

Jerzy HAPANOWICZ

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

Katedra Inżynierii Procesowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, Opole

Wpływ właściwości reologicznych fazy ciekłej na lepkość zawiesiny

Wstęp

O właściwościach reologicznych zawiesiny w głównej mierze decyduje udział objętości oraz parametry wchodzącej w jej skład fazy stałej. Jednak nie bez znaczenia są również cechy reologiczne samej cieczy, gdyż to do jej lepkości odnoszona jest lepkość całej substancji dwufazowej [Bandrowski i in., 1995; Tropea i in., 2007]. Ciecz stanowiąca w zawieszynie ciągle środowisko rozpraszające może charakteryzować się właściwościami płynu niutonowskiego lub nieniuonowskiego. Stosunkowo dobrze poznane i opisane są właściwości zawiesin tworzonych przez ciecz niutonowską oraz monodispersyjną fazę stałą. Substancje takie zachowują charakter reologiczny fazy ciekłej lub też stają się płynami nieniuonowskimi; najczęściej rozrzedzanymi ścinaniem lub z granicą płynięcia [Dziubiński i Prywer, 2009; Błażejowski, 2015]. Z uwagi na objętość niniejszej pracy trudno jest w niej dokonać szczegółowej analizy istniejącego stanu wiedzy w tym zakresie. Jednak uwagę zwraca brak jasnych doniesień odnośnie tego, jaki wpływ na właściwości zawiesiny ma charakter reologiczny samej cieczy oraz jaki wpływ na te właściwości ma udział i parametry rozproszonej w cieczy nieniuonowskiej fazy stałej. Odpowiedzi na te pytania mają istotne znaczenie praktyczne m.in. dla przemysłu tworzyw sztucznych, gdzie na etapie przetwarzania stopionych polimerów wprowadza się do nich fazę stałą (tzw. napelniacz), modyfikującą parametry użytkowe gotowego produktu. Jako przykład wskazać można wyroby z biodegradowalnych tworzyw sztucznych. Są one formowane na typowych wylaczarkach matrycowych, jednak w ich wnętrzu zamiast czystego ciekłego polimeru płynie jego mieszanina z rozdrobnioną roślinną fazą stałą. Właściwe rozpoznanie związków z tym problemem wpisuje się w trendy badań odnośnie właściwości reologicznych zawiesin [Mewis i Wagner, 2009]. Mając powyższe na uwadze, jako główny cel pracy przyjęto eksperymentalną ocenę lepkości oraz charakteru reologicznego zawiesin tworzonych przez ciecz nieniuonowskie oraz fazę stałą o różnym pochodzeniu.

Badania doświadczalne

Materiały. Badaniom poddano zawiesiny spreparowane z czterech cieczy i trzech ciał stałych. Cieczami były trzy typowe pseudoplastyczne roztwory polimeru *Rokrysol-1* oraz olej maszynowy, stanowiący niutonowską ciecz odniesienia. Parametry reologiczne, gęstość oraz przyjęte oznaczenia cieczy zawarto w tab. 1.

Tab. 1. Właściwości faz tworzących badane zawiesiny, $t=20^{\circ}\text{C}$

Faza ciekła					
Rodzaj	Oznaczenie	k	n	ρ , [kg/m ³]	Cechy polarne
wodne roztwory polimeru	P1	0,076	0,690	999,9	hydrofilowe
	P2	0,207	0,671	1000,3	
	P3	0,327	0,660	1001,1	
olej	O1	0,024	1,000	869,9	hydrofobowe
Faza stała					
Rodzaj	Oznaczenie	ρ , [kg/m ³]	Kształt ziaren	Cechy polarne	
łupiny	Ł	1485	nieregularne strzępki	hydrofobowe	
węgiel	W	1629	nieregularne bryłki	hydrofobowe	
zendra	Z	5359	nieregularne płytki	hydrofilowe	

Z kolei ciała stałe to: węgiel, zendra i łupiny orzechów ziemnych. Każdy z tych materiałów dokładnie wysuszono, zmielono i przesiano, uzyskując identyczne ich frakcje o rozmiarze ziaren $63 \div 125 \mu\text{m}$. Wykorzystano je do preparowania zawiesin o udziale objętościowym ciała stałego $5 \div 25\%$. Dobór fazy stałej nie był przypadkowy. Jej ziarna różniły się względem siebie oznaczoną eksperymentalnie gęstością materiałową ρ oraz kształtem i podatnością na agregację związaną z *fobowymi* lub *filowymi* cechami składników tworzących układ dwufazowy

(Tab. 1). W odróżnieniu od węgla i zendry, łupiny (materiał roślinny) mają strukturę włóknistą. Jednak po ich wysuszeniu (utrata elastyczności), rozdrobnieniu w młynku udarowym oraz rozdzielaniu na sicie, uzyskane do badań ziarna miały kształt bardziej nieregularnych „strzępków” niż rzeczywistych włókien, na co wskazały obserwacje mikroskopowe. Włókniste materiały roślinne ulegają pęcznieniu w wyniku imbibicji, przez co zmieniają swoją objętość. Proces ten wymaga jednak obecności wody, odpowiednio chłonnej struktury materiału, małych oporów dyfuzji w ośrodku oddającym wilgoć oraz odpowiednio długiego czasu. Wykorzystanie w badaniach stopionych tworzyw sztucznych (brak H₂O) nie było możliwe, jednak efekt ewentualnego pęcznienia łupin w wodnych roztworach modelowych znacząco ograniczono poprzez wysuszenie materiału i rozdrobnienie jego włókien, a przede wszystkim poprzez krótki czas przygotowania oraz badania (każdej próbki łącznie do 5 minut).

Metodyka. Ocenę właściwości reologicznych zawiesin prowadzono reometrem Rheotest-2 stosując układ dwóch cylindrów współosiowych, czyli podobnie jak inni badacze [Konijn i in., 2014]. Dla uzyskania identycznych warunków ścinania wszystkich próbek wykorzystano jeden układ cylindrów pomiarowych. Niestety w trakcie badań okazało się, że naprężenie ścinające w niektórych zawieszinach (zwłaszcza łupin) wykracza daleko poza wybrany zakres pomiarowy reometru, co uniemożliwiło zbadanie kilku próbek. Pomiar prowadzono w temperaturze 20°C , przygotowując zawiesiny metodą wagową bezpośrednio w zewnętrznym cylindrze reometru.

Wyniki i ich analiza

Równania modelowe. Do opisu krzywych płynięcia i krzywych lepkości badanych substancji próbowano wykorzystać różne równania modelowe. W odniesieniu do oleju i tworzonych z jego udziałem rozcieńczonych zawiesin był to klasyczny model *Newtona*

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad ; \quad \eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

Z kolei dla czystych roztworów polimerów oraz bardziej stężonych zawiesin próbowano stosować modele powszechnie zalecane dla substancji tego typu [Dziubiński, Kiljański, Sęk, 2009], np. często wykorzystywany model potęgowej *Ostwald-de Waele'a*

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad ; \quad \eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

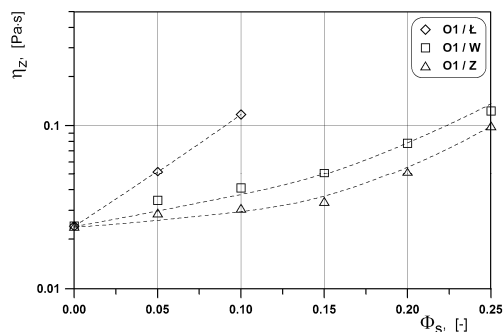
lub model *Herschela-Bulkleya* obowiązujący dla nieliniowych plastycz-nolepkich substancji z granicą płynięcia

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}^m \quad ; \quad \eta = \tau_0 / \dot{\gamma} + \eta_p \dot{\gamma}^{m-1} \quad (3)$$

W modelach tych: τ – naprężenie ścinające [Pa], $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [1/s], η – współczynnik lepkości [Pa·s], τ_0 – granica płynięcia [Pa], k, n, η_p, m – parametry danego modelu.

Pomimo prostoty przyjętych zależności należy zauważyć, że reprezentują one kolejno płyny pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu, czyli substancje o coraz bardziej złożonych właściwościach reologicznych.

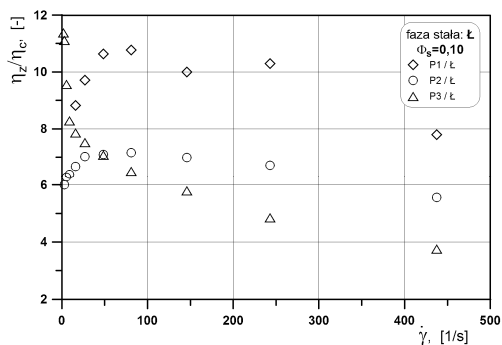
Zawiesiny w cieczy niutonowskiej. Analizę wyników badań rozpoczęto od oceny wpływu rodzaju i udziału objętości ciała stałego Φ_s na lepkość η_e tylko tych zawiesin, w których fazę ciekłą stanowiła ciecz niutonowska (Rys. 1). Okazało się, że oprócz udziału fazy stałej na lepkość zawiesiny istotny wpływ ma rodzaj tej fazy, co należy interpretować, jako wpływ wspomnianych już wcześniej parametrów charakteryzujących indywidualne cechy ziaren. Największy wzrost lepkości obserwowano dla zawiesin łupin. Był on zdecydowanie większy niż w przypadku identycznego udziału innych ciał stałych. Co więcej, w całym ocenianym zakresie stężeń zawiesiny węgla oraz zendry w oleju okazały się płynami niutonowskimi. Z kolei udział łupin w oleju powyżej 10 % obj. skutkował tym, że układ dwufazowy wykazywał cechy płynu nieniuonowskiego o dużej lepkości pozornej.



Rys. 1. Wpływ rodzaju i udziału fazy stałej na lepkość zawiesin olejowych

Powyższe informacje stanowią potwierdzenie doniesień niektórych badaczy, że do obliczania lepkości zawiesin nie można bezkrytycznie wykorzystywać polecanych w literaturze zależności nawet wtedy, gdy mają one zdaniem autora „uniwersalny” zakres stosowności. Równania te bardzo często uzależniają lepkość zawiesiny (nawet skoncentrowanej) jedynie od udziału fazy stałej, gdy tymczasem trudno z góry przewidzieć charakter reologiczny substancji, której właściwości są przez nie wyrażane [Luckham i Ukeje, 1999].

Zawiesiny w roztworach polimerów. Mając powyższe na uwadze, wyniki badań zawiesin polimerowych zdecydowano się analizować osobno dla każdej z wykorzystanych faz stałych. Dostępne w literaturze przedmiotu próby matematycznego opisu właściwości reologicznych zawiesin z nieniuetonowską fazą ciekłą spełniającą model (2) sprowadzają się głównie do równań korygujących wartości parametru k , przy pozostającej bez zmian wartości n [Dziubiński i Prywer, 2009]. Stąd też nasuwa się wniosek, że obecność fazy stałej w cieczy rozrzedzonej ścinaniem nie zmienia charakteru reologicznego zawiesiny, a jedynie wywołuje stałą dla danego rodzaju i udziału ziaren zmianę jej lepkości w stosunku do lepkości fazy ciekłej przy danej szybkości ścinania. Jednak takie podejście nie zawsze wydaje się słuszne, gdyż niezależnie od rodzaju ziaren można przyjąć hipotezę, że spadek lepkości (sił wewnętrznych) cieczy nieniuetonowskiej wynikający ze wzrostu szybkości jej ścinania będzie w pewnym stopniu rekompensowany wzrostem lepkości całego układu dwufazowego, wynikającym z interakcji pomiędzy ziarnami fazy stałej. Tym samym, w porównaniu do czystej cieczy istotnej zmianie ulegać może charakter reologiczny całej zawiesiny. W skrajnych warunkach ścinania jej lepkość będzie nawet stała, gdyż spadek sił tarcia wewnętrznego w cieczy będzie w porównywalnym stopniu rekompensowany siłami oddziaływanymi pomiędzy ziarnami. Wykres pokazany na rys. 2 ilustruje zmierzone zmiany lepkości

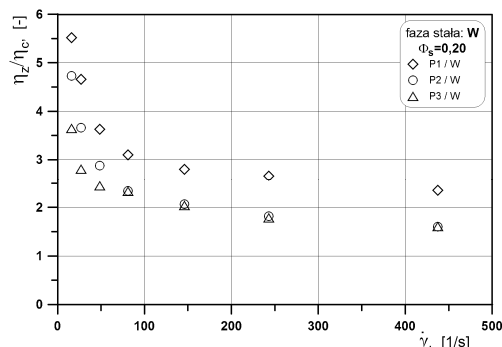


Rys. 2. Zmiany lepkości względnej zawiesin łupin w roztworach polimeru

zawiesin łupin η_z względem lepkości czystej fazy ciekłej η_c w roztworach polimerów poddanych różnym szybkościom ścinania. Jak z niego wynika, obecność fazy stałej w stopniu bardzo znaczącym zmienia lepkość substancji dwufazowej w stosunku do lepkości samej cieczy. Co więcej, poziom tych zmian nie jest taki sam dla różnych roztworów i różnych szybkości ścinania, chociaż rodzaj i udział fazy stałej (stosunkowo mały) są identyczne. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania obecność łupin w roztworach P1 i P2 skutkuje początkowo wzrostem względnej lepkości zawiesin, a następnie jej spadkiem. Z kolei w przypadku zawiesin łupin w roztworze P3 jej lepkość monotonicznie maleje. Warto przy tym zauważyć, że

w znacznym zakresie zmian szybkości ścinania lepkość względna zawiesin tworzonych z udziałem łupin jest tym większa, im wartość n w modelu (2) wskazuje na mniej nieniuetonowskie cechy charakteryzujące czystą fazą ciekłą (Tab. 1).

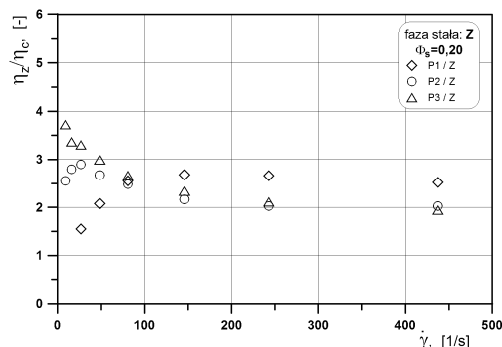
Z kolei lepkość względna zawiesin węgla wraz ze wzrostem szybkości ich ścinania monotonicznie malała, co ilustruje rys. 3. Pokazany na nim wykres sporządzono dla większego udziału objętości fazy stałej niż w przypadku łupin oczekując, że oddziaływania pomiędzy większą liczbą ziaren przełożą się na wzrost lepkości względnej zawiesin węgla, w porównaniu do zawiesin łupin.



Rys. 3. Zmiany lepkości względnej zawiesin węgla w roztworach polimeru

Tymczasem okazało się, że pomimo identycznego rozmiaru ziaren węgla i łupin oraz ich porównywalnej gęstości (Tab. 1), wzrost lepkości względnej polimerowych zawiesin węglowych jest mniejszy. Szczególnie wyraźne różnice w tym zakresie można zauważyć w odniesieniu do roztworu P1. Jednak w zakresie dużych szybkości ścinania w dalszym ciągu lepkość względna zawiesiny utworzonej z udziałem *najmniej* nieniuetonowskiej cieczy jest największa. Analiza pozostałych wyników badań polimerowych zawiesin węglowych pokazała również, że w przypadku mniejszych stężeń ciała stałego lepkość względna wszystkich tych substancji przewyższa lepkość fazy ciekłej jedynie ok. 2-krotnie i nie zależy od szybkości ścinania.

Charakter zmian lepkości względnej zawiesin zendry w roztworach polimeru okazał się niemal analogiczny jak dla łupin (Rys. 4).



Rys. 4. Zmiany lepkości względnej zawiesin zendry w roztworach polimeru

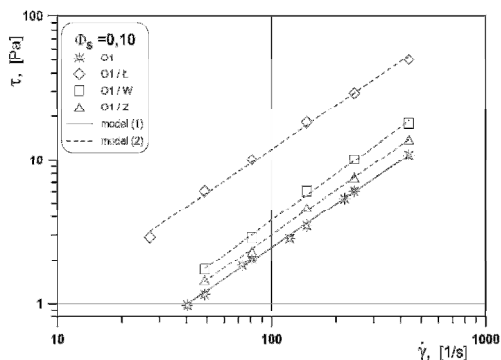
Niewielkie różnice ujawniły się w przypadku roztworu P1 i niskiego zakresu zmian szybkości ścinania. Poza tym, lepkość względna zawiesin zendry ulegała stabilizacji już przy niższych szybkościach ścinania, niż w przypadku zawiesin łupin lub węgla. Analogiczna tendencja zmian lepkości względnej ujawniła się także w przypadkach roztworów polimeru o innych udziałach ziaren zendry.

Z porównania wykresów na rys. 3 i 4 wynika, że przy takim samym udziale węgla i zendry oraz przy wyższych szybkościach ścinania lepkość względna zawiesin dąży do stałej wartości podobnego rzędu, niezależnie od parametrów cieczy nieniuetonowskiej. Jednak w przypadku zawiesin łupin osiągnięcie tej wartości wymagałoby znacząco większej szybkości ścinania zawiesiny. Wskazuje na to tendencja w rozkładzie punktów na rys. 2.

Ocena zmian lepkości względnej ma duże znaczenie praktyczne, gdyż pozwala określić wprost różnicę pomiędzy oporami przepływu określonego strumienia czystego polimeru np. w kanale wytłaczarki w porównaniu do oporów identycznego strumienia zawiesiny polimerowej. Jednak dla pełniejszej charakterystyki reologicznej substancji bardziej

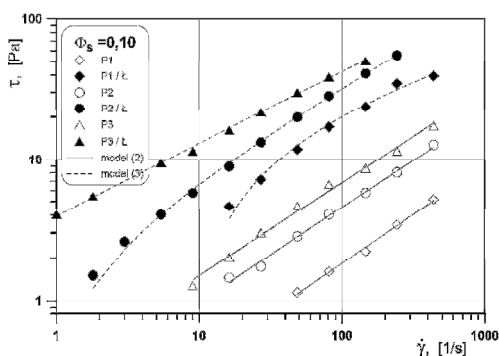
przydatna jest ocena ich krzywych płynięcia oraz próba ich opisanie modelami wskazującymi na określony typ płynu.

Zawiesiny olejowe. Na rys. 5. pokazano krzywe płynięcia zawiesin olejowych o stosunkowo niedużym udziale różnego rodzaju fazy stałej. Wykres uwzględnia również krzywą płynięcia czystego oleju, którą opisano modelem (1). Mając na uwadze doniesienia literaturowe, krzywe płynięcia zawiesin przybliżono modelem potęgowym (2) oczekując, że zawiesiny wykazywać będą cechy płynu rozrzedzanego ścinaniem. Oba modele okazały się skuteczne, przy czym należy zauważyć, że wartość n w równ. (2) dla każdej z analizowanych zawiesin okazała się niemal równa jedności. Oznacza to, że model (2) odpowiadał modelowi (1), a tym samym zawiesiny olejowe były płynami niutonowskimi, czyli analogicznie jak czysta faza ciepla.



Rys. 5. Krzywe płynięcia zawiesin olejowych

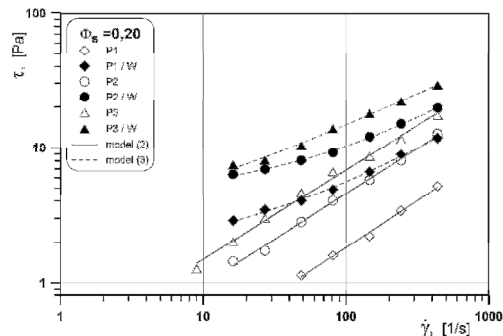
Podobną analizę przeprowadzono dla zawiesin łupin o stałym udziale objętości w różnych roztworach polimeru (Rys. 6). Krzywe płynięcia czystych cieczy opisano modelem (2), jednak wątpliwe okazały się wyniki prób jego wykorzystania także w odniesieniu do zawiesin.



Rys. 6. Krzywe płynięcia zawiesin łupin w roztworach polimeru

Wartość n w (2) była bardzo mała, natomiast wartość k nadnaturalnie duża, co oznacza, że funkcja wyrażająca model nie jest poprawna. Dodatkowo, odpowiadający zawiesinom rozkład punktów na rys. 6 również wskazuje, że nie powinny być one opisane funkcją potęgową. Zadawające efekty uzyskano stosując model (3), dotyczący płynu plastycznolepkiego. Wyraźnie różne od jedności wartości m w większości uzyskanych równań modelowych wskazały, że zawiesiny wykazują cechy substancji nieliniowo plastycznej, chociaż ich faz ciepla jest tylko rozrzedzana ścinaniem. Jednak wyraźnie należy dodać, że modelem (3) można dobrze opisać jedynie fragmenty krzywych płynięcia pokazane na rys. 6, bowiem wartości τ_0 w części uzyskanych równań przyjmowały wartości ujemne, co w odniesieniu do całej krzywej nie ma fizycznego sensu.

Również zawiesiny węgla w rozrzedzanej ścinaniem fazie cieplej wykazywały cechy płynów nieliniowo plastycznych; rys. 7. Jednak w ich przypadku granica płynięcia wyraźnie się już uwidoczniła, zarówno w rozkładzie punktów na wykresie, jak i w wartościach parametrów równ. (3). Powodów tego można by upatrywać w większym udziale fazy stałej, co nie znalazło jednak potwierdzenia w ocenie charakteru reologicznego zawiesin zendry. Co prawda w ich przypadku w ocenianym zakresie zmian szybkości ścinania ponownie najbardziej skuteczny w opisie krzywych płynięcia okazał się model (3), to jednak podobnie jak dla zawiesin łupin model ten może w pełni odzwierciedlać zachowanie się płynu przy bardzo małych szybkościach jego ścinania.



Rys. 7. Krzywe płynięcia zawiesin węgla w roztworach polimeru

Powodem tego może być zdecydowanie większa niż pozostałych ciał stałych gęstość ziaren zendry, a co za tym idzie ich większa skłonność do sedimentacji utrudniającej utworzenie pseudotrwałej struktury sprężystej.

Analizując łącznie krzywe płynięcia dla wszystkich przebadanych zawiesin można stwierdzić, że najbardziej stabilny charakter reologiczny wykazują zawiesiny utworzone z udziałem roztworu P3, niezależnie od rodzaju rozproszonej w nim fazy stałej. Roztwór ten w stosunku do pozostałych wykazywał w najwyższym stopniu cechy płynu rozrzedzanego ścinaniem, a zatem tworzone przez niego dla ziaren fazy stałej środowisko rozpraszające charakteryzowało się cechami najbardziej odbiegającymi od płynu niutonowskiego.

Wnioski

Analiza wyników badań pozwala sformułować kilka istotnych dla praktyki inżynierskiej wniosków, a mianowicie:

- obliczając lepkość zawiesin trzeba mieć na uwadze, że często o jej wartości w większej mierze decydują parametry fazy stałej niż jej udział objętości, czego najczęściej nie uwzględniają niestety polecane w literaturze roznania,
- obecność znacznej ilości fazy stałej w cieczy niutonowskiej wpływa nie tylko na jej lepkość, ale może również wywołać zmianę charakteru reologicznego układu w stosunku do czystej cieczy,
- charakter reologiczny zawiesiny z nieniuonowską fazą cieplą nie jest zgodny z charakterem tej fazy w stanie czystym i dlatego próby korygowania parametrów jej modelu potęgowego dla potrzeb opisu właściwości zawiesiny będą zazwyczaj mało skuteczne,
- przy obecnym stanie wiedzy, ustalenia lepkości zawiesin z nieniuonowską fazą cieplą w danych warunkach ich ścinania powinno bazować głównie na wynikach eksperymentu,
- zakres badań reometrycznych oraz matematyczny opis krzywych płynięcia może obejmować jedynie warunki prowadzenia rozważanego procesu rzeczywistego.

LITERATURA

- Bandrowski J., Merta H., Ziolo J., (1995). *Sedymentacja zawiesin. Zasady i projektowanie*. Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice
- Błażejowski R., (2015). *Sedymentacja cząstek ciała stałego. Podstawy teorii z przykładami zastosowań*. PWN, Warszawa
- Dziubiński M., Kiliański T., Sęk J., (2009). *Podstawy reologii i reometrii płynów*. Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź
- Dziubiński M., Prywer J., (2009). *Mechanika ośrodków dwufazowych*. WNT, Warszawa
- Konijn B.J., Sanderink O.B.J. Kruyt N.P., (2014). Experimental study of the viscosity of suspensions: Effect of solid fraction, particle size and suspending liquid. *Powder Technol.*, 266, 61-69. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.05.044
- Luckham P.F., Ukeje M.A., (1999). Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems. *J. Coll. Interface Sci.*, 220, 347-356. DOI: 10.1006/jcis.1999.6515
- Mewis J., Wagner N.J., 2009. Current trends in suspension rheology. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 157, 147-150. DOI: 10.1016/j.nfm.2008.11.004
- Tropea C., Yarin A.L., Foss J.F., (2007). *Springer handbook of experimental fluid mechanics*. Springer