мінералогічний журнал Mineralogical Journal (Ukraine)

удк 550.41 В.М. Кадошников, Ю.Л. Забулонов, Ю.В. Литвиненко, А.С. Макаров, Д.П. Савицкий

СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ПЕРЕМЕННЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Рассмотрено влияние переменного электромагнитного поля на реологические свойства водных суспензий, приготовленных из глин Черкасского месторождения. Показано, что активация бентонитовых и палыгорскитовых глин переменным электромагнитным полем с частотой 5,2 кГц существенно увеличивает структурную вязкость растворов. Свойства глинистых суспензий определены природой глинистого минерала и длительностью электромагнитной обработки. Обработка электромагнитным полем монтмориллонитовой и палыгорскитовой глин в течение 1—10 мин увеличивает структурную вязкость в 2—10 раз, что связано с диспергацией глинистых агрегатов до более мелких частиц в коагуляционной системе. Обработка полиминеральной глины, представляющей собой генетическую смесь палыгорскита и монтмориллонита, вызывает уменьшение структурной вязкости, что связано с изменением самоорганизованных пространственных структур и разрушением межфазных гидратных слоев между их элементами.

E-mail: tigrenok81@bigmir.net

Вступление. Практическое применение глинистых минералов обусловлено их специфическими свойствами, определенными строением кристаллической решетки и размером частиц этих минералов. Величина частиц, как правило, не превышает 1 мкм. Наиболее часто при проведении различных экологических мероприятий, направленных на уменьшение антропогенной нагрузки на окружающую среду, используют глины, сложенные преимущественно монтмориллонитом [4, 6].

Строение кристаллитов глин с набухающей кристаллической решеткой (монтмориллонит, сапонит и др.) в настоящее время достаточно хорошо изучено [1]. Важнейшее их свойство — способность к образованию устойчивых в воде коагуляционных систем — обусловлено наличием на их поверхности гидратной оболочки, а также электрического заряда и соответствующего двойного электрического слоя [9, 10]. Кинетическая устойчивость глинистых частиц

в водной среде определяется величиной электрокинетического потенциала и подчиняется тем же закономерностям, что и гидрофобные коллоиды [12]. Учитывая это, некоторые исследователи предпринимали попытки управлять свойствами глинистых суспензий, воздействуя на них не только химическими, но и физическими способами, например электромагнитным полем (ЭМП) [2, 13, 14]. Меняюшееся во времени ЭМП может заставить наночастицы образовывать структурированные агрегаты, а также служить связующим звеном в морфологическом разнообразии блоков, которое контролируется коллоидным поверхностным зарядом. В отсутствие ЭМП, изменяющегося во времени, в отдельных случаях может наблюдаться бесформенная самоорганизация наночастиц, в то время как под действием переменного ЭМП образуются разнообразные пространственные структуры [15]. Меняя напряженность такого поля можно менять тип структуры вплоть до полной дезориентации наночастиц. Формирование кластеров имеет решающее значение для микромасштабной агрегации, которая зависит от маг-

[©] В.М. Кадошников, Ю.Л. Забулонов, Ю.В. Литвиненко, А.С. Макаров,

Д.П. Савицкий, 2010



Рис. 1. Лабораторная установка: 1 — рабочая ячейка, 2 — индуктивная катушка, 3 — микропроцессорный задающий блок

Fig. 1. Laboratory-scale plant: 1 - working cell, 2 - inductive coil, 3 - microprocessor driver unit

нитных дипольных и электростатических воздействий. Внешнее наложенное ЭМП деформирует двойной электрический слой и ослабляет коллоидную стабильность, что ведет к бесформенной агрегации малых частиц. Зависимость комплексной магнитной восприимчивости от частоты дает представление о скорости вращательной диффузии частиц и наличии (отсутствии) магнитных наночастиц. Зная скорость вращательной диффузии можно рассчитать гидродинамический радиус частиц. Взаимодействие частиц друг с другом или с другими адсорбентами, скорее всего, снизит скорость вращательной диффузии [16].

Важнейшее свойство глинистых частиц высокая гидрофильность, обусловливающая сложную систему гидратных слоев, окружаюших эти частицы [11]. По мнению [14], влияние магнитного поля на глинистые суспензии смектитов с набухающей кристаллической решеткой преимущественно обусловлено тем, что действие поля вызывает в суспензиях частичное диспергирование агрегатов, при этом общее количество воды, ушедшее на построение гидратных оболочек, увеличивается и образуется прочная, высокоэластичная коагуляционная структура. При воздействии магнитного поля на водные суспензии слоистых минералов с ненабухающей кристаллической решеткой (гидрослюда) в начальный период обработки наблюдается ухудшение их структурно-механических свойств [14]. Мы полагаем, что эти исследователи несколько преувеличивают роль гидратных слоев в глинистых суспензиях и в то же время уделяют недостаточное внимание влиянию электрокинетического потенциала на реологические свойства коагуляционных структур.

Объект исследования. Глинистые минералы Черкасского месторождения, служащие объектом нашего исследования, широко применимы в промышленности, в частности для приготовления буровых растворов.

Однако для управления свойствами образуемых этими минералами глинистых суспензий экономически целесообразно использовать комплекс методов с применением ЭМП. В то же время не существует единого мнения о процессах влияния переменного ЭМП на такого рода суспензии.

Целью нашей работы, исходя из сказанного выше, было исследование влияния импульсного переменного ЭМП на реологические свойства водных суспензий глин Черкасского месторождения.

Для исследования использованы три образца глины из Черкасского месторождения: бентонитовая, палыгорскитовая и полиминеральная (четвертый слой). Подробный минеральный состав этих глин описан в работах [3, 8]. Бентонитовая глина (второй слой) представлена главным образом монтмориллонитом, количество которого в образце составляет не менее 90 %. Палыгорскитовая глина (третий слой) в качестве основного глинистого минерала содержит палыгорскит (до 97 %), размер кристаллитов составляет 0,2-1 мкм. Минеральный состав глин установлен в результате проведения фазового анализа. Образцы четвертого слоя представлены полиминеральной глиной, состоящей из монтмориллонитовых и палыгорскитовых кристаллитов в соотношении 1:1. Кристаллиты образуют специфическую структуру, а размер их в два-четыре раза меньше, чем в практически мономинеральных глинах второго и третьего слоев.

Методика и результаты исследования. Для изучения влияния ЭМП на глинистые суспензии в отделе ядерно-физических исследований Института геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины под руководством д-ра техн. наук Ю.Л. Забулонова была разработана и создана специальная лабораторная установ-



Рис. 2. Зависимость структурной вязкости бентонитовой суспензии от напряжения сдвига (образец, не облученный ЭМП)

Fig. 2. Dependence of the structural viscosity of bentonite suspension on the shear stress (standard, not exposed to the rays of electromagnetic field (EMF))

ка (рис. 1). Активная часть установки содержит рабочую ячейку, представляющую собой прямоугольный контейнер, куда помещается кювета с обрабатываемым веществом. Вокруг нее располагаются индукционные катушки. Рабочая ячейка снабжена коаксиальным разъемом для подключения микропроцессорного блока. При проведении эксперимента после включения микропроцессорного блока на катушки подается переменный ток, в результате чего в рабочей зоне ячейки генерируется пульсирующее электромагнитное поле с частотой 5,2 кГц.

После воздействия на глинистые суспензии в течение заданного времени контейнер извлекают из рабочей зоны ячейки, омагниченную суспензию подвергают необходимым дальнейшим исследованиям.

Реологические свойства глинистых суспензий нами изучены с помощью ротационного вискозиметра "Реотест-2" (ФРГ) в лаборатории отдела радиохимии и экологии Института коллоидной химии и химии воды им А.В. Думанского НАН Украины. Установлена зависимость структурной вязкости от приложенной нагрузки. Структурная вязкость (η) определена в соответствии с требованиями инструкции указанного прибора:

$$\eta = \frac{\tau}{D_r},$$

где τ — напряжение сдвига, Па; D_r — скорость вращения цилиндра, с⁻¹.

Для исследования из отобранных образцов глины приготовили суспензии с отношением твердой и жидкой фаз (Т : Ж) 1 : 1,25. Для этого навески глины диспергировали при комнатной температуре и атмосферном давлении

Таблица 1. Влияние импульсного ЭМП на реологические свойства глинистых суспензий (Черкасское месторождение)

Table 1.	Effect of	pulsed	electromagne	ic field	l on th	e rheolo	gical pr	operties	of clay	suspen	sions (of C	herkassv	dep	osit)
						,						(,

Образец	Исходная ненару	шенная суспензия	Суспензия в крит	гической области	Частично разрушенная суспензия			
Образец	τ, Па	η, Па∙с	τ, Па	η, Па∙с	τ, Па	η, Па∙с		
Бентонит								
1	8	8	20-17,6	2,3-0,7	18	0,5		
2	8	77	21,8-18,5	1,4—0,7	18	1		
3	8	66	28-24,5	1,7—0,9	18	2		
4	8	129	31-27,5	1,9—1	18	3		
5	8	257	39,4-34,6	2,4-1,3	18	4		
Палыгорскитовая глина								
1	3	8,4	12,3-11,1	1,4—0,4	11	0,4		
2	3	11,6	16,6—13,6	3,1-1,5	11	3,2		
3	3	10,8	16,6-12,7	3,1-1,4	11	2		
4	3	21,4	19,8-12,3	3,8-1,4	11	1,6		
Полиминеральная глина								
1	8	24	9,1-7,5	9,1-2,5	7,6	2,5		
2	8	<0,1	6,7—5,9	6,7—3,3	7,6	1,1		
3	8	<0,1	7,3-5,7	7,3–1,9	7,6	0,6		
4	8	13	9,5-6,3	9,5—2,3	7,6	5		

П р и м е ч а н и е. Образцы глины: 1 — необработанный, 2 – 5 — активированные ЭМП (2 — в течение 1 мин, 3 - 5 мин, 4 – 10 мин, 5 – 15 мин).



Рис. 3. Влияние импульсного переменного ЭМП на вязкость исходной ненарушенной суспензии бентонита (*a*) и частично разрушенной (*б*). Образец: 1 -не облученный ЭМП, 2 - 5 -облученные ЭМП (2 -1 мин; 3 - 5; 4 - 10; 5 - 15 мин)

Fig. 3. Effect of the pulsed alternating EMF on the viscosity of the original undisturbed bentonite suspension (*a*) and partially fractured (δ). *Sample:* 1 – not exposed to the rays EMF, 2 – 5 – exposed to the rays EMF (2 – 1 min, 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15 min)

в расчетном количестве воды в течение 2 ч до образования однородной массы. Полученные суспензии структурировались в течение 24 ч, после чего были использованы в наших экспериментах.

Для изучения влияния ЭМП на реологические свойства глинистых суспензий проба объемом 50 мл подвергалась воздействию поля в течение 1, 5, 10 и 15 мин. Непосредственно после облучения измеряли зависимость структурной вязкости от приложенной нагрузки.

Результаты изучения реологических свойств бентонитовой суспензии приведены на рис. 2, из которого видно, что влияние нагрузки на структурную вязкость глинистой суспензии характеризует кривая, которая условно может быть разделена на три участка. При нагрузке до 20 Па вязкость суспензии, как и следовало ожидать [14], монотонно уменьшается, достигая значения 2 Па·с, что мы связываем с мед-



Рис. 4. Влияние импульсного переменного ЭМП на вязкость исходной ненарушенной суспензии палы-горскита (*a*) и частично разрушенной (*б*). Усл. обозначения см. на рис. 3

Fig. 4. Effect of the pulsed alternating EMF on the viscosity of the original undisturbed palygorskite suspension (*a*) and partially fractured one (δ). Legends see on Fig. 3

ленной переориентацией структурных элементов. При дальнейшем увеличении нагрузки вязкость суспензии резко уменьшается (от 2 до 0,6 Па·с), что можно объяснить активным разрушением коагуляционной структуры и образованием суспензии, близкой по свойствам к растворам полимеров с низким молекулярным весом. Напряжение сдвига, при котором наблюдаются значительные изменения в коагуляционной структуре и, соответственно, резкое изменение вязкости, по нашему мнению, можно назвать критическим т_{кр} (табл. 1). Эта величина отражает устойчивость водной дисперсии к внешним нагрузкам. При нагрузке свыше τ_{kp} характер зависимости η от τ водной дисперсии бентонита подобен таковому для растворов полимеров с низким молекулярным весом. Такая зависимость характерна для всех исследуемых глин.

Зависимость вязкости от напряжения сдвига для исходной неразрушенной суспензии глинистого минерала и влияние на эту зависимость импульсного переменного электромагнитного поля приведены на рис. 3, *a*, 4, *a* и 5, *a*.

Аналогичная зависимость для частично разрушенных глинистых суспензий приведена на рис. 3, *б*, 4, *б* и 5, *б*.

Ранее нами было показано [3], что вязкость коагуляционных глинистых систем обеспечивает тончайшая термодинамически устойчивая прослойка жидкости, состоящая из немногих слоев молекул, образующаяся на границе раздела фаз минерал — дисперсионная среда. Она достаточно тонка, чтобы не полностью препятствовать силам сцепления между частицами, но при этом достаточно прочно адсорбшионно связана с поверхностью частиц. чтобы не выдавливаться далее силами сцепления между ними. Утолщение этой оболочки приводит к предотвращению коагуляции, разжижению структуры и понижению ее прочности. Прочность структуры и, соответственно, структурная вязкость зависят от приложенной нагрузки.

Согласно [7], взвешенные в водной среде глинистые частицы взаимодействуют благодаря ванн-дер-ваальсовским силам по наиболее лиофобным участкам поверхности, т. е. практически не гидратированным и. соответственно, не защищенным сольватными оболочками. Мы полагаем, что в процессе образования коагуляционных структур важнейшее значение имеют лиофильные центры, количество которых в глинах значительно выше, чем лиофобных [11]. Лиофильные центры преимущественно располагаются по периферии глинистых кристаллитов и обеспечиваются в основном сило- и алюминольными центрами, а также, частично, обменными катионами, локализованными на периферии кристаллитов.

Экспериментально установлено, что воздействие ЭМП на бентонитовые и палыгорскитовые суспензии сопровождается увеличением структурной вязкости, зависящей от длительности электромагнитной обработки (рис. 3, a, б, 4, а, б). Однако увеличение вязкости зависит и от природы глинистого минерала. Например, облучение бентонитовой суспензии в течение 10 мин увеличивает структурную вязкость с 8 до 129, а палыгорскитовой — с 8,4 до 21,4 Па·с. Эта зависимость наиболее ощутима для неразрушенных суспензий, но также справедлива и для частично разрушенных. При напряжении сдвига 45 Па вязкость суспензий асимптотически приближается к величине 0,1 Па с, при этом электромагнитная обработка не оказывает ощутимого влияния



Рис. 5. Влияние импульсного переменного ЭМП на вязкость исходной ненарушенной суспензии глины четвертого слоя (*a*) и частично разрушенной (δ). Усл. обозначения см. на рис. 3

Fig. 5. Effect of pulsed alternating EMF on the viscosity of the original undisturbed suspension of the fourth layer clay (*a*) and partially fractured one (δ). Legends see on Fig. 3

на строение бентонитовой суспензии. Подобный характер зависимости справедлив также для суспензий из глины четвертого слоя и палыгорскитовой глины. Однако для них полное разрушение коагуляционной структуры, при которой вязкость практически не зависит от приложенной нагрузки, наблюдается при τ 10—20 Па, т. е. меньше, чем для бентонитовой суспензии.

При значении напряжения сдвига более $\tau_{\rm kp}$ для облученных и необлученных образцов наблюдается резкое уменьшение вязкости (табл. 1). Обработка водных суспензий импульсным модулированным ЭМП приводит к увеличению значения т_{кп}. При этом суспензии на основе монтмориллонита образуют более стойкие структуры. Например, для области, в которой наблюдается резкое уменьшение вязкости глинистой суспензии, облученной ЭМП в течение 10 мин, значение структурной вязкости уменьшается для суспензии бентонита с 1,9 до 1 Па·с при напряжении сдвига 31-27,5 Па, а для палыгорскитовой суспензии с 3,8 до 1,4 Па с при напряжении сдвига 19,8—12,3 Па. Анализ полученных результатов дает нам основания полагать, что водные сус-

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2010. 32, № 4



Рис. 6. Дифференциальная кривая распределения частиц по их числу для исходного бентонита (*a*) и диспергированного (*б*)

Fig. 6. Differential curve of particle number distribution for initial (*a*) and dispersed (δ) bentonite

пензии палыгорскита образуют значительно менее прочные коагуляционные структуры, нежели суспензии монтмориллонита.

Характер зависимости вязкости от напряжения для исходной бентонитовой суспензии и суспензии, подвергнутой воздействию ЭМП, существенно различен. Например, изменение напряжения сдвига на 10 Па для исходной бентонитовой суспензии приводит к уменьшению вязкости с 7,5 до 2 Па · с. Обработка этой же суспензии ЭМП в течение 10 мин дает воз-

Таблица 2. Дисперсный состав природной и активированной ультразвуком бентонитовой глины (Черкасское месторождение)

Table 2. Dispersion content of natural and ultrasoundactivated bentonite clay of Cherkassy deposit

Размер фракции,	Содержание бентонита, %					
ММ	Исходный	Диспергированный				
0,5—0,1	10	0				
0,1-0,01	65	0				
0,01-0,001	25	9				
<0,001	0	91				

П р и м е ч а н и е. Образец диспергирован ультразвуком в течение 30 мин при частоте 37 кГц (ультразвуковая ванна *Elmasonic S*).

можность получения суспензий с более высокой вязкостью, однако значительно менее устойчивых к приложенной нагрузке. Из рис. 3, а видно, что для образца, подвергнутого воздействию ЭМП в течение 10 мин, вязкость суспензии уменьшается с 21 до 5 Па с при незначительном изменении величины напряжения сдвига — с 22,5 до 24 Па. Электромагнитная обработка бентонита дает возможность получить структурированные коагуляты, обладающие высокой чувствительностью к механическим нагрузкам. Подобный характер проявляют суспензии, приготовленные из палыгорскитовых глин, однако влияние ЭМП на этот вид суспензий значительно менее выражено, нежели у монтмориллонитсодержащих аналогов.

Значительное увеличение вязкости исходной бентонитовой суспензии при воздействии на нее электромагнитных колебаний, как и при воздействии магнитных полей, в течение нескольких минут мы связываем с частичной диспергацией агрегатов глины до более мелких частиц и, соответственно, увеличением числа межфазных контактов. Аналогичное влияние на глинистые суспензии оказывает ультразвуковая обработка водных суспензий глин. Дисперсный анализ гранулометрического со-

става бентонитовой суспензии, выполненный с помощью лазерного седиментографа *Master-sizer* 2000 (*Malvern*, *UK*), приведен в табл. 2.

Из полученных данных видно, что под действием ультразвуковой обработки агрегаты (частицы) бентонитовой глины диспергируются до более мелких. Данные об их распределении приведены на рис. 6.

В работе [14] указано, что ухудшение реологических свойств суспензий бентонита, подвергнутых продолжительному действию магнитного поля, связано с увеличением толщины межфазных гидратных слоев и с частичным разрушением коагуляционной структуры. Однако мы не наблюдали разрушение и уменьшение вязкости суспензии при длительном воздействии ЭМП. Тем не менее устойчивость коагуляционной структуры к механическим воздействиям после воздействия на них ЭМП становится значительно меньшей. Это явление, вероятно, связано с тем, что при диспергации бентонита под воздействием ЭМП с увеличением числа структурных элементов коагуляционной системы одновременно увеличивается толщина межфазного гидратного слоя, что, естественно, проявляется в уменьшении структурной вязкости.

Частицы палыгорскита и бентонита имеют разную морфологию. Поэтому, при прочих равных условиях, водные суспензии палыгорскитовых глин имеют меньшую структурную вязкость, чем бентонитовые. Характерное для палыгорскита размещение лиофобных участков только на концах и ребрах вытянутых палочкообразных частиц и сцепление по таким центрам коагуляции приводят к образованию сплошного, весьма рыхлого каркаса — пространственной сетки, которая и представляет собой коагуляционную структуру. Прочность ее по отношению к механическим воздействиям будет значительно ниже, нежели у бентонитовой суспензии.

Экспериментально показано [16], что переменное ЭМП может способствовать процессам самоорганизации микрочастиц и образованию пространственных структур. Внешнее наложенное ЭМП деформирует двойной электрический слой и ослабляет коллоидную стабильность, что ведет к бесформенной агрегации малых частиц. Изменяя напряженность такого поля можно менять тип структуры вплоть до полной дезориентации микрочастиц. Формирование кластеров имеет решаю-



Рис. 7. Кривые релаксации исходных (ненарушенных) и активированных с помощью ЭМП глинистых суспензий бентонита. Усл. обозначения см. на рис. 3 *Fig.* 7. Relaxation curves of the initial (undisturbed) and

Fig. 7. Relaxation curves of the initial (undisturbed) and EMF activated bentonite clay suspensions. Legends see on Fig. 3



Рис. 8. Кривые релаксации исходных (ненарушенных) и активированных с помощью ЭМП глинистых суспензий палыгорскита. Усл. обозначения см. на рис. 3 *Fig. 8.* Relaxation curves of the initial (undisturbed) and EMF activated palygorskite clay suspensions. Legends see on Fig. 3

щее значение для микромасштабной агрегации, вызванной магнитными дипольными воздействиями и зависящей также от электростатических взаимодействий. В настоящее время в литературе встречаются лишь единичные упоминания о возможности образования структуры микрокластеров под влиянием переменного ЭМП [15].

Это подтверждается и фактом образования нестабильных во времени коагуляционных структур с повышенной структурной вязкостью.

На рис. 7 и 8 показаны кривые релаксации исходных (неразрушенных) и активированных с помощью ЭМП глинистых суспензий бентонита и палыгорскита. Из приведенных данных видно, что обработка водных глинистых суспензий ЭМП приводит к образованию нестабильных во времени структур, вязкость которых асимптотически стремится к исходному значению. Характер и время релаксации зависят от условий активации.

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2010. 32, № 4



Рис. 9. Кривые релаксации исходных (ненарушенных) и активированных с помощью ЭМП глинистых суспензий глины четвертого слоя. Усл. обозначения см. на рис. 3

Fig. 9. Relaxation curves of the initial (undisturbed) and EMF activated clay suspensions of the fourth layer clay. Legends see on Fig. 3

Вязкость коагуляционных структур бентонитовой и палыгорскитовой глины, в отличие от активированных суспензий глины четвертого слоя, с течением времени увеличивается, что объясняется структурированием коагуляционных систем.

Эксперименты показали, что особенностью водных суспензий, полученных из глины четвертого слоя (природная смесь кристаллитов монтмориллонита и палыгорскита в соотношении 1:1, но имеющих размер частиц до 0,05 мкм), является способность образовывать высоковязкие суспензии. Формирование аномально высоковязких (по сравнению с бентонитом и палыгорскитом) суспензий глинами четвертого слоя следует объяснить в основном значительно меньшим размером их глинистых кристаллитов. Количество контактов в единице объема суспензии глины четвертого слоя значительно больше, нежели в суспензиях, образованных монтмориллонитом или палыгорскитом. Суспензии такого рода легко разрушаются при механических воздействиях. Учитывая, что вязкость суспензии, образованной глиной четвертого слоя, резко уменьшается при незначительном изменении механических нагрузок, мы полагаем, что кристаллиты монтмориллонита и палыгорскита или их агрегаты отделены друг от друга гидратными слоями, толщина которых значительно больше, чем в глинистых суспензиях бентонитовых и палыгорскитовых глин. Электромагнитная обработка водной суспензии глины четвертого слоя (рис. 5, а, б) в течение 1 мин резко снижает ее структурную вязкость, в отличие от аналогичных суспензий, образован-

ных глинами второго и третьего слоев. Например, для необлученного образца глины четвертого слоя при $\tau = 8$ Па исходная структурная вязкость составляет 24 Па с, а для облученных образцов при той же нагрузке — от <0,1 до 13, в зависимости от времени обработки. Резкое снижение структурной вязкости облученных образцов мы поясняем тем. что под действием импульсного ЭМП подвижность диполей воды в межфазном слое резко повышается, в результате чего образуется рыхлая гидратная оболочка и, соответственно, значительно уменьшается коэффициент внутреннего трения между отдельными элементами в коагуляционной системе. Разрушение межфазного гидратного слоя под действием переменного импульсного ЭМП определяется особенностями структуры воды [5].

Известно, что магнитная обработка водных систем может приводить к таким физико-химическим изменениям, как изменение величины электрокинетического потенциала и, соответственно, агрегативной устойчивости взвешенных частиц. Ранее было установлено, что воздействие ЭМП на водные суспензии бентонитовых и палыгорскитовых глин вызывает увеличение их вязкости. Однако обработка ЭМП водной суспензии глин четвертого слоя приводит к уменьшению структурной вязкости последней. Это, вероятно, связано с тем, что под действием ЭМП процесс диспергации не имеет определяющего значения. Учитывая малый размер кристаллитов глин четвертого слоя можно предположить, что происходит разрушение самоорганизованных пространственных структур в коагуляционной системе (об этом мы упоминали ранее [15, 16].

Процесс восстановления структуры и связанные с этим изменения структурной вязкости водной суспензии глины четвертого слоя характеризует рис. 9, на котором показаны кривые релаксации активированной и природной суспензий.

Аналогичный характер изменения структурной вязкости глинистой суспензии обнаружен для глин с ненабухающей кристаллической решеткой. В отличие от полученных нами результатов, в работе [14] показано, что при воздействии магнитного поля на суспензии гидрослюды до 5 мин диспергирование практически не происходит, но наблюдается ориентация и усиливается взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой, т. е.

происходят те же явления, что и у суспензий палыгорскита и каолинита при более продолжительной обработке. В наших исследованиях (рис. 5, a, δ) показано, что при действии импульсного ЭМП в течение 10 мин и более происходит дополнительное структурирование глинистых суспензий, устойчивость которых к механическим нагрузкам значительно увеличивается.

Выводы. Результаты нашего исследования показали, что применение импульсного электромагнитного излучения может быть эффективно использовано для управления реологическими свойствами водных глинистых суспензий.

Обработка водных суспензий глин продуктивной толщи Черкасского месторождения импульсным ЭМП с частотой 5,2 кГц показала, что: 1. Под действием ЭМП увеличивается структурная вязкость водных суспензий бентонитовой и палыгорскитовой глин.

2. Увеличение структурной вязкости глинистых суспензий определяется природой глинистого минерала и длительностью электромагнитной обработки. Для водных суспензий глин обработка ЭМП в течение 10 мин при одинаковых условиях повышает вязкость монтмориллонитовой суспензии в 10—15 раз, а палыгорскитовой — в 2—3 раза.

3. Устойчивость активированных коагуляционных систем к механическим нагрузкам значительно меньше, чем у исходных суспензий бентонитовых и палыгорскитовых глин.

4. В отличие от суспензий бентонитовых и палыгорскитовых глин, обработка водной суспензии полиминеральной глины четвертого слоя в течение 1-10 мин при одинаковых условиях уменьшает структурную вязкость неразрушенной (исходной) суспензии в 1.5-2 раза. Подобный характер сохраняется и для частично разрушенной суспензии. Основной причиной увеличения структурной вязкости в глинах второго и третьего слоев служит увеличение количества структурных элементов в коагуляционной системе из-за диспергации глинистых агрегатов до более мелких частиц, тогда как для суспензий глин четвертого слоя уменьшение структурной вязкости связано с изменением самоорганизованных пространственных структур в коагуляционной системе и разрушением межфазных гидратных слоев между элементами структуры.

5. Обработка ЭМП водных глинистых суспензий приводит к образованию нестабильных во времени коагуляционных структур. Время релаксации активированных структур определяется природой глинистого минерала и временем электромагнитной обработки.

Авторы благодарны сотрудникам отдела радиохимии и экологии Института коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины за оказанное содействие при проведении аналитических исследований.

- 1. Грим Р.Е. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. 510 с.
- 2. *Губин Г.В., Харламов В.С., Ткач В.В.* Влияние электрического воздействия на процесс селективной коагуляции тонкодисперсных железорудных пульп // Изв. вузов. Горный журнал. 1982. № 8. С. 135—138.
- 3. Забулонов Ю.Л., Литвиненко Ю.В., Кадошников В.М. и др. Влияние импульсных электромагнитных полей на сорбцию поллютантов в техногенно загрязненных водах // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист.— 2010. — Вип. 1. — С. 26—36.
- 4. *Кадошніков В.М., Задвернюк Г.П., Злобенко Б.П. та ін.* Природні дисперсні силікати матеріали для руйнації плівок нафтопродуктів на поверхні води // Зб. наук. ст. V Міжнар. наук.-практ. конф. "Екологічна безпека : Проблеми і шляхи вирішення" (м. Алушта, АР Крим, Україна, 7—11 верес. 2009 р.). Т. 1. С. 255—258.
- 5. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М. : Химия, 1978. 264 с.
- 6. *Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г.* Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. Киев : Наук. думка, 1996. 124 с.
- 7. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М. : Наука, 1966. С. З.
- 8. Соботович Е.В., Задвернюк Г.П., Кадошніков В.М. та ін. Природа взаємодії бентоніту з полярними та неполярними органічними речовинами // Мінерал. журн. — 2008. — **30**, № 4. — С. 32—40.
- 9. *Тарасевич Ю.И*. Поверхностная энергия гидрофобных адсорбентов // Теорет. и эксперим. химия. 2006. **42**, № 2. С. 87—91.
- 10. Тарасевич Ю.И. Поверхностная энергия оксидов и силикатов // Там же. № 3. С. 133–149.
- 11. *Тарасевич Ю.И*. Энергетика взаимодействия воды и других жидкостей с поверхностью гидрофильных и гидрофобных сорбентов по данным теплот смачивания // Там же. — 2008. — **44**, № 1. — С. 1—23.
- 12. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев : Наук. думка, 1975. 354 с.
- 13. *Трикило А.И., Кизимишина Т.А., Мушинская Ю.А.* Применение магнитной обработки щелочно-известково шламовой суспензии для интенсификации процессов осаждения и фильтрации // Хим. пром-сть. 1986. № 10. С. 638.

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2010. 32, № 4

- 14. *Физико-химическая* механика дисперсных минералов / Под ред. Н.Н. Круглицкого. Киев : Наук. думка, 1974. 243 с.
- Sun J., Zhang Yu., Chen Z et al. Fibrous Aggregation of Magnetite Nanoparticles Induced by a Time-Varied Magnetic Field // Angew. Chem. Nannopartice Aggregates. – 2007. – P. 4767–4770.
- Wen W., Zhang L., Sheng P. Planar Magnetic Colloidal Crystals // Phys. Rev. Lett. 2000. 85, No 25. P. 5464– 5467.

Ин-т геохимии окруж. среды НАН и МЧС Украины, Киев Ин-т коллоид. химии и химии воды

им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Розглянуто вплив перемінного електромагнітного поля на реологічні властивості водних суспензій, виготовлених з глин Черкаського родовища. Показано, що активація бентонітових та палигорськітових глин перемінним електромагнітним полем з частотою 5,2 кГц суттєво збільшує структурну в'язкість розчинів. Властивості глинистих суспензій визначені природою глинистого мінералу та тривалістю електромагнітної обробки. Обробка електромагнітним полем монтморилонітових і палигорськітових глин протягом 1—10 хв збільшує структурну в'язкість у 2—10 разів, що пов'язано з диспергацією глинистих агрегатів на дрібніші частинки у коагуляційній системі. Обробка полімінеральної глини, що є генетичною сумішшю палигорськіту і монтморилоніту, призводить до зменшення структурної в'язкості, пов'язаного зі зміною самоорганізованих просторових структур і руйнуванням міжфазних гідратних шарів між їх елементами.

SUMMARY. The effect of alternating electromagnetic field on the rheological properties of aqueous suspensions, prepared from the clay of the Cherkassy deposit has been studied. In the process of the study the following materials were used: bentonite clay from productive layer of the Cherkassy deposit of bentonite clays and palygorskite clays (second layer), containing not less than 85 % of montmorillonite; palygorskite clay (clay from the third layer), as the clay mineral containing not less than 95 % of palygorskite; polymineral clay (clay from the fourth layer) represented by the genetic mixture of palygorskite and montmorillonite. The peculiarity of the latter is an extremely small amount of clay crystallites. It is shown that the processing of clay suspensions by the alternating electromagnetic field with frequency of 5.2 kHz causes significant changes in the structure of clay solutions. Under the influence of electromagnetic field the structural viscosity of aqueous suspensions of bentonite clays and palygorskite clay has increase. An increase of structural viscosity of clay suspensions the clay processing by electromagnetic field for 10 min under the same conditions increases the viscosity of montmorillonite suspension 10-15 times, for palygorskite -2-3 times. Stability of activated coagulation systems to mechanical stress is much less in comparison with the initial suspensions of bentonite clays and palygorskite clays.

In contrast to suspensions of bentonite clays and palygorskite clays the processing of an aqueous clay suspension and clay of the fourth layer for 1-10 min under the same conditions reduces the structural viscosity of the intact (original) suspension 1.5-2 times. This character is retained for the partially damaged suspension.

The main reason for increasing the structural viscosity of the clays of the second and third layers is the increase in the number of structural elements in the coagulation system due to dispersion of the clay aggregates to smaller particles, while for the clay suspensions of the fourth layer the decrease of structural viscosity is mainly connected with the change of self-organized spatial structures in coagulation system and the destruction of interphase hydration layers between the structure elements.

Processing of water clay suspensions by electromagnetic field leads to the formation of coagulation structures unstable in time. The relaxation time of the activated structures is determined by the nature of clay minerals and duration of electromagnetic treatment and it is no less than 100 hours.

Поступила 29.06.2010

ин-1 Коллонд. химии и химии воды