

## Wojciech ORCIUCH

e-mail: orciuch@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Wpływ naprężeń hydrodynamicznych na właściwości reologiczne zawieszin

## Wprowadzenie i modelowanie

Praca dotyczy modelowania właściwości reologicznych zawiesziny, której struktura zmienia się w czasie pod wpływem naprężeń hydrodynamicznych. Rozważano zawieszinę syntetycznej krzemionki w wodzie. Układ ten był obserwowany w symulacjach procesu deaglomeracji, w którym aglomeraty krzemionki ulegały rozbiciu w celu uzyskania stabilnej nanozawiesziny. Proces ten ma duże znaczenie praktyczne i był przedmiotem wielu prac doświadczalnych i teoretycznych, np. [1]. Celem niniejszej pracy było pokazanie wpływu zmiennych w czasie parametrów charakteryzujących fazę rozproszoną na lepkość zawiesziny podczas działania jednorodnych naprężeń hydrodynamicznych w przepływie laminarnym i burzliwym.

Typowa formuła dla obliczania lepkości zawiesziny  $\eta$  ma następujący charakter

$$\eta = \mu M(\varphi) \quad (1)$$

gdzie  $\mu$  oznacza lepkość fazy ciągłej a  $M$  zależny od ułamka objętościowego zawieszony fazy stałej  $\varphi$ . Sposób obliczania poprawki  $M$  oparto na modelu *Buycovicha* i *Kapbsova* [2]. Autorzy podają rozwiązanie dla dowolnego rozmiaru cząstek oraz dowolnego stężenia fazy stałej. Obliczenie wartości  $\varphi$  dla cząstek krzemionki nie jest zadaniem trywialnym. Rozważamy tu syntetyczną krzemionkę płomieniową produkowaną w formie zagregowanych trwale cząstek. Te agregaty pierwotne tworzą w wodzie większe aglomeraty powiązane m.in. siłami adhezji. Siłą łączącą aglomeraty można przewidywać wykorzystując teorię DLVO. Aglomeraty mogą zostać rozbite w przepływie generującym naprężenia hydrodynamiczne o mocy większej niż siły powierzchniowe spajające aglomerat. Fraktalny opis struktury aglomeratu krzemionki został podany w pracy [3]. Aglomerat taki charakteryzuje się objętością pozorną, większą niż objętość jego litej części, ponieważ część jego wnętrza jest wypełniona unieruchomioną wodą. Porowatość aglomeratu zależy od jego rozmiaru i wymiaru fraktalnego. W równaniu (1) należy więc rozpatrywać ułamek objętości pozornej cząstek w zawieszynie  $\varphi = \varphi_{eff}$  [4]. Jediną metodą na wyznaczenie zmiennych w czasie wartości  $\varphi_{eff}$  jest rozwiązanie bilansu populacji dla struktur fraktalopodobnych [3, 1]. W niniejszej pracy założono, że populacja cząstek poddawanych deaglomeracji składa się z jednorodnych agregatów pierwotnych oraz aglomeratów. Zmienny w czasie liczbowy rozkład rozmiaru aglomeratów był obliczany metodą QMOM [5]. Rozważano dwa mechanizmy odpowiedzialne za deaglomerację: rozpad aglomeratów zgodny z mechanizmem erozji agregatów pierwotnych z powierzchni aglomeratu oraz restrukturyzację aglomeratów manifestującą się zmianą ich wymiaru fraktalnego w skutek rozpadu i działania naprężeń. Oba mechanizmy zostały zidentyfikowane i uznane za dominujące w procesie deaglomeracji biegnącym w urządzeniu typu rotor-stator [1]; w pracy [1] można też znaleźć opis teoretyczny tych mechanizmów. W niniejszej pracy rozważano stabilną zawieszinę, w której cząstki nie ulegają wtórnej aglomeracji. Jednak w ogólności model może być uzupełniony o właściwą implementację aglomeracji.

Przyjęto, że cząstki krzemionki w modelowym układzie przed deaglomeracją charakteryzują się logarytmiczno-normalnym rozkładem rozmiaru o średniej równej  $L_m = 10 \mu\text{m}$  i wariancji  $\sigma_m = 1$ , natomiast erodujące z powierzchni aglomeratów agregaty pierwotne mają jednorodny rozmiar  $L_{ap} = 100 \text{ nm}$ . Założenie to jest w przybliżeniu zgodne z obserwacjami doświadczalnymi [1]. Rozważane numerycznie procesy deaglomeracji obserwowano w czasie  $t$  od  $t = 0 \text{ s}$  do  $t = t_1 = 1 \text{ s}$ .

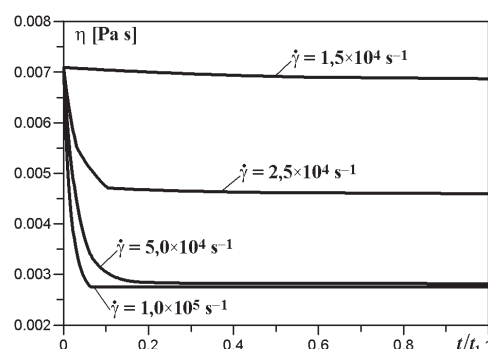
W obliczeniach przyjęto stałe kinetyczne procesów rozpadu i restrukturyzacji podane w pracy [1]. Początkowy wymiar fraktalny aglomeratów wynosił 2,85 natomiast struktura agregatów pierwotnych odpowiadała wymiarowi fraktalnemu równemu 2,40.

## Wyniki i wnioski

Wyniki symulacji procesu deaglomeracji zawierają wiele danych opisujących zmiany w czasie poszczególnych cech zarówno fazy rozproszonej jak i zawiesziny. W niniejszej pracy skoncentrowano się na lepkości zawiesziny i jej zmianach w czasie w wyniku działania naprężeń hydrodynamicznych na elementy fazy stałej. Krzywe płynięcia i krzywe lepkości wyznacza się zazwyczaj badając laminarne przepływy wiskozymetryczne. W takich warunkach można przyjąć, że szybkość rozpadu aglomeratów  $\Gamma$  jest proporcjonalna do szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$

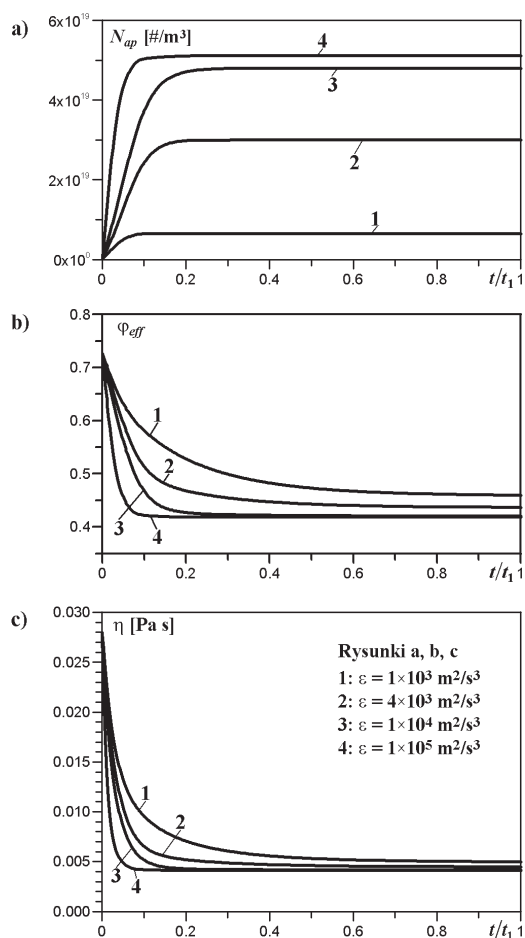
$$\Gamma = C_b \dot{\gamma} \quad (2)$$

gdzie  $C_b$  jest stałą szybkości rozpadu. Rozpad następuje wówczas, gdy naprężenia ścinające  $\tau_s = \eta(\dot{\gamma}, t)\dot{\gamma}$  są wyższe niż siły powierzchniowe spajające aglomerat. Na rys. 1 pokazano zmiany w czasie lepkości zawiesziny poddawanej jednorodnemu ścinaniu dla czterech różnych wartości szybkości ścinania. Dla szybkości ścinania mniejszych od  $10^4 \text{ s}^{-1}$  rozpad nie następuje, zatem w symulacjach nie obserwujemy zmiany lepkości. Oczywiście w praktyce obserwuje się również wpływ słabszego ścinania na lepkość zawiesziny. Jest to efektem działania sił sprężystych czy dopasowania się struktur stałych do przepływu. Efekty te są pominięte w modelowaniu jako znacznie słabsze w porównaniu z deaglomeracją. Dopiero proces trwałego rozpadu aglomeratów powoduje znaczący spadek lepkości. Wyniki symulacji pokazują, że lepkość zawiesziny zmienia się szybciej wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Dla dwóch najwyższych wartości  $\dot{\gamma}$  lepkość osiąga wartość minimalną, właściwą dla zawiesziny w której dominują agregaty pierwotne.



Rys. 1. Zmiany lepkości zawiesziny w czasie procesu deaglomeracji w ścinającym przepływie laminarnym dla czterech różnych szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ , stężenie wagowe zawiesziny wynosi 15%

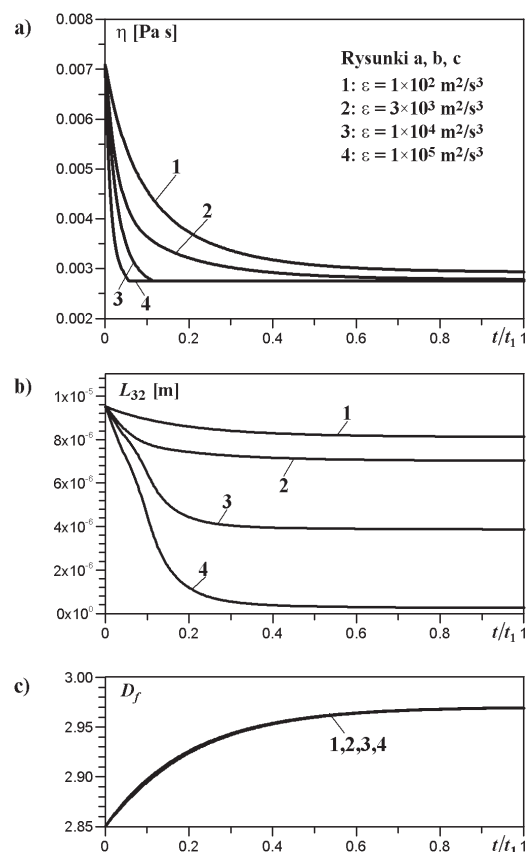
Jak widać z rys. 1, rozpad wymaga wysokich szybkości ścinania, dla których trudno utrzymać przepływ laminarny. W praktyce przemysłowej deaglomerację prowadzi się w urządzeniach generujących wysokie naprężenia hydrodynamiczne w przepływie burzliwym. Miarą naprężeń jest szybkość dyssypacji energii kinetycznej burzliwości  $\varepsilon$ . Szybkość rozpadu w takich warunkach zależy od rozmiaru aglomeratu i została szczegółowo opisana w pracach [1, 4]. Na rys. 2 i 3 zaprezentowano wybrane wyniki symulacji procesu biegnącego w jednorodnym przepływie burzliwym, dla czterech różnych wartości szybkości dyssypacji



Rys. 2. Wyniki symulacji procesu deaglomeracji w przepływie burzliwym dla zawiesiny o stężeniu wagowym 20% dla czterech różnych wartości szybkości dyssypacji energii  $\epsilon$ , a) zmiany w czasie liczbowego stężenia agregatów pierwotnych  $N_{ap}$ , b) zmiany w czasie pozornego ułamka objętościowego fazy stałej  $\varphi_{eff}$ , c) zmiany w czasie lepkości  $\eta$

energii. Rys. 2 pokazuje wyniki uzyskane dla zawiesiny zawierającej wagowo 20% fazy stałej. Na rys. 2a widać rosnącą w czasie liczbę agregatów pierwotnych  $N_{ap}$ . Pojawiają się one w zawieszynie w wyniku erozji z powierzchni aglomeratów. Agregaty pierwotne, wraz z coraz mniejszymi aglomeratami, zajmują coraz mniejszą objętość pozorną w porównaniu z początkową objętością pozorną aglomeratów w zawieszynie przed deaglomeracją. Miarą tego zjawiska są malejące w czasie wartości pozornego ułamka objętościowego fazy stałej  $\varphi_{eff}$ , które pokazano na rys. 2b. W efekcie obserwujemy spadek lepkości zawieszyny widoczny na rys. 2c. Szybkość zmian lepkości zależy od mocy naprężeń hydrodynamicznych związanych z szybkością dyssypacji energii.

Podobne wnioski wynikają z wyników symulacji dla zawiesiny o stężeniu 15%. W tym przypadku zmiany lepkości w czasie pokazano na rysunku 3a. Zmiany te, dla obu rozpatrywanych stężeń, rys. 2c i 3a, pokazują, że przy odpowiednio dużych naprężeniach lepkość dąży do wartości minimalnej, charakterystycznej dla zawieszyny złożonej tylko z agregatów pierwotnych. Siły powierzchniowe wiążące aglomerat rosną wraz ze zmniejszaniem się jego rozmiaru w wyniku erozji. Zbyt słabe naprężenia będą w stanie tylko częściowo rozbić aglomeraty i wówczas ostateczna lepkość zawieszyny będzie wyższa niż lepkość zawieszyny zawierającej tylko cząstki pierwotne. Efekt ten widać na rys. 2c i 3a dla najniższych wartości szybkości dyssypacji energii. Rys. 3b pokazuje zmiany w czasie średniego rozmiaru aglomeratów  $L_{32}$ . Średnia ta nie uwzględnia agregatów pierwotnych obecnych w populacji. Widać, że tylko dla najwyższej wartości  $\epsilon$  aglomeraty erodują całkowicie aż osiągną rozmiar agregatów pierwotnych. Dla mniejszych wartości  $\epsilon$ ,



Rys. 3. Wyniki symulacji procesu deaglomeracji w przepływie burzliwym dla zawiesiny o stężeniu wagowym 15% dla czterech różnych wartości szybkości dyssypacji energii  $\epsilon$ , a) zmiany w czasie lepkości zawieszyny  $\eta$ , b) zmiany w czasie średniego rozmiaru aglomeratów  $L_{32}$ , c) zmiany w czasie wymiaru fraktalnego aglomeratów  $D_f$

aglomeraty pozostają w zawieszynie, są jednak mniejsze niż pierwotnie co powoduje, że lepkość zawieszyny jest wyraźnie mniejsza niż przed deaglomeracją. Na rys. 3c pokazano zmiany wymiaru fraktalnego aglomeratów  $D_f$  w czasie. W tym przypadku zmiany te były niemal identyczne dla wszystkich testowanych wartości  $\epsilon$ . Wzrost wymiaru fraktalnego oznacza, że aglomeraty robią się z czasem bardziej kompaktowe z dwóch powodów: na skutek działania na nie naprężeń hydrodynamicznych oraz w wyniku rozpadu. Maleje zatem ich objętość pozorna i ma to dodatkowy wpływ na spadek wartości lepkości zawieszyny.

W pracy pokazano sposób modelowania właściwości reologicznych zawieszyn o złożonej, zmiennej w czasie strukturze wynikającej z procesu deaglomeracji. W wyniku symulacji możemy przewidywać chwilowe wartości lepkości zawieszyny oraz ich zmiany w czasie co jest charakterystyczne dla płynów tiksotropowych. Metoda nie korzysta z koncepcji krzywej płynięcia, jednak może być zastosowana do interpretacji zjawisk zachodzących w pomiarach wiskozymetrycznych.

#### LITERATURA

- [1] J. Baldyga, W. Orciuch, L. Makowski, K. Malik, G. Ozcan-Taskin, W. Eagles, G. Pardon: Ind. Eng. Chem. Res. **47**, 3652 (2008).
- [2] Yu. A. Buyevich, S. K. Kaphsov: J. Non-Newt. Fluid. Mech. **86**, 157 (1999).
- [3] J. Baldyga, W. Orciuch, L. Makowski, M. Malski-Brodzicki, K. Malik: Chemical and Process Engineering, **28**, 841, (2007).
- [4] J. Baldyga, A. Krasiński, W. Orciuch: 12<sup>th</sup> European Conference on Mixing, Bologna, 27 June 2006.
- [5] R. McGraw: Aerosol Sci. Technol. **27**, 255 (1997)

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