

WOJCIECH ORCIUCH

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Modelowanie własności reologicznych zawiesiny aglomeratów fraktalopodobnych

Wprowadzenie

Zawiesiny zawierające cząstki stałe w postaci agregatów i aglomeratów występują w wielu procesach przemysłowych oraz obecne są zarówno w produktach codziennego użytku, jak i w nowoczesnych produktach o programowanych własnościach, wykorzystywanych jako materiały optyczne, elektroniczne, leki czy płyny chłodnicze. Szczególne znaczenie wśród tych materiałów mają nanocząstki, które w zawiesinie tworzą złożone, fraktalopodobne struktury. Własności reologiczne takich zawiesin zależą nie tylko od masowego udziału fazy stałej w zawiesinie, ale też od rozmiaru i formy aglomeratów. Te ostatnie własności możemy precyzyjnie kontrolować w procesie wytwarzania i stabilizacji zawiesiny, otrzymując produkt o pożądanym własnościach reologicznych.

Jednym z typowych materiałów do wytwarzania stabilnych nanozawiesin jest syntetyczna krzemionka. Praktyczne sposoby wytwarzania takich zawiesin oraz metody modelowania tych procesów zostały przedstawione ostatnio np. w pracach [1, 2]. Jednym z głównych problemów przy modelowaniu takich procesów jest właściwe wyznaczenie lepkości, która zmienia się w czasie i przestrzeni wskutek zmian w strukturze fazy rozproszonej.

Struktura cząstek krzemionki wynika z metody ich produkcji. W metodzie płomieniowej powstają najpierw lite cząstki, które następnie ulegają trwałej agregacji za pomocą mostków krystalicznych. W efekcie otrzymuje się porowate agregaty o rozmiarach rzędu 100 nm. Agregaty te zbijają się w zawiesinach w znacznie większe aglomeraty o rozmiarach rzędu kilkunastu mikrometrów. Wytworzenie stabilnej nanozawiesiny polega wprawdzie na rozbiciu (deaglomeracji) dużych struktur na pierwotne, a następnie na stabilizacji zawiesiny np. poprzez właściwy dobór wartości pH.

Fraktalna struktura aglomeratów krzemionki

Agglomeraty krzemionki można opisać za pomocą struktury bifraktalnej. Fraktalną strukturę mają trwałe agregaty pierwotne, które tworzą w zawiesinach inne większe, fraktalopodobne elementy. Duże aglomeraty to elementy pierwotne złączone siłami elektrostatycznymi i adhezji, a można je rozbić w polu naprężeń hydrodynamicznych. W efekcie otrzymuje się nanozawiesinę agregatów pierwotnych.

Rozmiar aglomeratu fraktalopodobnego wynika z wyrażenia na liczbę elementów pierwotnych w aglomeracie N

$$N = m / m_0 = (L / L_0)^{D_f} \quad (1)$$

gdzie m i m_0 to masy, a L i L_0 to rozmiary (odpowiednio aglomeratu i agregatu pierwotnego) D_f

oznacza wymiar fraktalny aglomeratu. Jeśli pozorny ułamek objętościowy elementów pierwotnych w zawiesinie wynosi φ_0 , to pozorny ułamek objętościowy aglomeratów w zawiesinie równy jest

$$\varphi_{eff} = \varphi_0 N^{(3-D_f)D_f} \quad (2)$$

W pracy wykorzystano model *Buyevicha* [3] do wyznaczenia lepkości pozornej zawiesiny μ

$$M(\varphi_{eff}, Pe) = \mu / \mu_{liquid} \quad (3)$$

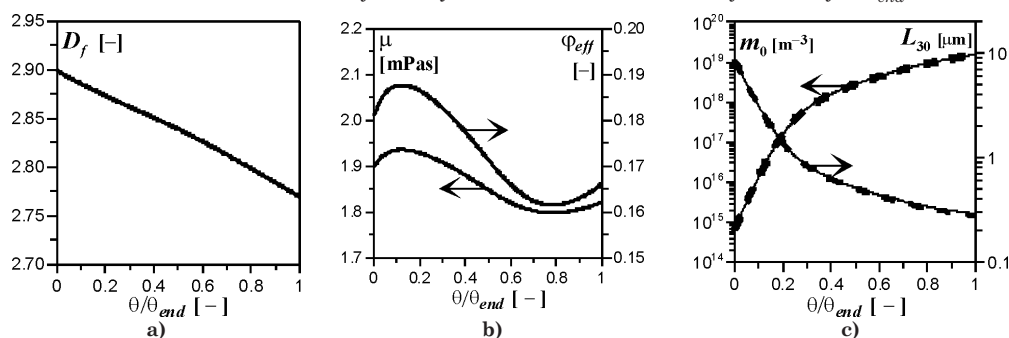
gdzie M jest lepkością względną zależną od pozornego ułamka objętości fazy stałej i liczby *Pecleta* Pe , zależnej od rozmiaru cząstek. Informacje o rozkładzie rozmiarów agregatów i aglomeratów uzyskano rozwiązując bilans populacji metodą kwadratur (QMOM). Dane z bilansu populacji pozwoliły na określenie wartości φ_{eff} i Pe .

Opis badań

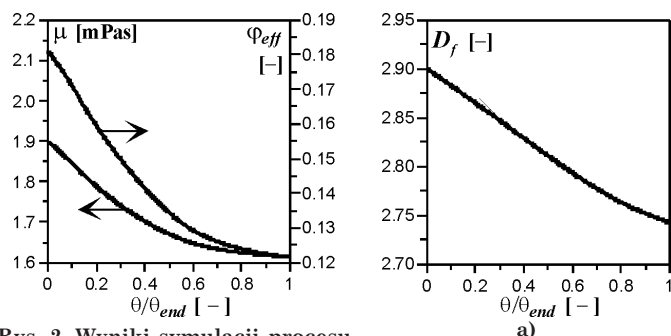
Rozważono trzy procesy wpływające na zmianę lepkości zawiesiny: aglomerację, rozpad i restrukturyzację cząstek. Restrukturyzacja opisuje zmiany wymiaru fraktalnego aglomeratów wskutek ich rozpadu i aglomeracji oraz z powodu działania naprężeń hydrodynamicznych na aglomerat. Szczegółowy opis tych procesów można znaleźć w pracach [1, 2].

Obliczenia wykonano dla układu jednowymiarowego, przy stałej wartości szybkości dyssypacji energii $\epsilon = 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$. Rozważano zawiesinę syntetycznej krzemionki w wodzie o stężeniu masowym 5%. Zbadano wpływ jednocześnie działających efektów aglomeracji, rozpadu i restrukturyzacji aglomeratów na zmiany lepkości pozornej zawiesiny w czasie. Rozważano wspólny efekt aglomeracji pery- i ortokinetycznej oraz rozpad jednorodny o różnych szybkościach dobieganych tak, aby procesem dominującym był rozpad lub aglomeracja. W pierwszym przypadku stała szybkości rozpadu wynosiła 10, a w drugim miała wartość 0,1.

Wyniki symulacji zostały zaprezentowane przy użyciu czasu bezwymiarowego $\theta = t(\epsilon/\nu)^{1/2}$ gdzie t to czas rzeczywisty, a $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ oznacza lepkość kinematyczną fazy ciągłej. Symulacje kończono w czasie bezwymiarowym $\theta_{end} = 6$.



Rys. 1. Wyniki symulacji procesu jednoczesnej aglomeracji, rozpadu i restrukturyzacji z dominującym rozpadem: zmiany w czasie: (a) wymiaru fraktalnego D_f ; (b) lepkości pozornej zawiesiny μ i pozornego ułamka objętościowego fazy stałej φ_{eff} oraz (c) liczbowego stężenia cząstek m_0 i średniego rozmiaru cząstek L_{30}



Rys. 2. Wyniki symulacji procesu jednoczesnej aglomeracji i rozpadu z dominującym rozpadem (z pominięciem efektu restrukturyzacji): zmiany w czasie lepkości pozornej zawiesiny μ i pozornego ułamka objętościowego fazy stałej ϕ_{eff}

Analiza wyników modelowania

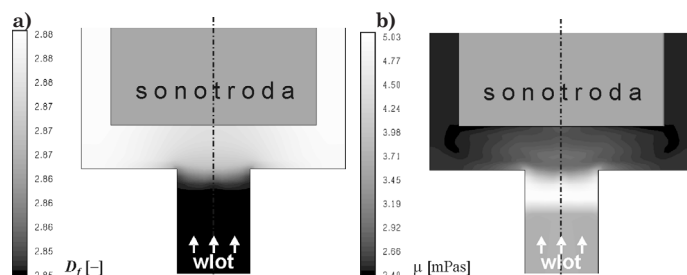
Na rys. 1 zaprezentowano wyniki symulacji dla procesu zdominowanego przez rozpad aglomeratów. W takich warunkach następuje wzrost zerowego momentu liczbowego rozkładu rozmiaru cząstek m_0 (czyli liczbowego stężenia cząstek) oraz spadek rozmiarów cząstek, które na rysunku zostały wyrażony przez wartość średnią L_{30} . Aglomeracja i rozpad powodują spadek wymiaru fraktalnego, natomiast restrukturyzacja wpływa na wzrost D_f . Stałe szybkości tych procesów zostały tak dobrane, że dominuje rozpad powodujący zmniejszanie się wymiaru fraktalnego cząstek w czasie działania naprężenia. Pozorny ułamek objętościowy fazy stałej ϕ_{eff} zmienia się w czasie na wskutek przeciwstawnych procesów rozpadu i aglomeracji oraz z powodu restrukturyzacji aglomeratów. W efekcie obserwujemy niemonotoniczne zmiany wartości ϕ_{eff} w czasie, które są efektem chwilowych zmian struktury i rozmiarów cząstek. Za zmianami pozornego ułamka objętościowego fazy stałej podążają zmiany lepkości pozornej zawiesiny μ . Z uwagi na niewielkie stężenie fazy stałej, lepkość pozorna zawiesiny jest nie wiele większa od lepkości fazy ciągłej $\mu_{liquid} = 1$ mPas. Na rys. 2 pokazano wynik symulacji tych samych procesów rozpadu i aglomeracji, ale przy założeniu, że nie zachodzi restrukturyzacja aglomeratów ($D_f = 2,9$). W tym przypadku lepkość monotonicznie spada w czasie. Analiza uzyskanych wyników wykazała jednak, że zaniedbanie restrukturyzacji może prowadzić do dużych błędów w bilansie masy.

Wyniki modelowania procesu zdominowanego przez aglomerację przedstawiono na rys. 3. Spadkowi liczby cząstek towarzyszy wzrost rozmiarów oraz spadek wymiaru fraktalnego aglomeratów. W szczególności, wzrost rozmiarów fazy rozproszonej powoduje, że pozorny ułamek objętościowy cząstek w zawieszynie silnie rośnie aż do wartości charakterystycznej dla stanu ścisłego upakowania. Pociąga to za sobą oczywiście znaczący wzrost lepkości pozornej zawiesiny.

Liniami ciągłymi na rys. 1–3 pokazano wyniki uzyskane przy wykorzystaniu metody QMOM. Dodatkowo, na rys. 1c i 3c umieszczono wyniki w postaci linii przerywanych osiągnięte za pomocą pełnego modelowania funkcji rozkładu rozmiarów cząstek. W tym celu wykorzystano precyzyjną, ale bardzo czasochłonną, metodę klas. Oba sposoby rozwiązania bilansu populacji dają bardzo zbliżone wyniki co potwierdza, że metoda QMOM działa nie tylko szybko, ale też z odpowiednią precyzją.

Nanozawiesiny wytwarza się w praktyce zwykle w aparatach generujących silne naprężenia hydrodynamiczne, np. za pomocą ultradźwięków. Na rys. 4 przedstawiono wyniki sy-

Rys. 3. Wyniki symulacji procesu jednoczesnej aglomeracji, rozpadu i restrukturyzacji z dominującą aglomeracją: zmiany w czasie: (a) wymiaru fraktalnego D_f ; (b) lepkości pozornej zawiesiny μ i pozornego ułamka objętościowego fazy stałej ϕ_{eff} oraz (c) liczbowego stężenia cząstek m_0 i średniego rozmiaru cząstek L_{30}



Rys. 4. Wyniki symulacji procesu deaglomeracji w celi ultradźwiękowej: (a) rozkład wymiaru fraktalnego D_f oraz (b) rozkład lepkości pozornej zawiesiny μ w osiowym przekroju aparatu

mulacji procesu deaglomeracji cząstek krzemionki w przepływowej, cylindrycznej celi ultradźwiękowej, wyposażonej w sonotrodę o średnicy 14 mm, pracującą z efektywną mocą 46 W. Deaglomeracji poddawano zawieszynę cząstek krzemionki w wodzie o stężeniu masowym 20%. Rys. 4a przedstawia efekt restrukturyzacji. Rozbijane w celi aglomeraty krzemionki stają się bardziej kompaktowe (rośnie ich wymiar fraktalny). Na rys. 4b pokazano rozkład lepkości pozornej zawiesiny. Obserwujemy najpierw niewielki wzrost lepkości na wlocie pod sonotrodę, a później jej spadek. Niemonotoniczny przebieg zmian lepkości jest wynikiem wpływu konkurencyjnych efektów rozpadu, aglomeracji i restrukturyzacji na pozorny ułamek objętości cząstek w zawieszynie. Szczegóły dotyczące eksperymentów i modelowania oraz szereg innych wyników procesu deaglomeracji w opisanym celi ultradźwiękowej zostały opublikowane w pracy [2].

Podsumowanie

W pracy pokazano możliwości modelowania lepkości zawiesin bazując na bezpośrednim opisie struktury, stężenia i rozmiarów fazy rozproszonej, bez użycia fenomenologicznych modeli reologicznych. Pokazano też możliwość przewidywania własności tiksotropowych zawiesiny jako funkcji historii zmian struktury i rozkładu rozmiaru aglomeratów.

LITERATURA

1. J. Bałdyga, W. Orciuch, Ł. Makowski, K. Malik, G. Özcan-Taşkin, W. Eagles i G. Padron: Industrial & Engineering Chemistry Research 47, 3652 (2008).
2. J. Bałdyga, Ł. Makowski, W. Orciuch, C. Sauter i H. Schuchmann: Chemical Engineering Research and Design 86, 1369 (2008).
3. Yu. A. Buyevich i S. K. Kapsov: J. Non-Newt. Fluid. Mech. 86, 157 (1999).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy.