

Marek OCHOWIAK, Lubomira BRONIARZ-PRESS

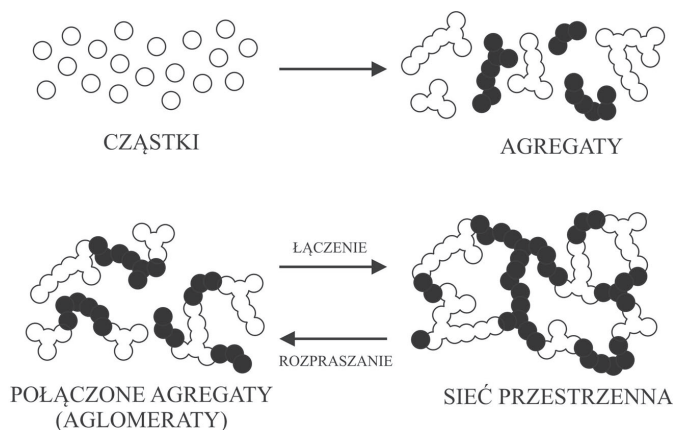
e-mail: marek.ochowiak@put.poznan.pl

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Właściwości reologiczne wodnych zawiesin krzemionek

### Wstęp

Koloidalne zawiesiny dwutlenku krzemu znajdują coraz szersze zastosowanie w nauce i technologii. Można je znaleźć m.in. w żelach i szklach krzemionkowych, farbach, lakierach i piankach, uwodnionej celulozie, papierze, ceramice oraz w elementach optycznych i elektronicznych. Dwutlenek krzemu uzyskany w procesie hydrolizy termicznej, znalazł również szerokie zastosowanie w technologii farmaceutycznej i kosmetycznej [1–4]. Cząsteczki krzemionki oddziałują wzajemnie tworząc aglomeraty. Schemat przedstawiający tworzenie się agregatów, aglomeratów i sieci przestrzennej przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat przedstawiający oddziaływania pomiędzy cząstkami krzemionki w cieczy [5]

W płynach dwutlenek krzemu poprzez tworzenie wiązań hydrogenowych tworzy trójwymiarowy żel (łączenie następuje w spoczynku), który stosunkowo łatwo rozpada się pod wpływem ciśnienia (przy ścinaniu), wykazując efekt tiksotropowy. Podczas działania sił ścinających zawiesiny krzemionek wykazują różne cechy w zależności od fizycznych i chemicznych właściwości takich, jak: rozmiary cząstek i ich rozkład, kształt cząstek, udział cząstek stałych w roztworze, ładunki i wzajemne oddziaływania pomiędzy cząstkami a ośrodkiem dyspergującym [5, 6], czego odzwierciedleniem są właściwości reologiczne takich zawiesin.

### Część eksperymentalna i wyniki pomiarów

#### Stanowisko badawcze i odczynniki

W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych właściwości reologicznych wodnych roztworów krzemionek o udziałach masowych krzemionki od 1 do 10%. W skład zestawu pomiarowego wchodziły reometr z łożyskowaniem powietrznym MCR 301 firmy Anton Paar wraz z termostatem.

Wszystkie badane próbki wstępnie ścinano z szybkością  $1000 \text{ s}^{-1}$  w czasie 100 s. Badania prowadzono w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Do ba-

Tab. 1. Właściwości badanych krzemionek [5]

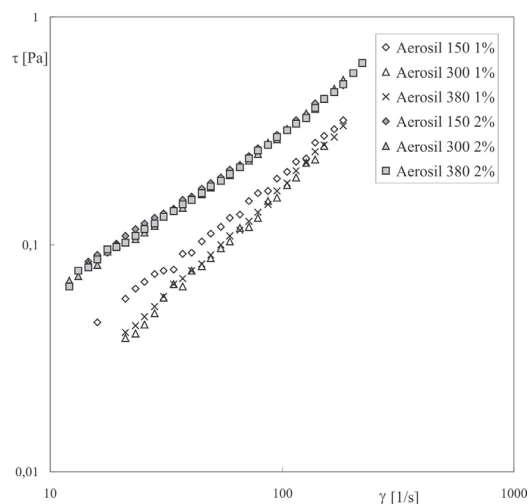
	Aerosil 150	Aerosil 300	Aerosil 380
Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	150±15	300±30	380±30
Średni rozmiar cząstki [nm]	14	7	7

dań wybrano hydrofilowe krzemionki o nazwach handlowych *Aerosil 150*, *Aerosil 300* i *Aerosil 380* firmy *Evonik Degussa Polska Sp. z o.o.* Właściwości pierwotne cząstek krzemionek przedstawiono w tab. 1.

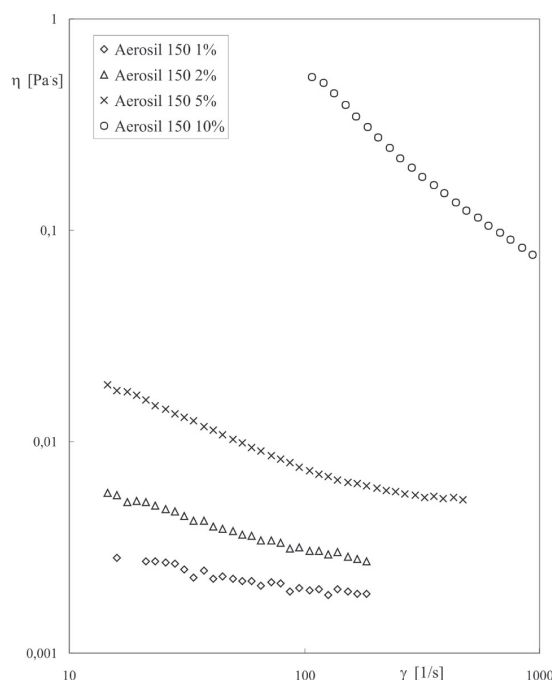
#### Wyniki badań reologicznych

Na rys. 2 przedstawiono uzyskane zależności naprężeń ścinających od zadanej wartości szybkości ścinania, a na rys. 3 i 4 krzywe lepkości wodnych zawiesin zawierających odpowiednio *Aerosil 150* i *Aerosil 380*.

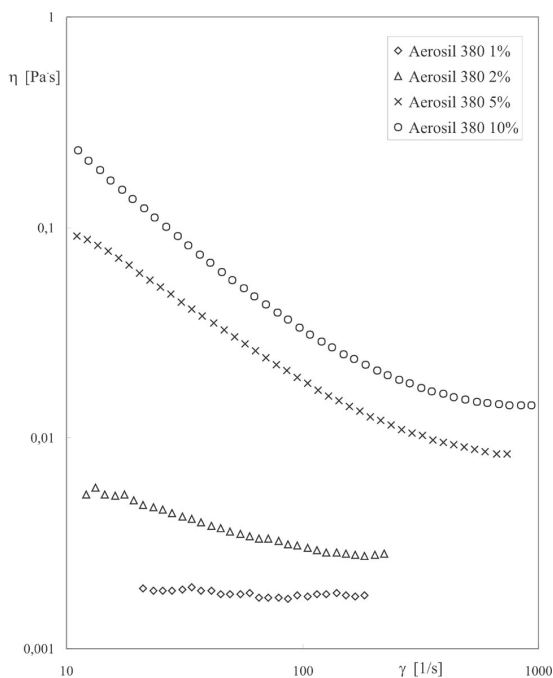
Wodne roztwory krzemionki wykazywały wzrost lepkości wraz ze wzrostem zawartości krzemionki w roztworze, co potwierdziło wcześniejsze obserwacje *Dasa i in.* [1]. Na podstawie analizy krzywych lepkości wykazano dwojaki charakter badanych płynów. Dla szybkości



Rys. 2. Krzywe płynięcia dla zawiesin krzemionek o stężeniach 1 i 2%



Rys. 3. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla *Aerosilu 150*



Rys. 4. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla Aerosilu 380

ścianania mniejszych od  $\gamma_{kr}$ , dla zawiesin o wyższych udziałach masowych krzemionki w roztworze, przeważają nienewtonowskie właściwości płynów rozrzedzanych ścinaniem, co dowodzi, że agregaty utworzone przez cząstki krzemionki rozpadają się. Dla wartości szybkości ścinania  $\gamma > \gamma_{kr}$  zaobserwowano newtonowski charakter wodnych roztworów krzemionek świadczący o tym, że w układzie nie występują agregaty. Obserwacje te potwierdzają badania Amiri i in. [7]. Wartość szybkości ścinania  $\gamma_{kr}$ , przy której lepkość badanych zawiesin przyjmuje stałą wartość zależy od ilości dodanej krzemionki. Im większe jest jej stężenie, tym lepkość stabilizuje się przy większych prędkościach ścinania. Uzyskane przebiegi krzywych lepkości są zgodne z danymi literaturowymi [9, 10] uzyskanymi dla zawiesin zawierających inne krzemionki. Obserwacje te potwierdzają również wcześniejsze wyniki badań uzyskane przy dużych szybkościach ścinania z wykorzystaniem reometru kapilarnego [8]. Podobnie, jak w pracach [9, 10] właściwości reologiczne badanych układów opisano modelem potęgowym:

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

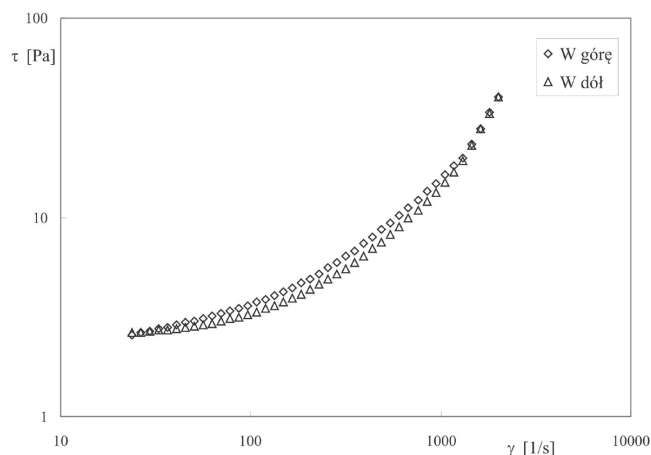
którego parametry zestawiono w tab. 2. Uzyskane związki korelacyjne są słuszne w zakresie szybkości ścinania od 15 do 200 s<sup>-1</sup>.

Fakt, że dla dużych wartości szybkości ścinania lepkość przyjmuje praktycznie stałą wartość, a płyn nabiera cech newtonowskich, jest bardzo istotnym z punktu widzenia prowadzenia procesów charakteryzujących się dużymi wartościami szybkości ścinania takich, jak przepompowywanie i rozpylanie.

Dla badanych cieczy o większych stężeniach krzemionek potwierdzono również (Rys. 5) występowanie zjawiska tiksotropii zaobserwowane

Tab. 2. Charakterystyka reologiczna badanych wodnych zawiesin krzemionek

Stężenie krzemionki	1 [%wag.]		2 [%wag.]		5 [%wag.]		10 [%wag.]	
	k	n	k	n	k	n	k	n
Aerosil 150	0,0044	0,83	0,0124	0,70	0,056	0,57	23,209	0,17
Aerosil 300	0,0020	0,98	0,0109	0,73	0,062	0,53	13,234	0,17
Aerosil 380	0,0021	0,97	0,0105	0,73	0,557	0,24	1,286	0,20



Rys. 5. Krzywa płynięcia dla Aerosilu 380 stężeniu 10%

m.in. przez Gaishuna i in. [2]. Na wykresie krzywej płynięcia uzyskanej dla wodnego roztworu Aerosilu 380 o stężeniu 10%, krzywa „w górę” nie pokrywa się z krzywą „w dół”. Pojawia się pętla histerezy, której pole powierzchni określa wartość tiksotropii. Powstaje ona w wyniku niszczenia struktury badanego płynu. W wyniku wzrostu szybkości ścinania do wartości 2000 s<sup>-1</sup> lepkość nienewtonowską maleje, a następnie w trakcie jej zmniejszania lepkość wzrasta o wartość mniejszą niż jej początkowy spadek. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że badaną próbkę poddawano wstępnie ścinaniu, bez którego efekt tiksotropowy byłby jeszcze bardziej widoczny. Niszczenie struktury tiksotropowej zachodzi zwykle bardzo szybko, natomiast powrót do stanu początkowego trwa bardzo długo.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że przy mniejszych szybkościach ścinania zawiesiny przebadanych Aerosili wykazują nienewtonowskie właściwości płynów rozrzedzanych ścinaniem opisanych modelem potęgowym Ostwolda-de Waele'a. Dla większych wartości szybkości ścinania lepkość przyjmuje praktycznie stałą wartość, a badana zawiesina nabiera cech newtonowskich. Wykazano, że właściwości reologiczne mogą służyć do oceny struktury krzemionki w roztworze, przy czym właściwości newtonowskie są charakterystyczne dla układu bez wytworzonej struktury złożonej. Potwierdzono również występowanie zjawiska tiksotropii w wodnych zawiesinach krzemionek.

## LITERATURA

- [1] S.K. Das, N. Putra, W. Roetzel: Int. J. Heat Mass Trans. **46**, 851 (2003).
- [2] V.E. Gaishun, Y.A. Potapenok, O.I. Tulenkova, S.V. Pakhovtchysin, W. Stręk: Mat. Sci. **21**, 4, 481 (2003).
- [3] A.M. Torro-Palau, J.C. Fernandez-Garcia, A.C. Orgiles-Barcelo, J.M. Martin-Martinez: Int. J. Adh. Adh. **21**, 1 (2001).
- [4] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Lebeda, E. Chibowski: Adv. Coll. Int. Sci. **91**, 1 (2001).
- [5] Materiały firmy Degussa GmbH (03.2006).
- [6] M.A. Siddig, S. Radiman, L.S. Jan, S.V. Mudiandy: Coll. Surf. A **254**, 215 (2005).
- [7] A. Amiri, G. Oye, J. Sjoblom: Coll. Surf. A **349**, 43 (2009).
- [8] M. Ochowiak: Chem. Eng. Proc., paper sent at November 4 (2009).
- [9] D.Y. Kim, G.R. Kowach, D.W. Johnson Jr., S. Bhandarkar, H. Du: J. Non-Cryst. Solids **342**, 18 (2004).
- [10] F.J. Galindo Rosales, F.J. Rubio Hernandez, J.F. Velazquez Navarro: Annual Trans. Nordic Rheology Soc. **15**, 1 (2007).