

Beata FRYŻLEWICZ-KOZAK, Olga DŁUGOSZ

e-mail: beata@chemia.pk.edu.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Właściwości tiksotropowe wybranych osadów biologicznych**Wstęp**

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zastosowania badań mikroreologicznych biomateriałów stosowanych do celów terapeutycznych, materiałów biomedycznych (pomiaru ich właściwości prowadzone są we wnętrzu żywych komórek), badań właściwości roztworów DNA, właściwości hydrożeli i badań kinetyki żelowania w procesach kontrolowanego uwalniania leków [Dziubiński, 2014].

Tiksotropia polega na zmniejszaniu się lepkości w czasie w warunkach stałego naprężenia działającego na płyn. Właściwość ta dotyczy niektórych rodzajów płynów [Ferguson i Kembłowski, 1995; Sikora i in., 2011].

Płyn wykazujący tiksotropię może być opisany m.in. przez następujące cechy:

- tworzenie się struktury w płynie w stanie spoczynku,
- zniszczenie struktury w przypadku poddania płynu ścinaniu,
- odwracalny proces zniszczenia oraz odbudowy struktury (izotermiczny).

W czasie laminarnego przepływu ścinającego w warunkach stałej szybkości ścinania:

- naprężenie styczne maleje z upływem czasu, jeżeli płyn znajdował się wcześniej w stanie spoczynku lub był ścinany w warunkach niższej szybkości ścinania,
- naprężenie styczne rośnie z upływem czasu, jeżeli płyn był uprzednio ścinany w warunkach wyższej szybkości ścinania,
- niezależnie od wcześniejszych warunków ścinania, jeżeli użyta szybkość ścinania utrzymywana jest na stałym poziomie przez dostatecznie długi okres czasu, to naprężenie styczne dąży do wartości równowagowej, zależnej jedynie od szybkości ścinania.

Agregacja cząstek zawiesiny jest jednym z możliwych mechanizmów występowania zjawiska tiksotropii. W układach takich występuje wzajemne oddziaływanie między cząstkami, które jest spowodowane z jednej strony przyciąganiem (siły *van der Waals*), a z drugiej odpychaniem, wynikającym z efektów sferycznych i elektrostatycznych. Stabilność układu zależy od istnienia bariery energii potencjalnej, która uniemożliwia zbyt bliskie zbliżanie się do siebie cząstek. W stanie spoczynku agregacja cząstek może spowodować powstanie sieci przestrzennej, co prowadzi do wytworzenia struktury wewnętrznej zawiesiny. Ta sieć przestrzenna musi być wystarczająco odporna, aby nie ulec rozpadowi wywołanemu przez niszczące efekty ruchów *Browna*. Gdy zawiesina poddawana jest ścinaniu, to słabe wiązania fizyczne ulegają rozerwaniu i sieć przestrzenna rozpada się na oddzielne agregaty, które mogą ulec dalszemu rozpadowi na mniejsze fragmenty, tzw. jednostki przepływowe. Z drugiej strony ruchy *Browna* powodują zderzenia pomiędzy jednostkami przepływowymi i w efekcie następuje wzrost liczby agregatów. Po pewnym okresie czasu, przy danej szybkości ścinania ustala się równowaga dynamiczna między rozpadem, a wzrostem agregatów. Natomiast w przypadku wyższych szybkości ścinania równowaga przesuwa się w kierunku większej dyspersji [Ferguson i Kembłowski, 1995].

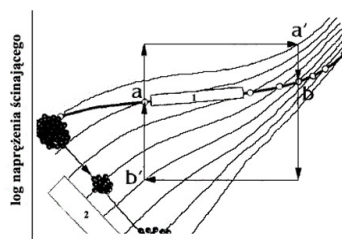
Właściwości płynów tiksotropowych są złożone i nie można precyzyjnie i powtarzalnie określić ich ilościowo. Nie ma przyjętej jednej zasady pomiaru tiksotropii. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest test pętli histerezy. W celu zbadania właściwości tiksotropowych wykorzystuje się również różne modele empiryczne i teoretyczne, m.in. model *Weltmana*, który polega na obserwacji zmniejszania lepkości pozornej, przy stałej prędkości ścinania. Inną stosowaną metodą jest metoda skoku ścinania oraz rozwinięcie tej metody, które polega na wielokrotnym stosowaniu skokowo zmien-

nych wielkości prędkości ścinania. Pozwala to na określenie parametrów reologicznych modelu. Właściwości tiksotropowe płynu można także opisać za pomocą modelu matematycznego. Równania te występują często w postaci funkcji uwikłanej, co utrudnia ich stosowanie [Barnes, 1997; Adamczyk i in., 2012].

W wyniku wielokrotnego powtarzania testu pętli histerezy uzyskuje się stały kształt pętli. Obszar oraz kształt pętli histerezy zależy od wielu czynników m.in. od rodzaju materiału, historii próbki przed rozpoczęciem ścinania, maksymalnej prędkości ścinania oraz szybkości prowadzonego pomiaru. Obszar pomiędzy dolną i górną krzywą odpowiada wielkości tiksotropii [Barnes, 1997; Ruiz-Hernando i in., 2010; Sikora i in., 2012]. Do ilościowego wyznaczenia stopnia tiksotropii używa się początkowego piku na wykresie $\tau = f(\dot{\gamma})$ i pętli histerezy. Im wyższy jest pik początkowy, tym mocniejsza jest struktura ciała stałego i potrzeba większego naprężenia ścinającego do jej zniszczenia [Tixier i in., 2003].

Poddanie badanego układu ścinaniu powoduje gromadzenie w nim energii mechanicznej, natomiast odjęcie ścinania implikuje jej utratę przez układ. Efekt ten obrazuje właśnie różnica w przebiegu obu krzywych [Sikora i in., 2011].

Jeżeli założy się, że kłaczkowi osadu czynnego tworzące aglomeraty nie ulegają rozpadowi, to rozmiar kłaczków będzie stały. Krzywa

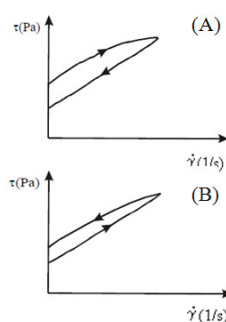


Rys. 1. Mikrostruktura i krzywe płynięcia zawiesiny flokulującej: 1 - równowagowa krzywa płynięcia, 2 - krzywa płynięcia przy różnych wielkościach kłaczków [Barnes, 1997]

płynięcia zawiesiny o ustalonych rozmiarach kłaczków pokrywałaby się z liniami, przedstawionymi na rys. 1 (krzywe oznaczone nr 2), zgodnie z rozmiarem kłaczków. Jednak rozmiar kłaczków nie jest stały, bo zmniejsza się ze wzrostem szybkości ścinania (lub naprężenia ścinającego). Lepkość maleje z rozmiarem kłaczków, a więc występuje podwójny efekt zmniejszania

się lepkości rozpatrywanej cieczy nielowtonowskiej ze wzrostem szybkości ścinania. Oznacza to, że sflokulowane układy są bardzo podatne na zmniejszanie się lepkości ze wzrostem szybkości ścinania (krzywa nr 1 na rys. 1).

W celu zobrazowania przebiegu procesu wewnątrz układu, rozpoczynając analizę wykresu od punktu *a*, gdzie mikrostruktura jest w stanie spoczynku, należy zwiększać stopniowo szybkość ścinania w kierunku *b*. Ze wzrostem szybkości ścinania maleje wielkość



Rys. 2. Pętla histerezy: płyn tiksotropowego (A) i antytiksotropowego (B) [Sikora, 2011]

kłaczków, a przy wystarczająco wysokich szybkościach ścinania nastąpi rozpad do pierwotnych, pojedynczych kłaczków [Barnes, 1997].

Płyny antytiksotropowe w przeciwieństwie do tiksotropowych wykazują po dostatecznie długim okresie spoczynku odwracalny wzrost naprężenia stycznego z upływem czasu (Rys. 2), przy stałej szybkości ścinania (w warunkach izotermicznych). Istnieje kilka procedur badania tiksotropii substancji. Najkorzystniejsza jest metoda składająca się z czterech etapów. W pierwszym etapie prowadzi się pomiar przy kontrolowanym naprężeniu ścinającym (CS), a następne etapy prowa-

dzi się przy kontrolowanej szybkości ścinania (CR). Taka procedura pozwala na dokładniejsze wyznaczenie wartości granicy płynięcia. W drugim etapie prowadzi się ścinanie przy wzrastającej szybkości ścinania do zadanej końcowej szybkości ścinania. Trzeci etap jest etapem przetrzymania próbki przez pewien okres czasu przy zadanej końcowej szybkości ścinania. W czwartym etapie prowadzi się pomiar od zadanej końcowej szybkości ścinania do zerowej szybkości ścinania [Schramm, 1994].

Badania reologii osadów mogą być wykorzystane w pracach nad rozwojem metod usuwania osadów. Analizy reologiczne można wykorzystać do kontroli procesów odwadniania i stabilizacji.

Właściwości reologiczne osadów ściekowych zależą od ich składu, temperatury, stężenia i pH [Ruiz-Hernando i in., 2010; 2013]. Prowadzi się liczne badania właściwości tiksotropowych osadów, [Tixer i in. 2003; Ruiz-Hernando i in. 2013; 2015]. Znajomość tych właściwości jest przydatna m.in. w procesach przepływu, mieszania i przenoszenia ciepła w osadach [Seysieq i in., 2003]. W literaturze dostępne są korelacje, które mogą być wykorzystywane do przewidywania reologicznego zachowania się ścieków [Markis i in., 2014].

Właściwości reologiczne osadów ściekowych można zmodyfikować przez zastosowanie termicznych, chemicznych czy i mechanicznych obróbek oraz przez ich kombinacje. Zabiegi te powodują rozpad drobnoustrojów umożliwiając uwolnienie wewnątrzkomórkowej materii, a tym samym poprawę biodegradowalności osadów, a przez to zwiększenie produkcji metanu [Ruiz-Hernando i in., 2010].

Celem niniejszej pracy było określenie właściwości tiksotropowych wybranych osadów ściekowych, opracowanie procedury badania tiksotropowego, wyznaczenie wartości pola powierzchni histerezy która jest miarą wielkości tiksotropii dla osadów o różnej zawartości suchej masy.

Badania doświadczalne

Materiały i aparatura

Wstępne badania dotyczyły osadów pochodzących z komunalno-przemysłowych oczyszczalni ścieków z okolic Krakowa. Do badań użyto reometru rotacyjnego RS75 firmy Haake, wykorzystując współosiowe cylindry w układzie Searle.

Metodyka

Badania reologiczne przeprowadzono metodą bezpośredniego określenia zależności między prędkością ścinania dv/dr , a odpowiadającym jej naprężeniem stycznym τ . Krzywe płynięcia wyznaczono dla wzrastających i malejących wartości szybkości ścinania, a pomiary prowadzono w temperaturze 293 K. Po wstępnych badaniach ustalono procedurę i we wszystkich pomiarach stosowano te same etapy prowadzenia pomiaru, dzięki czemu możliwe było porównanie uzyskanych wyników.

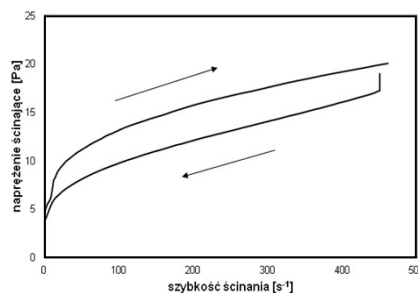
Następnie obliczano powierzchnię pętli histerezy A Pa/s (pole powierzchni między krzywymi), która jest proporcjonalna do energii tiksotropowej badanej substancji [Schramm, 1994].

Wyniki badań

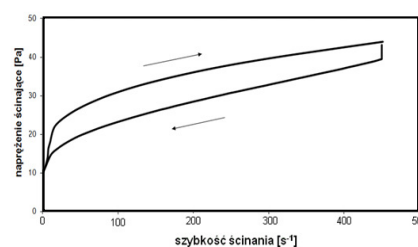
Właściwości reologiczne osadów biologicznych określono na podstawie doświadczalnych krzywych płynięcia. Wyznaczono wartości prędkości deformacji i odpowiadające im naprężenia ścinające. Otrzymano zbiory punktów wyznaczających krzywe płynięcia, które nie pokrywały się, dając pętlę histerezy. Na rys. 3 i 4 przedstawiono przykładowe przebiegi krzywych płynięcia (strzałki oznaczają kolejność przebiegu procesu), dla osadów biologicznych o stężeniach suchej masy (SMO) 34 kg/m^3 i 60 kg/m^3 . W celu wyznaczenia pola powierzchni między krzywymi zastosowano numeryczną metodę prostokątów.

Dla pętli histerezy przedstawionych na rys. 3 i 4 pola powierzchni między krzywymi wyniosły odpowiednio 2179 Pa/s oraz 3143 Pa/s.

Pole powierzchni wewnątrz pętli, której przebieg realizowany był w określonym przedziale czasu, jest miarą ilości energii, jaką podczas ścinania zgromadził układ.



Rys. 3. Przykładowa krzywa płynięcia osadu biologicznego (SMO 34 kg/m^3)



Rys. 3. Przykładowa krzywa płynięcia osadu biologicznego (SMO 60 kg/m^3)

Wnioski

Badania właściwości reologicznych osadów umożliwiają określenie ich trwałości i odporności. Podczas wzrostu i spadku szybkości ścinania rozrywane są tylko słabe aglomeraty cząstek.

Wraz ze wzrostem stężenia suchej masy zaobserwowano wzrost powierzchni pętli histerezy, jednak na podstawie przeprowadzonych badań nie udało się ustalić korelacji opisującej tę zależność. Mogło to być spowodowane tym, że wyniki testu w dużej mierze zależą od sposobu prowadzenia pomiaru oraz od składu analizowanego osadu.

Na podstawie tego testu nie można określić szybkości odbudowy struktury medium, ani ocenić stopnia zniszczenia struktury próbki w momencie rozpoczęcia pomiaru. Zatem badanie to można traktować jedynie jako test identyfikacyjny, określający czy dany płyn wykazuje zjawisko tiksotropii.

LITERATURA

- Adamczyk G., Sikora M., Krystyan M., 2012. Metody pomiaru właściwości tiksotropowych produktów żywnościowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **3** (82), 19-34
- Barnes H.A., 1997. Thixotropy - a review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **70**, 1-33
- Ferguson J., Kembrowski Z., 1995. *Reologia stosowana płynów*, MARCUS, Łódź
- Dziubiński M., 2014. Mikrorheologia. Przegląd metod i zastosowań w procesach mikrotechnologicznych, *Przem. Chem.*, 93, nr 10, 1767-1772. DOI: 10.12916/przemchem.2014.1767
- Markis F., Baudez J., Parthasarathy R., Slatter P., Eshtiaghi N., 2014. Rheological characterisation of primary and secondary sludge: Impact of solids concentration, *Chem. Eng. J.*, **253**, 526-537. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.085
- Ruiz-Hernando M., Labanda J., Lorens J., 2010. Effect of ultrasonic waves on the rheological features of secondary sludge. *Biochem. Eng. J.*, **52**, 131-136. DOI: 10.1016/j.bej.2010.07.012
- Ruiz-Hernando M., Labanda J., Lorens J., 2015. Structural model to study the influence of thermal treatment on the thixotropic behaviour of waste activated sludge. *Chem. Eng. J.*, **262**, 242-249. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.097
- Ruiz-Hernando M., Martinez-Elorza G., Labanda J., Lorens J., 2013. Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments. *Chem. Eng. J.*, **230**, 102-110. DOI: 10.1016/j.cej.2013.06.046
- Schramm G., 1994. *A practical approach to rheology and rheometry*. Gebauer HAAKE GmbH, Karlsruhe
- Seysieq, I., Ferrasse, J.H. and Roche, N., 2003. State-of-the-art: rheological characterization of wastewater treatment sludge. *Biochem Eng. J* **16**, 41-56
- Sikora M., Adamczyk G., Krystyan M., 2011. Tiksotropia miarą niestabilności ciekłych produktów żywnościowych. *Żywność. Nauka. Technol. Jakość*, 2011, **1** (74), 5-14
- Tixer N., Guibaud G., Baudu, M., 2003. Towards a rheological parameter for activated sludge bulking characterization. *Enzyme and Microbial Technol.*, **33**, 292-298. DOI: 10.1016/S0141-0229(03)00124-8

