суспензий твердой фазой.

При $C = C_0$ поры агрегатов максимально заполнены мелкими частицами, значение функции $\Delta_x(C)$ минимальное, число межчастичных контактов и, следовательно, прочность агрегативной структуры частиц суспензии максимальны. Согласно теориям, основанным на представлениях о решающей роли контактных взаимодействий в реологии высококонцентрированных суспензий, в этом случае следовало ожидать максимальной их вязкости. Фактически же наблюдается обратный эффект. Напротив, в рамках логики уравнения (12) эффект бимодального состава находит вполне адекватную количественную трактовку, которая согласуется с экспериментальными данными.

Соответствие теории свойствам суспензий

Обсуждаемые логические представления, как и полученное на их основе уравнение (12), адекватно отражают все известные традиционно исследуемые особенности реологии суспензий, такие как пластичность, псевдопластичность, дилатантность, эффекты механосорбционного модифицирования реологических свойств, изменения вязкости с введением ПАВ. Все эти особенности реологических свойств суспензий так или иначе обусловлены вариациями величин φ_0 и Δ уравнения (12). Объем связанной с частицами дисперсионной среды (вместе с ним и объем дисперсной фазы) определяется особенностями межфазового физико-химического взаимодействия, на которые в очень значительной мере и совсем неоднозначно влияет введение в суспензию ПАВ, температура и длительность контакта фаз. Прочность и структура агрегатов зависят от физико-химических свойств образующих их частиц, особенностей межчастичных взаимодействий в дисперсионной среде и внешних силовых полей. Структура агрегатов в свою очередь определяет объем заключенной в ней дисперсионной среды. Следовательно, на качественном уровне разработанная теория адекватно отражает результаты выполненных ранее экспериментальных исследований.

Если прочные агрегатные структуры пронизывают весь объем суспензии, в свободном состоянии остается предельно малая доля жидкости и малые сдвиговые воздействия неспособны существенно их разрушить, тогда вязкость предельно велика. Когда же сдвиговые напряжения становятся достаточно большими, начинается и происходит разрушение элементов первоначального структурного каркаса. При превышении некоторого порогового напряжения сдвига прослойки свободной жидкости увеличиваются пропорционально росту сдвиговых напряжений; заключенная в агрегатах дисперсионная среда переходит в свободное состояние и в результате вязкость суспензии уменьшается. Такие суспензии принято называть *бингамовскими жидкостями*. Суспензии с непрочными агрегатами, которые начинают разрушаться уже при малых силовых воздействиях, представляют собой *вязкопластичные жидкости*. В таких суспензиях образование и разрушение агрегатов является равновесным с соответствующим уровнем силовых воздействий — напряжением сдвига, в частности, и необходимо некоторое время для их разрушения или образования до равновесного уровня. Этим обусловлены тиксотропность и релаксация суспензий.

Если же суспензия представлена плотными, но непрочными агрегатами, доля жидкости в свободном состоянии относительно большая, вязкость такой суспензии при малых напряжениях сдвига минимальна. Малое контактное взаимодействие между частицами — условие образования непрочных агрегатов высокой плотности. Суспензии с такими агрегатами можно получить специальным подбором ПАВ, обеспечивающих хорошую лиофильность частиц. По мере увеличения скорости сдвига плотные агрегаты разрушаются и образуют равновесные данному уровню механических воздействий агрегаты, менее плотные, но захватывающие больше жидкости. Вязкость такой суспензии по мере увеличения скорости сдвига увеличивается до равновесного значения. Такие суспензии приня-

то называть *дилатантными*. Дилатантные водоугольные суспензии получены, в частности, посредством механоактивированной сорбции ряда ПАВ [22]. Дилатантные суспензии перспективны для промышленного транспортирования по трубам.

Механоактивированная сорбция ПАВ на сухом угле, предшествующая его смешиванию с водой — образованию суспензии, особенно активно препятствует дисперсионному связыванию частиц в поверхностном слое и тем самым существенно влияет на реологию суспензий. Изучены специфические особенности набора ПАВ по способности экранировать связывание воды. Менее всего связывают воду частицы, поверхность которых покрыты ПАВ типа диспергаторов. Механоактивированная сорбция таких ПАВ порошками сухого угля значительно уменьшает дисперсионное связывание воды и тем самым не только понижает вязкость суспензий, но и практически предотвращает их загустевание (увеличение вязкости) при хранении. Частицы угля, измельченного без ПАВ до той же дисперсности и с теми же ПАВ, но введенными в смеситель (в котором приготавливают суспензию), связывают значительно больше воды, чем такие же по дисперсности угольные частицы с ПАВ, сорбированными в процессе механохимической их обработки. Прочность связи молекул воды с поверхностью частиц в результате механоактивированной сорбции значительно меньше, чем в результате обычной сорбции ПАВ из водного раствора, причем и для предварительно механически активированных частиц.

Обычно суспензии являются вязкопластичными. По мере увеличения скорости сдвига вязкость таких суспензий уменьшается, суспензии становятся подобными *ньютоновским жидкостям*. В уравнении (12) этому соответствует уменьшение величины Δ до постоянного значения при неизменности других входящих в уравнение (12) параметров. Обусловлено такое состояние дисперсной системы разрушением агрегатов либо до первичных частиц (при больших скоростях сдвига), либо до равновесного состояния. Задача о равновесном состоянии агрегатов частиц в лиофильной жидкости и условия их самопроизвольного диспергирования рассмотрены в [25, 26].

Вибрационные и другие механические воздействия могут способствовать разрушению или уплотнению агрегатов и тем самым согласно уравнению (12) изменить вязкость суспензии. Уплотнение агрегатов приводит к уменьшению вязкости вследствие увеличения доли жидкой фазы в свободном состоянии.

Действие ПАВ на вязкость суспензий в уравнении (12) отражено изменением параметров Δ и φ_0 . Поверхностно-активные вещества, в зависимости от их химического состава и содержания в суспензии, вызывают уменьшение (или увеличение) агрегируемости и сорбционной способности твердой фазы. Характерны экстремальные зависимости вязкости суспензий от содержания ПАВ. Такие зависимости особенно резко проявляются для бинарных ПАВ, когда ничтожно малые добавки второго компонента изменяют ее вязкость в несколько раз.

В уравнении (12) зависимость реологических свойств суспензий от физико-химических свойств составляющих их компонентов и факторов внешних воздействий также отражена как следствие образова-

ния и разрушения дисперсных структур, определяющих увеличение или уменьшение объема свободной дисперсионной среды

Из предложенной здесь модели реологии суспензий следует также ряд особенностей движения концентрированных суспензий в трубах. В градиентном (по скорости) потоке частицы вращаются. В таком потоке две силы (Бернулли и Магнуса) смешивают частицы в направлении его большей скорости. В трубе это приводит к сгущению суспензии в осевой области. В трубопроводах малой протяженности это явление является дополнительным фактором стабильности потока, а в трубопроводах большой протяженности приводит к существенному понижению скорости осевого потока по мере удаления от насосного агрегата. Плотные сгущенные осевые участки суспензии обрушиваются на дно трубы и ее закупоривают. Явление это было изучено в лабораторных исследованиях. В процессе опытно-промышленной эксплуатации трубопровода Белово-Новосибирск оно приводило к многократным его закупоркам.

Критичность зависимости вязкости суспензий от агрегирования частиц и вариаций малых значений толщины несущих свободных прослоек дисперсионной среды по уравнению (12) является, по-видимому, причиной внезапного и непредсказуемого возникновения тромбов в кровеносных сосудах и непроходимости кишечника у человека и животных. Этим же обусловлены особенности реологии бетонных растворов и их пластификации.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Яминский В В, Пчелин В А, Амелина Е А, Шукин Е Д Коагуляционные контакты в дисперсных системах М Наука, 1982, 311 с
- 2 Урьев Н Б Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов М Химия, 1988, 255 с
- 3 Урьев Н Б Коллоид ж, 1998, т 606, № 5, с 662—683
- 4 Редькина Н И, Ходаков Г С В сб Технология приготовления и физико-химические свойства водоугольной суспензии М НПО «Гидротрубопровод», 1991, с 15—24
- 5 Редькина Н И, Ходаков Г С Там же, с 25—37
- 6 Редькина Н И, Ходаков Г С Там же, с 62—75
- 7 Shi Zhumin, Yang Qiaowen, Qiao Gaolin Proc of 13-th Int Conf on Coal and Water Slurry Technology USA, 1988, p 603—612
- 8 Chen T, Cal M Jiang L Proc of 6-th Int Symp on Coal Slurry Combustion USA, 1984, p 521—537
- 9 Botsaris J D, Astill K N Ibid, 1984, p 304—321
- 10 Shapour Vossoughi, Omar S Al-Husani Proc of 19-th Int Techn Conf on Coal Utilization & Fuel Systems USA, 1994, p 115—122
- 11 Frankel N A, Acrivos A Chem Eng Sci, 1967, v 22, p 847—853
- 12 Jraham A L Appl Sci Res, 1981, v 37, p 275—286
- 13 Leurs J Proc 8 Congress on Rheology, 1980, v 1, p 149—168
- 14 Russel W B Powder Techn, 1987, v 51, № 1, p 15—25
- 15 Patel P D, Russel W B Colloids and Surf, 1988, v 31, p 355—383
- 16 Кондратьев А С Сб Транспортирование водо-угольных суспензий М Недра, 1988, 212 с
- 17 Laskowski J S Coal flotation and fine coal utilisation Amsterdam Elsevier, 2001, 352 p
- 18 Рейнер М Десять лекций по теории реологии М ОГИЗ Гостехиздат, 1947, 135 с
- 19 Волюцкий С С Курс коллоидной химии М Химия, 1976, 512 с
- 20 Яхнин Е Д Коллоид ж, 1998, т 606, № 5, с 717—720
- 21 ФЭС, 1965, т 4, с 202
- 22 Фортье А Механика суспензий Пер с французского М Мир, 1971, 264 с
- 23 Потанин А А Теория полной реологической кривой высококонцентрированных суспензий Труды НПО «Гидротрубопровод» М 1989, с 44—61
- 24 Редькина Н И, Ходаков Г С Теор основы хим технол, 2003, т 37, № 3, с 1—6
- 25 Ходаков Г С Физика измельчения М Наука, 1972, 307 с
- 26 Ходаков Г С, Эдельман Л И Коллоид ж, 1969, т 31, № 6, с 771—774