

Sylwia PERYT-STAWIARSKA, Halina MURASIEWICZ, Zdzisław JAWORSKI

e-mail: peryt@zut.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

## Analiza charakterystyk reologicznych płynu nienewtonowskiego na przykładzie wodnego roztworu soli sodowej karboksymetylocelulozy (CMC)

### Wstęp

**Charakterystyki reologiczne.** Podczas wykonywania symulacji numerycznych procesów przemysłowych istnieje konieczność doboru odpowiedniego modelu reologicznego. W literaturze przedmiotu [Kembłowski, 1973; Wilczyński, 2001] znanych jest wiele modeli reologicznych, takich jak: potęgowy model Ostwalda - de Waele'a, model Birda-Carreau-Yasudy, model Kleina, model Muenstedta czy też model Binghamama.

Problematyka związana z praktycznym zastosowaniem wybranych modeli reologicznych została poruszona przez [Kembłowskiego i in., 2001; Grzesika i in., 2004; Grzybowski, 2004; Pawelca i in., 2004; Bandulasena i in., 2011].

Przykładowo Grzesik i in. [2004] przeprowadzili matematyczną analizę zjawiska tiksotropii w modelowanym układzie roztworu skrobi ziemniaczanej i gumy ksantowej. Zaproponowali wykładniczy model reologiczny dla badanego układu oraz wyznaczyli jego parametry na podstawie wyników doświadczeń.

Z kolei Grzybowski [2004] zaproponował matematyczny model degradacji cząsteczki polimeru składającej się pierwotnie ze 100 segmentów na pojedyncze elementy. Rozpad cząstki był przypadkowy, a proces opisano układem równań różniczkowych.

Kembłowski i in. [2001] zastosowali model Crossa, który dobrze opisywał krzywe lepkości emulsji olej w wodzie.

Badania eksperymentalne wybranych roztworów opisano w kilku pracach. Na przykład Mihranyan i in. [2007] wykonali pomiary dla roztworu CMC i alg *Cladophora* dla niskich wartości stężenia: 0,025; 0,050; 0,100% wagowych. Kim i Yoo [2006] badali własności reologiczne gumy ksantowej dla zakresu stężeń od 0,2 do 0,8%. Z kolei Bengoechea i in. [2006] badali reologię i mikrostrukturę emulsji stabilizowanej glutenem i białkiem soi. W praktyce przemysłowej charakterystyki reologiczne wyznaczane są za pomocą reometrów. W pracy Kiljańskiego i in. [2009] przedstawiono przykłady inżynierskiego zastosowania wyników pomiarów reometrycznych. Z przeprowadzonego przeglądu literatury widać, że problematyka związana z wyznaczaniem charakterystyk reologicznych wybranych roztworów jest nadal aktualna.

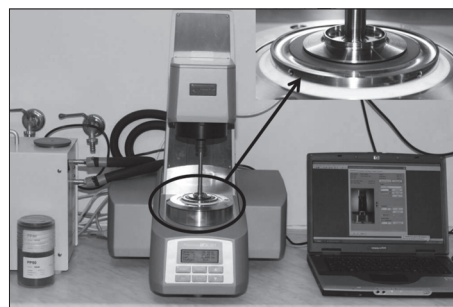
**Wodny roztwór soli sodowej karboksymetylocelulozy (CMC)** jest bardzo często stosowany w przemyśle jako stabilizator lub zagęstnik. Ze względu na szerokie spektrum zastosowań bardzo ważna jest znajomość charakterystyk reologicznych tego związku. W zależności od stężenia oraz producenta soli sodowej karboksymetylocelulozy, roztwór CMC ma własności reologiczne charakterystyczne dla płynów newtonowskich - dla bardzo niskich stężeń roztworu [Jaworski i Kiljański, 2005] lub nienewtonowskich: rozrzedzanych ścinaniem lub lepkością [Kästner i in. 1997; Jaworski i Kiljański, 2005].

Dobór właściwego modelu, zwłaszcza dla substancji wykazujących silne własności nienewtonowskie, jest dużym problemem w przypadku symulacji CFD. Stąd wyznaczenie charakterystyk reologicznych wodnego roztworu CMC, a następnie dobór właściwego modelu postawiono za cel niniejszej pracy.

### Badania doświadczalne

#### Aparatura pomiarowa

Charakterystyki reologiczne wyznaczono przy zastosowaniu reometru modułowego MCR 301 firmy Anton Paar (Rys. 1) i układu stożek-platek w rotacyjnym trybie pracy. Szerokość szczeliny pomiędzy stożkiem, a płytką wynosiła  $d = 0,048$  mm.



Rys. 1. Układ pomiarowy: reometr modułowy MCR 301 z układem stożek-platek firmy Anton Paar

Pomiary wykonano w warunkach izotermicznych w zakresie szybkości ścinania od 0,01 do 500 s<sup>-1</sup>. W układzie była utrzymywana stała temperatura dzięki zastosowaniu płytki Peltiera. Badania przeprowadzono w temperaturach równych: 20; 30; 40 i 50°C.

#### Materiały

Badano wodny roztwór soli sodowej karboksymetylocelulozy, CMC typ *Blanose 9H4* o stężeniu 1,0 oraz 2,0%.

#### Metodyka

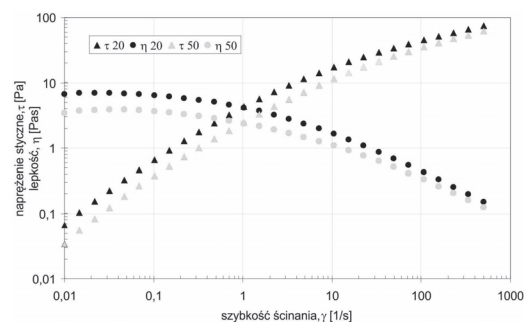
W wyniku przeprowadzonych pomiarów otrzymano krzywe płynięcia i można było ocenić, jak zmieniła się (w danej temperaturze) lepkość badanego płynu wraz ze wzrostem szybkości ścinania.

Zbadano również dopasowanie modeli reologicznych, dostępnych w bibliotece programu *RHEOPLUS/32 Multi3 V2.81*, do otrzymanych eksperymentalnie krzywych płynięcia.

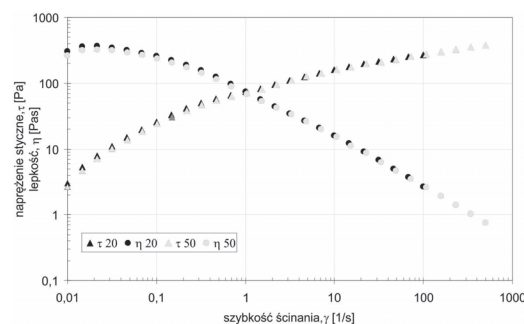
### Wyniki i dyskusja

#### Krzywe płynięcia – wpływ temperatury

W celu jakościowej interpretacji otrzymanych wyników sporządzono wykresy zależności lepkości i naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla skrajnych wartości temperatury, to jest 20 i 50°C oraz stężenia  $C_p$  roztworu CMC 1,0 i 2,0% (Rys. 2 i 3).



Rys. 2. Krzywe płynięcia, wodny roztwór CMC, stężenie 1,0%,  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $50^\circ\text{C}$



Rys. 3. Krzywe płynięcia, wodny roztwór CMC, stężenie 2,0%,  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $50^\circ\text{C}$

Stwierdzono, że wpływ temperatury na krzywe płynięcia był szczególnie silny dla roztworu o stężeniu 1,0% (Rys. 3), zwłaszcza przy małych szybkościach ścinania.

Z kolei dla roztworu 2,0% krzywe płynięcia praktycznie się ze sobą pokrywały w całym zakresie szybkości ścinania (od 0,2 do 500 1/s). Fakt ten można tłumaczyć konsystencją roztworu o stężeniu 2% – roztwór ten miał postać żelu. Należy również podkreślić, że dla niskiego zakresu szybkości ścinania lepkość roztworu 1% była około 50 razy mniejsza od lepkości roztworu 2%.

Współczynnik przesunięcia  $a_T$  krzywych lepkości względem siebie dla różnych temperatur może być obliczony z następującej zależności [Wilczyński, 2001]:

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_r)} \quad (1)$$

gdzie:

$\eta(T)$  – lepkość roztworu w danej temperaturze,

$\eta(T_r)$  – lepkość w temperaturze odniesienia.

Współczynnik przesunięcia krzywej lepkości dla roztworu CMC o stężeniu 1,0% obliczony ze wzoru (1) wyniósł  $a_T = 0,51$  dla niskich wartości szybkości ścinania ( $\dot{\gamma} = 0,01 \div 1,0$  1/s) oraz  $a_T = 0,83$  dla wysokich wartości szybkości ścinania ( $\dot{\gamma} = 100 \div 500$  1/s). Z kolei dla roztworu o stężeniu 2,0% współczynnik  $a_T$  był odpowiednio równy 0,71 i 0,91. W analizowanym przykładzie temperaturą odniesienia była temperatura 20°C, natomiast temperaturą obliczeniową 50°C.

#### Dobór modelu do eksperymentalnej krzywej płynięcia

Otrzymane eksperymentalnie krzywe płynięcia zostały porównane z modelem *Ostwalda-de Waele'a* oraz modelem wyrażonym w postaci wielomianu logarytmicznego czwartego stopnia.

**Model Ostwalda-de Waele'a** jest najprostszym modelem reologicznym, opracowanym dla uogólnionej cieczy newtonowskiej [Wilczyński, 2001]. W praktyce zastosowanie tego modelu umożliwia analityczne rozwiązanie bardzo wielu zagadnień opracowanych teoretycznie dla uogólnionych cieczy newtonowskich. Uogólnione równanie modelu *Ostwalda-de Waele'a* można zapisać jako [Kembłowski, 1973]

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

gdzie:

$k$  – współczynnik konsystencji [ $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ],

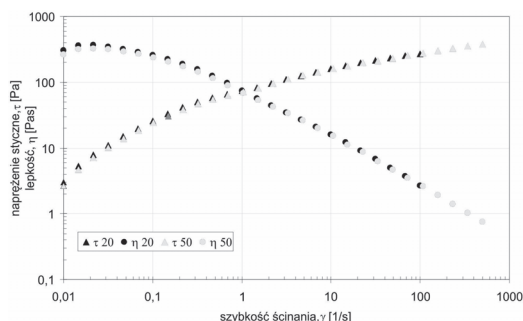
$n$  – wskaźnik płynięcia [-].

W niniejszej pracy model *Ostwalda-de Waele'a* opisano zależnością

$$y = ax^b \quad (3)$$

gdzie:  $a$  i  $b$  – współczynniki regresji odpowiadające parametrom  $n$  i  $k$  w równaniu *Ostwalda-de Waele'a*.

Krzywe płynięcia wyznaczone z modelu *Ostwalda-de Waele'a* różniły się od danych eksperymentalnych (Rys. 4).



Rys. 4. Dopasowanie wybranych modeli do krzywej płynięcia, roztwór CMC,  $C_p = 1,0\%$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$

**Model wyrażony w postaci wielomianu logarytmicznego** miał najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych:

$$y = ax^b x^{c \ln(x)} x^{d(\ln(x))^2} x^{e(\ln(x))^3} \quad (4)$$

gdzie:  $a, b, c, d, e$  – współczynniki regresji.

Współczynniki regresji obliczone dla obu modeli oraz dla danych eksperymentalnych zostały zestawione w tab. 1.

Tab. 1. Współczynniki regresji wyznaczone dla modelu *Ostwalda-de Waele'a* oraz dla modelu wyrażonego w postaci wielomianu logarytmicznego 4. stopnia

Model	Roztwór CMC $C_p = 1,0\%$				Roztwór CMC $C_p = 2,0\%$		
	Temperatura						
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C
Model <i>Ostwalda</i>	$a = 2,8891$ $b = 0,6267$	$a = 2,6180$ $b = 0,6387$	$a = 2,5147$ $b = 0,6464$	$a = 1,9184$ $b = 0,6419$	$a = 56,402$ $b = 0,4390$	$a = 49,797$ $b = 0,5085$	$a = 42,63$ $b = 0,3963$
Wielomian log 4. st.	$a = 4,1764$ $b = 0,7114$ $c = -0,0460$ $d = -5,5 \cdot 10^{-4}$ $e = 2,5 \cdot 10^{-4}$	$a = 3,6062$ $b = 0,7441$ $c = -0,0450$ $d = -9,7 \cdot 10^{-4}$ $e = 2,6 \cdot 10^{-4}$	$a = 3,4474$ $b = 0,7506$ $c = -0,0438$ $d = -9,0 \cdot 10^{-4}$ $e = 2,2 \cdot 10^{-4}$	$a = 2,4115$ $b = 0,7414$ $c = -0,0354$ $d = -1,8 \cdot 10^{-4}$ $e = 2,4 \cdot 10^{-5}$	$a = 75,386$ $b = 0,3577$ $c = -0,0247$ $d = 0,0059$ $e = -9,6 \cdot 10^{-4}$	$a = 80,358$ $b = 0,3724$ $c = -0,0493$ $d = 0,0099$ $e = -9,6 \cdot 10^{-4}$	$a = 63,822$ $b = 0,3963$ $c = -0,0375$ $d = 0,0057$ $e = -4,7 \cdot 10^{-4}$

#### Wnioski

W pracy przedstawiono w postaci krzywych płynięcia wyniki badań doświadczalnych uzyskanych w reometrze modułowym *MCR 301*.

W zakresie od 20 do 50°C stwierdzono istotny wpływ temperatury na zmianę lepkości roztworu CMC o stężeniu 1,0%. Natomiast dla roztworu CMC o stężeniu 2,0% wpływu temperatury na własności reologiczne nie ustalono.

Zbadano również dopasowanie modeli do danych doświadczalnych. Stwierdzono najlepsze dopasowanie dla modelu wyrażonego w postaci wielomianu logarytmicznego 4. stopnia. Model ten w praktyce może być zaimplementowany do obliczeń CFD przede wszystkim dla roztworu o stężeniu 1,0%.

#### LITERATURA

- Bandulasena H.C.H, Zimmerman W.B., Ree J.M., 2011. An inverse method for rheometry of power-law fluids. *Meas. Sci. Technol.*, **22**, 125402. DOI: 10.1088/0957-0233/22/12/125402
- Bengochea C., Cordobés F., Guerrero A., 2006. Rheology and microstructure of gluten and soya-based o/w emulsions. *Rheol. Acta* **46**, 13-21. DOI: 10.1007/s00397-006-0102-6
- Grzesik M., Ptaszek A., Ptaszek P., Maryńczyk A., 2004. Model reologiczny wodnej mieszaniny skrobi ziemniaczanej i gumy ksantanowej. *Inż. Chem. Proc.*, **25**, 933-938
- Grzybowski P., 2004. Model termicznej degradacji polimerów. *Inż. Chem. Proc.*, **25**, 951-956
- Jaworski Z., Kiljański T., 2005. O charakterystykach reologicznych cieczy modelowych rozrzedzanych ścinaniem. *Inż. Chem. Proc.*, **26**, 513-522
- Kästner U., Hoffmann H., Dönges R., Hilbig J., 1997. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose. *Colloids Surf.*, **123-124**, 307-328. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03786-7
- Kembłowski Z., 1973. *Reometria płynów nienewtonowskich*, WNT, Warszawa
- Kembłowski Z., Sęk J., Krynke K., 2001. Własności reologiczne emulsji typu olej w wodzie w funkcji jej struktury. *Inż. Chem. Proc.*, **22**, 3C, 711-716
- Kiljański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K., 2009. *Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej*. EKMA, Warszawa
- Kim C., Yoo B., 2006. Rheological properties of rice starch-xanthan gum mixtures. *J. Food Eng.*, **75**, 120-128. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.04.002
- Mihranyan A., Edsman K., Strømme M., 2007. Rheological properties of cellulose hydrogels prepared from Cladophora cellulose powder. *Food Hydrocolloids*, **21**, 267-272. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.04.003
- Pawelec M.K., Sosnowski T.R., Matyja O., 2004. Wyznaczanie lepkości i sprężystości dylatacyjnej monowarstwy surfaktantu na powierzchni cieczy w warze Langmuira-Wilhelmy'ego. *Inż. Chem. Proc.* **25**, 1449-1454
- Wilczyński K., 2001. *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa

*Praca była finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr 3741/B/H03/2010/39.*

*Autorzy pracy składają serdeczne podziękowanie Panu Dyrektorowi K. Antosikowi z firmy EKMA za udostępnienie reometru MCR 301.*