

Jerzy HAPANOWICZ, Barbara DYBEK

e-mail: j.hapanowicz@po.opole.pl

Katedra Inżynierii Procesowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, Opole

Reometria niestabilnych mieszanin wodno-olejowych w warunkach przepływu dwufazowego

Wstęp

Ciekłe układy wodno-olejowe należy wyraźnie podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich to emulsje, w których nie dochodzi do trwałej koalescencji kropeł cieczy rozproszonej oraz wywołanej siłami ciężkości separacji faz. Stabilność struktury wewnętrznej emulsji sprawia, że najczęściej jest ona traktowana, jako specyficzna substancja jednofazowa, podobnie jak np. skoncentrowana zawiesina. Emulsje charakteryzuje typowo nieniuutonowski charakter, a ich specyficzne właściwości reologiczne są oceniane na bazie wyników eksperymentów prowadzonych z wykorzystaniem typowych reometrów rotacyjnych. Druga grupa układów wodno-olejowych to dyspersje cieczy. Są to również mieszaniny tworzone przez dwie fazy ciekłe o odmiennych właściwościach polarnych, jednak istnieją tylko wtedy, gdy układ ciecz-ciecz jest odpowiednio intensywnie mieszany. Struktura wewnętrzna dyspersji cieczy, a szczególnie kształt i rozmiary elementów fazy rozproszonej zmieniają się w zależności od warunków mieszania. Jeżeli jest ono wywołane przepływem w rurze, to występuje przepływ dwufazowy, któremu towarzyszą określone struktury (reżimy) przepływu. Ich specyfika sprawia, że ocena właściwości reologicznych dyspersji cieczy przy wykorzystaniu typowych reometrów rotacyjnych staje się niemożliwa. Tymczasem ciekłe nietrwałe układy dwufazowe (czyli właśnie dyspersje cieczy) trudno nawet zaklasyfikować do konkretnej grupy płynów przewidzianych w reologicznej systematyce substancji. Ich zdolność do płynięcia może ulegać ciągłym i mało przewidywalnym zmianom, a to oznacza, że pożądane jest dysponowanie przyrządami i metodami badawczymi, które pozwalają dokonać eksperymentalnej oceny właściwości reologicznych również takich substancji. Warto dodać, że utworzenie przez dwie ciecze układu emulsyjnego nie zawsze jest celowe i pożądane. Przykładem niech będzie proces ekstrakcji, po którym często następuje grawitacyjny rozdział ciekłych składników produktów poekstrakcyjnych.

Reometria dyspersji cieczy (nietrwałych układów dwufazowych) jest zatem zagadnieniem trudnym i wymaga korzystania ze specjalnych technik pomiarowych. Badana substancja jest niejednorodna, niestabilna, a przede wszystkim nietrwała. Jednocześnie wykazywać może jednak bardzo złożone i istotne cechy reologiczne. Do ich opisu nie zawsze nadają się typowe modele reologiczne stosowane dla płynów jednorodnych. Tymczasem możliwość ustalenia (a zwłaszcza przewidywania) lepkości układu dyspersyjnego ciecz-ciecz jest ważna, gdyż wartość tego parametru limituje przebieg procesów, w których substancje tego typu mogą brać udział. Nie chodzi przy tym jedynie o procesy mechaniczne, ale również cieplne, a nawet dyfuzyjne.

Praca dotyczy eksperymentalnej oceny właściwości reologicznych nietrwałej mieszaniny wodno-olejowej płynącej w rurze za pomocą reometru rurowego.

Przepływ dwufazowy ciecz-ciecz

Specyfika ciekłych układów dyspersyjnych

Specyfika ciekłych układów rozproszonych wynika stąd, że tworzą je płyny o identycznym stanie skupienia. Zatem każdy z nich może stanowić ośrodek ciągły dla fazy drugiej. Jest to cecha niespotykanych w odniesieniu do innych układów dwufazowych. Najbardziej typowym układem ciecz-ciecz jest mieszanina wody i oleju. Z tego względu odpowiednie fazy przyjęło się określać mianem *wody* lub *oleju*, niezależnie od ich rzeczywistego składu chemicznego. W warunkach rzeczywistych fazę wodną może tworzyć dowolna ciecz o właściwościach hydrofilowych, natomiast fazę olejową dowolna ciecz hydrofobowa [Hewitt, 1997].

W ciekłych niestabilnych układach dyspersyjnych ciągłym i odwracalnym zmianom ulegać może rozmiar i kształt form fazy rozproszonej. Co więcej, zmieniać się może również typ układu ciecz-ciecz, czyli rodzaj fazy ciągłej. Zmiany te wpływają w sposób istotny na właściwości całej substancji dwufazowej, co w warunkach przepływu w rurze jest powodem występowania zjawisk osobliwych, np. inwersji faz lub redukcji oporów przepływu [Dziubiński i Prywer, 2010]. W porównaniu do innych układów dwufazowych, układy ciecz-ciecz mogą zostać utworzone przez składniki o trzech różnych relacjach gęstości fazy ciągłej do rozproszonej, a jednocześnie trzech różnych relacjach lepkości tych faz. Rodzaj fazy ciągłej ma pierwszorzędne znaczenie dla właściwości całej mieszaniny i wpływa w głównym stopniu na przebieg zachodzących w niej zjawisk. Przykładowo, lepkość układu o ciągłej fazie wodnej (typ O/W) będzie zdecydowanie inna wtedy, gdy zawarta w nim woda ulegnie rozproszeniu w fazie olejowej (typ W/O). W warunkach przepływu dwufazowego niektóre mieszaniny ciecz-ciecz mogą tworzyć również układy typu W+O, nieosiągalne w przypadku emulsji. Oznacza to, że obie fazy są wtedy ciągłe, a cała mieszanina wysoce niejednorodna.

Warto dodać, że skoro z punktu widzenia reologii płynięciu ulegać może jedynie faza ciągła, to ruch fazy rozproszonej należy utożsamiać jedynie z efektem unoszenia jej form przez środowisko, w którym są one obecne. Pomimo tego, formy te są również zdolne do odkształceń postaciowych, w przeciwieństwie do cząstek stałych wchodzących w skład zawiesin.

Struktury przepływu dwufazowego ciecz-ciecz

W odróżnieniu od przepływu emulsji, przepływowi ciekłych układów dyspersyjnych towarzyszą struktury (reżimy) przepływu. Pod pojęciem tych struktur rozumiany jest kształt oraz wzajemne rozmieszczenie form tworzonych przez płynące w rurze składniki układu dwufazowego. Rodzaj struktury przepływu uzależniony jest w dużej mierze od wzajemnego udziału faz tworzących układ oraz od prędkości jego przepływu. Głównie chodzi jednak o prędkość przepływu fazy ciągłej, gdyż to ona warunkuje intensywność mieszania substancji dwufazowej, a tym samym stopień rozproszenia jednej z cieczy. Trzeba pamiętać, że w zależności od rozmieszczenia faz w strudze dwufazowej zmienia się sposób kontaktowania i oddziaływania jej składników ze ścianą rury.

Literatura przedmiotu wskazuje na różne struktury przepływu dwufazowego ciecz-ciecz, zarówno w odniesieniu do ich rodzaju, jak też samego nazewnictwa [Nädler i Mewes, 1997; Fujii i in., 1991]. Uogólnioną systematykę tych struktur zawiera praca Hapanowicza [2007], w której proponuje się wyróżniać kilka ich grup, przypisanych do danego typu układu ciecz-ciecz (Tab. 1).

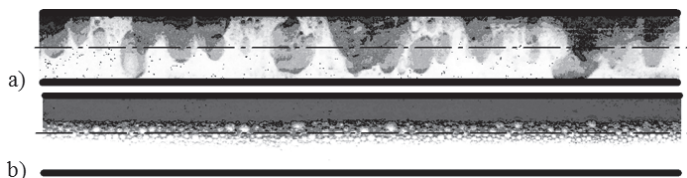
Tab. 1. Grupy struktur przepływu dwufazowego ciecz-ciecz

Grupa struktur	Oznaczenie ^{*)} dla układu ciecz-ciecz typu		
	O/W	W/O	W+O
Kropłowe, K	KO	KW	-
Kropłowo-korkowe, KKR	KKRO	KKRW	-
Rozwarstwione, R	-	-	R
Dyspersyjne, D	DO	DW	-
Filmowo-dyspersyjne, FD	-	-	FDO lub FDW

^{*)} symbole O lub W dotyczą odpowiednio oleju lub wody

Już z samego nazewnictwa struktur wynika, że formy tworzone przez fazę rozproszoną przyjmować mogą znaczne rozmiary. Jeżeli dodatkowo uwzględnić fakt, że są one nietrwałe, to dużym problemem staje się eksperymentalne ustalenie właściwości reologicznych płynącego układu ciecz-ciecz, np. jego lepkości, typowymi metodami pomiarowymi.

W odniesieniu do ciekłych roztworów lub emulsji pomiar lepkości jest o tyle łatwy, że można go prowadzić poza rurą przepływową. W tym celu wystarczy pobrać niewielką próbkę substancji i umieścić ją w typowym reometrze. Postępowanie takie nie jest jednak możliwe w odniesieniu do nietrwałych dyspersji cieczy. Z jednej strony ich składniki ulegają szybkiemu rozwarstwieniu, czyli zanikać będzie charakterystyczne rozproszenie faz związane z określoną strukturą przepływu dwufazowego. Z drugiej, trudno sobie nawet wyobrazić pobieranie z kanału reprezentatywnej próbki układu który tworzy np. kroplową lub rozwarstwowaną strukturę przepływu (Rys. 1).



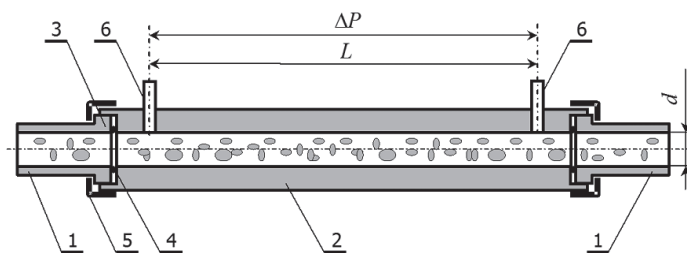
Rys. 1. Rozmieszczenie faz w płynącym ciekłym układzie dyspersyjnym a) krople oleju, b) rozwarstwienie faz lub zatrzymanie przepływu

Praktycznie niewykonalne jest również umieszczenie próbki w zmienionej formie pomiędzy powierzchniami elementów roboczych reometru i poddanie jej ścinaniu prostemu. Ze względu na konieczność utrzymania określonej struktury przepływu układu ciecz-ciecz w trakcie pomiaru jego lepkości, niemożliwe jest również prowadzenie badań w reometrze zamontowanym np. na boczniku rury przepływowej. Wynika stąd, że lepkość ciekłego układu dyspersyjnego będącego w przepływie można wyznaczyć tylko w warunkach panujących w nurze. Dla realizacji tego zadania należy jednak wykorzystać lepkościomierz o specjalnej konstrukcji

Układ pomiarowy

Budowa układu

Konstrukcja lepkościomierza jest zgodna z istotą działania reometru rurowego, którego celowość wykorzystania do badania substancji o niestabilnej strukturze wewnętrznej uzasadnia *Matras* [2001]. Schemat budowy lepkościomierza ilustruje rys. 2.



Rys. 2. Schemat budowy lepkościomierza przepływowego 1 - rura przepływowa, 2 - segment pomiarowy, 3 - połączenie pasowane, 4 - uszczelki typu O-ring, 5 - nakrętki dociskowe, 6 - króciec impulsowy

Składa się on z segmentu pomiarowego o kalibrowanej średnicy wewnętrznej, która odpowiada średnicy rury przepływowej. Połączenie segmentu z rurą wykonane jest w taki sposób, ażeby nie wywoływało zaburzeń w płynącej substancji, a tym samym nie wpływało na zmiany dwufazowych struktur przepływu. Wielkością mierzoną bezpośrednio jest opór przepływu ciekłej mieszaniny przez segment. Miarę tego oporu stanowi różnica ciśnień statycznych pomiędzy króćcami impulsowymi. Niewielka średnica otworów wlotowych do króćców impulsowych na powierzchni wewnętrznej segmentu sprawia, że również one nie zaburzają struktur przepływu. Ściśle znana odległość pomiędzy króćcami jest przy tym na tyle mała, że na długości segmentu nie dochodzi do istotnych zmian właściwości reologicznych układu ciecz-ciecz, wywołanych jego mieszanym w przepływie.

Ze względu na brak ściśliwości obu faz tworzących układ, jego strumień objętości jest niezależny od zmian ciśnienia panującego w nurze i równy sumie wprowadzanych do niej strumieni obu cieczy. Do pomiaru tych strumieni oraz różnicy ciśnień w króćcach impulsowych

lepkościomierza korzystnie jest stosować czujniki wyposażone w elektroniczne przetworniki sygnału, współpracujące z komputerowym układem zbierania danych. Takie rozwiązanie pozwala na jednoczesny pomiar strumienia i oporów przepływu układu ciecz-ciecz przez segment.

Warto dodać, że prosta konstrukcja lepkościomierza pozwala na jego wykonanie w warunkach typowego warsztatu, natomiast sposób zabudowy w instalacji (nawet już istniejącej) nie stanowi większego problemu technicznego. Cechy te sprawiają, że koszty wykorzystania takiego przyrządu w warunkach rzeczywistych są znikomą małą, w porównaniu do typowych reometrów przemysłowych.

Zasada pomiaru

Jeżeli przyjąć, że średnica wewnętrzna lepkościomierza jest równa d , płynie w nim układ ciecz-ciecz strumieniem objętości Q_{c-c} , a wartość mierzonego na odcinku L spadku ciśnienia wynosi ΔP , to lepkość dyspersji cieczy η_{c-c} wynikać będzie z przekształconego równania Poiseuilla

$$\eta_{c-c} = \frac{\pi d^4}{128L} \frac{\Delta P}{Q_{c-c}} = A \frac{\Delta P}{Q_{c-c}} \quad (1)$$

Dla konkretnego lepkościomierza parametr A stanowi stałą przyrządu. Warunkiem stosowalności równania (1) jest laminarny charakter przepływu badanej substancji w segmencie pomiarowym, co oznacza, że wartość liczby Reynoldsa Re_{c-c} musi spełniać warunek

$$Re_{c-c} = \frac{4Q_{c-c}\rho_{c-c}}{\pi d\eta_{c-c}} < 2100 \quad (2)$$

Należy dodać, że ze względu na stosunkowo dużą lepkość wodno-olejowych układów dyspersyjnych warunek (2) jest zazwyczaj spełniony. Obliczając wartość Re_{c-c} należy korzystać z lepkości wyznaczonej wg (1), natomiast ze względu na poślizg międzyfazowy gęstość układu ciecz-ciecz ρ_{c-c} ustalać z uwzględnieniem gęstości fazy wodnej ρ_w i olejowej ρ_{ol} oraz ich rzeczywistego udziału objętości w płynącej rurą substancji

$$\rho_{c-c} = \rho_w R_w + \rho_{ol} R_{ol} \quad (3)$$

Sposób określania rzeczywistego udziału wody R_w i oleju R_{ol} w warunkach dwufazowego przepływu ciecz-ciecz podano w pracy *Hapanowicza* [2008]. Dla mniej precyzyjnych pomiarów szacunkowych w miejsce rzeczywistego udziału faz można wykorzystać ich udział pozorny Φ , wynikający z relacji strumieni objętości wody Q_w i oleju Q_{ol} wprowadzanych do rury

$$\Phi_w = \frac{Q_w}{Q_w + Q_{ol}} = \frac{Q_w}{Q_{c-c}} = 1 - \Phi_{ol} \quad (4)$$

Dane uzyskane z wykorzystaniem omawianego przyrządu pozwalają również wykreślić rurowe krzywe płynięcia dla układów dwufazowych o stałym składzie, a tym samym na ocenę ich charakteru reologicznego. Zgodnie z zasadami reometrii kapilarnej, podanymi np. w pracy *Kembłowskiego* [1973] zależność do obliczania naprężenia ścinającego na ścianie segmentu pomiarowego ma postać

$$\tau_{śc} = \frac{d\Delta P}{4L} \quad (5)$$

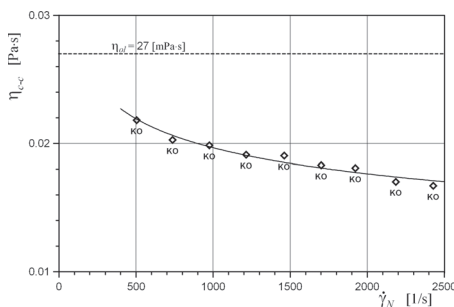
Z kolei nominalną (nieskorygowaną) szybkość ścinania wyraża związek uwzględniający średnią prędkość przepływu układu ciecz-ciecz w_{c-c}

$$\dot{\gamma}_N = \frac{32Q_{c-c}}{\pi d^3} = \frac{8w_{c-c}}{d} \quad (6)$$

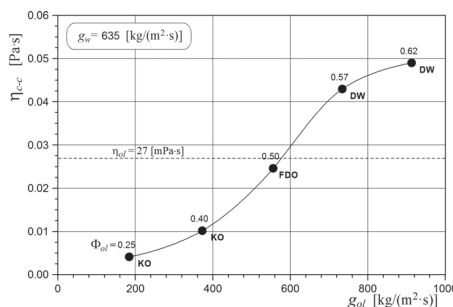
Jeżeli za poprawne przyjąć założenie dotyczące reostabilności ciekłych układów dyspersyjnych na długości ich przepływu w segmencie pomiarowym, to zgodnie z koncepcją uogólnionego płynu niutonowskiego do opisu rurowej krzywej płynięcia można wykorzystać zależność

$$\tau_{śc} = k' \dot{\gamma}_N^n \quad (7)$$

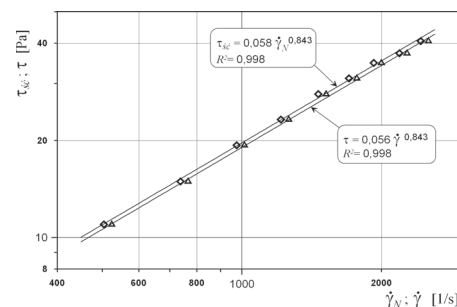
Wiadomo, że jest ona szczególnie przydatna w zagadnieniach technicznych dotyczących oceny oporów przepływu płynów w rurociągach, gdyż wartości wskaźnika konsystencji k' i wskaźnika płynięcia n' wyznaczane są w rzeczywistych warunkach przepływowych. Związki między parametrami reologicznymi równ. (7), a stałymi n i k powszechnie



Rys. 3. Krzywa lepkości układu dyspersyjnego ciecz-ciecz o $\Phi_{ol} = 0,3$ i stałej strukturze przepływu dwufazowego (KO – krople oleju w wodzie)



Rys. 4. Zmiany lepkości układu dyspersyjnego ciecz-ciecz wywołane wzrostem udziału objętości strumienia oleju w mieszaninie wprowadzanej do rury



Rys. 5. Krzywe płynięcia układu dyspersyjnego ciecz-ciecz o $\Phi_{ol} = 0,3$

znanego modelu płynu potęgowego Ostwalda – de Waele są następujące:

$$n = n' \quad k = k' \left(\frac{4n'}{3n' + 1} \right)^{n'} \quad (8)$$

Pozwalają one na korzystanie z metod opisu zjawisk zachodzących w cieczach potęgowych w odniesieniu do przepływającego ciekłego układu dyspersyjnego.

Badania doświadczalne

Opisany przyrząd pomiarowy został z powodzeniem wykorzystany do badań przepływu dwufazowego ciecz-ciecz, prowadzonych w skali laboratoryjnej [Hapanowicz, 2007]. Dotyczyły one oceny hydrodynamiki przepływu w rurze poziomej mieszanin tworzonych przez wodę i oleje o zróżnicowanej lepkości. Odpowiedni dobór strumieni faz zapewniał wytworzenie układów ciecz-ciecz różnego typu, uzyskanie różnych struktur przepływu dwufazowego lub układów o stałym udziale faz ciekłych. Przedmiotem badań była m.in. ocena właściwości reologicznych substancji płynącej w rurze.

Materiały

Jako przykład przedstawiono część wyników eksperymentalnych uzyskanych dla przepływu wody z olejem maszynowym o lepkości 27 mPa·s i gęstości 860 kg/m³.

Przykładowe wyniki i dyskusja

Z rys. 3. wynika, że pomimo stałego składu mieszaniny i niezmienniej dwufazowej struktury przepływu, lepkość nietrwałego układu ciecz-ciecz maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Zatem substancja zachowuje się tak, jak typowy jednorodny płyn rozrzedzany ścinaniem. Jednak zmian lepkości należy upatrywać nie tyle w porządkowaniu się jego struktury wewnętrznej, co w rozpadzie kropli olejowych i mniejszych interakcjach między nimi.

Z kolei rys. 4. ilustruje wpływ zmiany udziału fazy olejowej na lepkość nietrwałego układu ciecz-ciecz. Jak widać, wpływ ten nie jest proporcjonalny. Zmiana prędkości przepływu i składu mieszaniny, wywołana zmianą natężenia strumienia masy oleju g_{ol} w stosunku do stałego natężenia strumienia masy wody g_w , skutkuje nie tylko zmianą struktur dwufazowych, ale w konsekwencji prowadzi do inwersji faz. Typ układu zmienia się z O/W przez W+O na W/O, co pociąga za sobą istotne zmiany jego lepkości.

Nie wchodząc bliżej w mechanizmy i skalę tych zmian trzeba jednak zauważyć, że stosowne informacje stały się dostępne jedynie dzięki zastosowaniu opisanego lepkościomierza przepływowego.

Pozwalał on również uzyskać dane konieczne do wykreślenia rurowych krzywych płynięcia nietrwałych układów ciecz-ciecz. Warunkiem poprawności wykonania pomiarów i oceny ich wyników był jednak stały udział faz substancji płynącej rurą. Rys. 5 przedstawia w układzie podwójnie logarytmicznym krzywe płynięcia wyznaczone w oparciu o nieskorygowaną szybkość ścinania (6) oraz jej wartość skorygowaną $\dot{\gamma}$, zgodnie z zależnością

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_N \left(\frac{3n' + 1}{4n'} \right)^{n'} \quad (9)$$

Zgodnie z warunkiem (2) obie krzywe dotyczą obszaru laminarnego przepływu ciekłej mieszaniny. Jednak według szczegółowych danych pomiarowych największe szybkości ścinania odpowiadają średniej prędkości przepływu układu ciecz-ciecz rzędu $w_{c-c} = 3$ m/s, co jak na rzeczywiste warunki procesowe jest wartością znaczącą.

Dysponowanie parametrami modelu potęgowego płynu pozwala korzystać w opisie zjawisk towarzyszących przepływowi niejednorodnych układów ciecz-ciecz z zależności słusznych dla jednorodnych cieczy nieniutonowskich. W odniesieniu do przepustowości rurociągu może to być np. znane równanie Ostwalda

$$Q_{c-c} = \frac{\pi n d^3}{8(3n+1)} \left(\frac{dAP}{4Lk} \right)^{1/n} \quad (10)$$

Podsumowanie i wnioski

Do oceny właściwości reologicznych niestabilnych mieszanin dwufazowych ciecz-ciecz w warunkach ich przepływu w rurze muszą być stosowane specjalne techniki badawcze. Zamiast typowych reometrów z różnie ukształtowanymi rotacyjnymi elementami pomiarowymi należy wykorzystywać reometr rurowy.

Montaż reometru na rurociągu, w którym odbywa się przepływ układu ciecz-ciecz, musi być wykonany w taki sposób, aby reometr nie zaburzał tworzących się spontanicznie dwufazowych struktur przepływu. Spełnienie tych warunków pozwala uzyskać nie tylko informacje dotyczące lepkości przepływającej niestabilnej substancji, ale również umożliwia powiązanie wartości lepkości z warunkami panującymi w rurze oraz indywidualnymi cechami składników układu dwufazowego.

Prostota konstrukcji reometru rurowego oraz łatwość prowadzenia pomiarów stanowiąc może ważny argument przemawiający za celowością stosowania tego przyrządu w praktyce przemysłowej.

LITERATURA

- Dziubiński M., Prywer J., 2010: *Mechanika płynów dwufazowych*. WNT, Warszawa
- Fujii T., Ohta J., Takenaka N., Morimoto O., Nakazawa T., 1991. *The flow characteristics of a horizontal immiscible equal-density-liquids two phase flow* [in:] Proc. of the Int. Conf. on Multiphase Flows '91-TSUKUBA, Japan. 195
- Hapanowicz J., 2007. *Przepływ ciekłych układów dyspersyjnych*. Studia i monografie, z. 204, Wyd. Pol. Opolskiej, Opole
- Hapanowicz J., 2008. Slip between the phases in two-phase water-oil flow in a horizontal pipe. *Int. J. Multiphase Flow* **34**, 559-566. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2007.12.002
- Hewitt G.F., 1997. *From gas-liquid to liquid-liquid two-phase flow: a difficult journey*. Int. Symp. on Liquid-Liquid Two Phase Flow and Transport Phenomena, Antalya – Turkey, 3 1997. DOI: 10.1615/ICHMT.1997. IntSymLiqTwoPhaseFlowTranspPhen.30
- Kembłowski Z., 1973. *Reometria płynów nieniutonowskich*. WNT, Warszawa
- Matras Z., 2003. Reometr kapilarno-rurowy. *Inż. Chem. Proc.* **24**, nr 1, 139-149
- Nädler M., Mewes D., 1997. Flow induced emulsification in the flow of two immiscible liquids in horizontal pipes. *Int. J. Multiphase Flow* **23**, 55-68. DOI: 10.1016/S0301-9322(96)00055-9