

Adriana SZYDŁOWSKA, Jerzy HAPANOWICZ

e-mail: a.szydłowska@doktorant.po.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, Opole

Ocena wpływu udziału fazy stałej na parametry modelu potęgowego krzywych płynięcia bio-zawiesin polimerowych

Wstęp

Poprawne projektowanie i realizacja szeregu procesów technologicznych wymaga znajomości właściwości reologicznych substancji biorących w nich udział (np. tłoczenie płynu w rurociągu lub jego mieszanie). Konieczność wytwarzania lub przetwarzania substancji o nowych cechach użytkowych sprawia, że ich właściwości stają się coraz bardziej złożone. Do substancji tych należą również zawiesiny, których lepkość może zależeć od szeregu parametrów [Konijn i in., 2014]. Literatura przedmiotu podaje wiele metod obliczania lepkości zawiesin. Spośród stosunkowo nowych prac można wskazać na publikacje [Santamaria-Holek i Mendoza, 2010; Horri i in., 2011; Shewan i Stokes, 2015]. Jednak proponowane metody obliczeń obowiązują często dla substancji dwufazowej będącej ściśle przedmiotem rozważań (teoretycznych lub eksperymentalnych), gdyż ujmują tak specyficzne cechy fazy stałej, jak jej pochodzenie, gęstość, kształt ziaren i ich rozmiar, skład frakcyjny, właściwości polarne lub też podatność do agregacji.

Zawiesiny typowe, czyli o stosunkowo niskim stężeniu ciała stałego i regularnym kształcie ziaren o jednolitym rozmiarze są z reguły płynami niutonowskimi. Ich krzywe płynięcia wyraża najprostsze równanie modelowe

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

gdzie: τ – naprężenie ścinające [Pa]; η – współczynnik dynamiczny lepkości [Pa·s]; $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [1/s]. To głównie dla takich zawiesin literatura przedmiotu proponuje szereg równań pozwalających określić ich lepkość. Co istotne, jedyny parametr reologiczny równania (1) uzależniany jest w tych równaniach tylko od udziału objętości fazy stałej, czyli bez uwzględnienia jej innych cech szczególnych [Bandrowski i in., 2001]. Lepkość zawiesiny niutonowskiej odnosi się do lepkości czystej fazy ciekłej, a wartość tej relacji rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem udziału ziaren ciała stałego.

Zawiesiny skoncentrowane lub zawierające ziarna poldispersyjne (szczególnie włókniste) są często, jako całość, płynami niutonowskimi, chociaż wchodząca w ich skład ciecz jest płynem niutonowskim. Ich krzywa płynięcia opisywana jest równaniami bardziej złożonymi, niż model (1). W projektowych obliczeniach inżynierskich szczególnie przydatny jest model potęgowy

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

który zawiera dwa parametry: k oraz n . Pierwszy z nich można traktować, jako miarę konsystencji substancji, a drugi wyraża jej stopień nieniuonowskości. Atrakcyjność równania (2) wynika stąd, że można je w łatwy sposób wykorzystać w matematycznym opisie tak typowych procesów, jak przepływ w rurze, wytłaczanie, czy też mieszanie substancji, aczkolwiek obowiązuje ono jedynie w określonym przedziale szybkości ścinania.

Niektóre układy dwufazowe ciecz-ciało (zwłaszcza wysoko stężone zawiesiny oraz pasty) płyną dopiero po przekroczeniu określonych granicznych naprężeń ścinających, a próby ich zbyt intensywnego ścinania prowadzą do utraty przez nie ciągłości. Krzywe płynięcia takich substancji często opisywane są modelem nieliniowym

$$\tau - \tau_o = \eta_p \dot{\gamma}^m. \quad (3)$$

Zawiera on aż trzy parametry reologiczne: naprężenie graniczne τ_o , lepkość plastyczną η_p oraz wykładnik m , co sprawia trudności w jego praktycznym stosowaniu do modelowania przepływu.

Niekiedy zawiesiny mogą charakteryzować się jeszcze bardziej złożonymi właściwościami reologicznymi, np. efektem tiksotropii lub cechami substancji lepkoprężystych.

W literaturze przedmiotu brak jest jednak doniesień odnośnie właściwości reologicznych zawiesin tworzonych przez rozdrobnione ciało stałe oraz ciecz, która sama w sobie jest płynem nieniuonowskim. Co więcej, istotnym jest ustalenie związku pomiędzy udziałem fazy stałej w takiej zawieszynie, a parametrami modelu krzywej płynięcia czystej fazy ciekłej. Dysponowanie stosownymi informacjami w tym zakresie ułatwiłoby znacznie prowadzenie projektowych obliczeń inżynierskich, bowiem dałoby to możliwość przewidywania lepkości takiej substancji.

Blizsze poznanie opisanego zagadnienia wymaga przeprowadzenia stosownych eksperymentów. Ze względu na ich przedmiot i zakres trudno jest je jednak wykonać jednorazowo w sposób całościowy. W pracy opisano przebieg i wyniki badań uzyskanych jedynie w odniesieniu do zawiesin spreparowanych z jednego typu substancji. W szczególności były to ciekłe polimery o bardzo wyraźnych cechach płynu rozrzedzanego ścinaniem, w których rozproszono elementy ciała stałego pochodzenia roślinnego. Tego typu układy dwuskładnikowe są przetwarzane m.in. w przemyśle tworzyw sztucznych, gdzie formowanie wyrobów (kompozytów) zawierających wypełniacz roślinny ułatwia ich późniejszą biodegradację. Jako inne przykłady zawiesin, w których środowisko ciekłe może wykazywać cechy płynu nieniuonowskiego, można też wymienić paliwa zawieszinowe na bazie ciężkich frakcji węglowodorowych, niektóre substancje przerabiane w reaktorach z zawieszinowym złożem katalizatora lub też ciekłe emulsje zawierające ziarna ciała stałego (np. niektóre wyroby chemii gospodarczej).

Badania doświadczalne

Określając przedmiot oraz planując zakres eksperymentu kierowano się uwagami zawartymi w pracy [Hapanowicz, 2016]. Wskazano w niej, że najbardziej osobliwe zmiany badanych parametrów zawiesin w stosunku do czystej fazy ciekłej dotyczyły szczególnie materiału pochodzenia roślinnego (łupiny orzechów ziemnych). Zatem jako celowe uznano kontynuowanie podjętych prac i wykonanie kolejnych badań właśnie w tym zakresie [Szydłowska, 2016].

Materiały. Badaniom poddano zawiesiny łupin orzechów włoskich w wodnych roztworach polimeru *Rokrysol-1*, gdyż roztwory te charakteryzują się typowymi właściwościami płynu rozrzedzanego ścinaniem. Przygotowano 3 roztwory, których wyznaczone eksperymentalnie krzywe płynięcia opisano z powodzeniem równ. potęgowym (2). Jego parametry, ustaloną również eksperymentalnie gęstość faz ciekłych oraz przyjęte dla nich oznaczenia zawiera tab. 1. Warto przypomnieć, że dla $n \rightarrow 1$ równ. (2) staje się tożsame z (1), a przy $\tau_o \rightarrow 0$ postać funkcji (3) sprowadza się do (2), zatem model potęgowy w ograniczonym przedziale może dobrze reprezentować krzywe płynięcia różnych płynów.

Łupiny orzechów wysuszone w temperaturze pokojowej, wprowadzając je w tym celu na długi okres czasu do eksykatora ze złożem silikażelu. Taki sposób suszenia pozwalał zapobiec ewentualnym zmianom właściwości ciała stałego, jako materii roślinnej, pod wpływem zwiększonej temperatury. Wysuszone łupiny zmielono, a następnie przesiano na sicie wibracyjnym uzyskując frakcję ziaren o rozmiarze do 106 μm . Gęstość przygotowanej w ten sposób fazy stałej ustalono zgodnie z normą [PN-Z-04002-01:1974], która dotyczy oznaczania bezwzględnej gęstości pyłów.

Dysponowanie wartościami gęstości obu faz pozwoliło na spreparowanie metodą wagową próbek zawiesin o ściśle określonym udziale objętości ziaren ciała stałego (Tab. 1), gdyż ten właśnie udział bezpośrednio wyraża stopień ich upakowania w strukturze wewnętrznej zawiesziny i rzutuje wprost na lepkość całej substancji.

Tab. 1. Oznaczenia i właściwości faz tworzących badane zawiesiny

Faza ciekła: wodne roztwory polimeru				Faza stała: łupiny orzechów	
Oznaczenie	Gęstość	Parametry równ. (2)		Gęstość: 1359 [kg/m ³]	
	[kg/m ³]	<i>k</i>	<i>n</i>	Oznaczenie	% obj. w zawieszynie
P1	1003	2,564	0,434	L05	5
P2	1006	8,734	0,380	L10	10
P3	1012	30,83	0,291	L15	15
Przykład oznaczenia: P2-L15 - zawiesina fazy stałej o udziale 15% obj. w cieczy P2				L20	20
				L25	25

Przygotowanie każdej z próbek polegało na odważeniu odpowiedniej ilości składników wprost w cylindrze zewnętrznym reometru i ich manualnym wymieszaniu bezpośrednio przed wykonaniem pomiaru. Takie postępowanie miało na celu ograniczenie ewentualnego efektu pęcznienia łupin w środowisku wodnego roztworu.

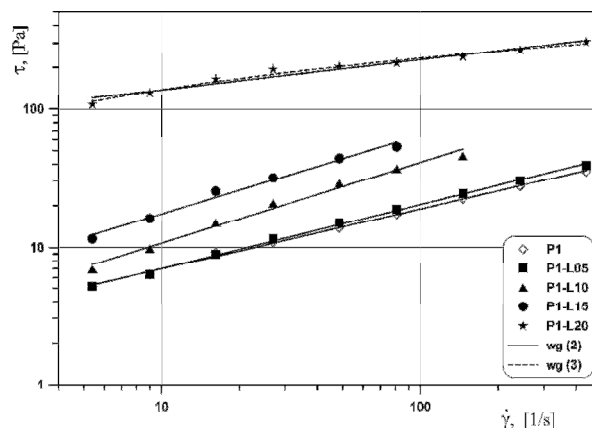
Metodyka. Pomiary reometryczne spreparowanych substancji przeprowadzono w układzie cylindrów współosiowych, czyli podobnie, jak inni badacze [Konijn i in., 2014]. Wybór ten był nieprzypadkowy, gdyż z jednej strony ułatwiał przygotowanie próbek, a z drugiej zapewniał odpowiednio dużą szerokość szczeliny pomiarowej, częściowo wypełnionej sztywnymi ziarnami fazy stałej. Wykorzystano reometr rotacyjny Rheotest-2 pracujący w trybie CR, którego możliwości pomiarowe są wystarczające do realizacji założonego celu badań.

Do wykonania wszystkich pomiarów wykorzystano jeden układ cylindrów, dobierając zakres zmian szybkości ścinania odpowiadający wartościom typowym dla procesów mieszania, wytłaczania lub też przepływu płynów w rurociągach [Kijański i in., 2009]. Podczas pomiarów odczytywano naprężenie ścinające odpowiadające zadawanej, zwiększającej się z przyjętym krokiem, szybkości ścinania próbek w stałej temperaturze 21°C±1°C. W celu wyeliminowania wpływu ewentualnej niestabilności reologicznej badanych substancji (efekt tiksotropii), zmian szybkości ścinania oraz odczytów dokonywano w stałych interwałach czasowych bez zatrzymywania pracy reometru. Tak przyjęta metodyka prowadzenia pomiarów z jednej strony pozwalała na bardziej wiarygodne porównanie ich wyników, jednak z drugiej uniemożliwiała wymagającą zatrzymania reometru zmianę zakresu pomiarowego układu rejestrującego naprężenie ścinające w badanej próbce. Stąd też, otrzymane dla zawiesin krzywe płynięcia charakteryzują się różną liczbą punktów pomiarowych, natomiast pełnego zakresu badań dla próbek P2-L25 i P3-L25 w ogóle nie udało się w tych warunkach zrealizować. Ich lepkość okazała się tak duża, że siły oporu ośrodka przekraczały wybrany zakres pomiarowy reometru lub dochodziło do poślizgu na granicy cylinder-próbka (utrata zdolności substancji do płynięcia).

Wyniki i ich analiza

Analizę wyników badań oparto na ocenie zmian przebiegu krzywych płynięcia zawiesin o różnym udziale łupin w porównaniu do krzywej płynięcia czystej fazy ciekłej. Z uwagi na fakt, że dla czystych roztworów polimeru wykorzystano równanie potęgowe (2), gdyż w przyjętym dla potrzeb eksperymentu zakresie zmian szybkości ścinania charakteryzowały się one typowymi cechami płynu rozrzedzanego ścinaniem, to podjęto próby wykorzystania tego równania także w odniesieniu do zawiesin. W zdecydowanej większości przypadków próby te zakończyły się sukcesem, co potwierdzała statystyczna ocena jakości dopasowania szczegółowej postaci równań do rozkładu punktów pomiarowych. Dodatkowo, taki stan rzeczy pozwolił stwierdzić, że w większości przypadków ciekła substancja nie zmieniała swojego charakteru reologicznego na skutek rozproszenia w niej fazy stałej.

Na rys. 1. pokazano wyniki badań zawiesin sporządzonych na bazie roztworu P1, który w porównaniu do innych roztworów w stanie czystym wykazywał najmniej nieniuutonowski charakter (Tab. 1). Krzywe płynięcia wykreślono w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych, ażeby lepiej uwidocznić różnice w ich przebiegu; zwłaszcza w zakresie niższych szybkości ścinania. W układzie



Rys. 1. Krzywe płynięcia zawiesin łupin na bazie roztworu P1

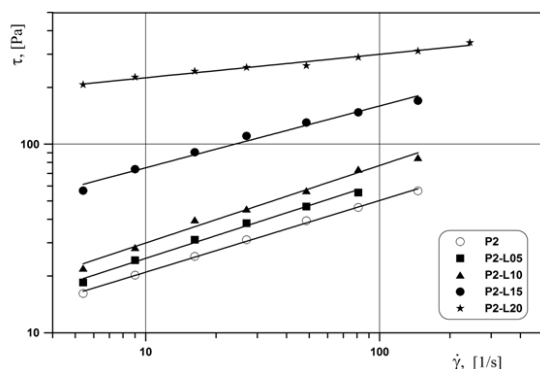
tym funkcja wyrażona równ. (2) ulega linearyzacji, a zatem kąt nachylenia krzywej płynięcia reprezentuje wartość parametru *n*, natomiast odległość pomiędzy kolejnymi liniami ilustruje różnicę pomiędzy wartościami parametru *k*.

Jak wynika z wykresu, stosunkowo niewielki udział fazy stałej w ciekłym polimerze (P1-L05) tylko w bardzo nieznacznym stopniu wpływa na zmianę jego parametrów reologicznych. Dalszy wzrost stężenia łupin wywołuje jednak istotną zmianę parametru *k*, przy subtelnym wzroście wartości *n*. Oznacza to, że efekt rozrzedzenia ścinaniem substancji nie zmienia się, jednak jego lepkość pozorna rośnie w stopniu zależnym do stężenia łupin. Identyfikacyjny charakter zmian lepkości obserwowany jest w przypadku typowych zawiesin rozcieńczonych. Jednak udział fazy stałej w nieniuutonowskim roztworze P1 na poziomie 20% obj. (co nie jest niczym osobliwym dla zawiesin typowych) może wywołać już istotną zmianę charakteru reologicznego substancji. Aczkolwiek w ujęciu matematycznym do opisanie jej krzywej płynięcia wystarczające dokładne jest równ. (2), to jednak *nadnaturalnie* duże wartości parametru *k* wskazują, że badaną substancję charakteryzuje prawdopodobnie granica płynięcia. Zatem bardziej właściwym byłoby wykorzystanie równania modelowego (3), którego przebieg zaznaczono na rys. 1. linią przerywaną. Wyznaczenie rzeczywistej wartości τ_0 wymagałoby wykonania pomiarów w zakresie bardzo małych szybkości ścinania, czego jednak nie przewidywał program badań. Zaobserwowane zjawisko jest o tyle osobliwe, że o ile typowe zawiesiny również mogą wykazywać granicę płynięcia, to jednak ma to miejsce przy stężeniach ciała stałego o wiele większych niż 20% obj.

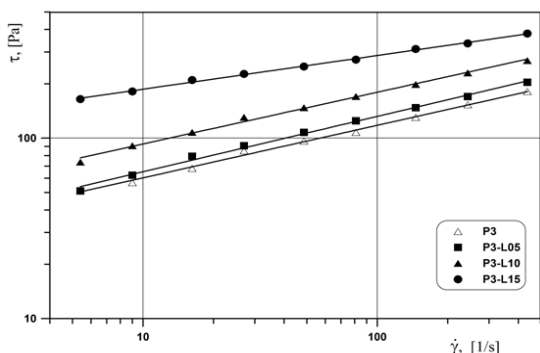
Krzywe płynięcia uzyskane dla zawiesin sporządzonych z udziałem roztworu polimeru P2 pokazano na rys. 2. Również w przypadku tych zawiesin stosunkowo niska zawartość fazy stałej nie wpływała znacząco na wartość parametru *n* równ. (2), a zatem charakter reologiczny substancji nie ulegał zmianie. Jednak łatwo zauważyć wyraźnie większy wpływ stężenia łupin na wartość parametru *k* oraz obserwowany już wcześniej brak prostej proporcjonalności jego wzrostu w zależności od stężenia fazy stałej. Spadek wartości *n* oraz wyraźnie większy parametr *k* zawiesiny P2-L20 można ponownie tłumaczyć odmiennym charakterem reologicznym tej substancji w odniesieniu do zawiesin z mniejszym udziałem łupin, czyli ujawnianiu przez nią cech plastycznolepkich.

Bardzo istotny wzrost tarcia wewnętrzznego w zawiesinach sporządzonych na bazie roztworu P3 sprawił, że utraciły one zdolność do płynięcia już przy udziale łupin na poziomie 20% obj. Stąd też na rys. 3. uwidoczniło punkty pomiarowe tylko dla trzech z nich.

Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych zawiesin, także teraz stosunkowo niski udział fazy stałej nie zmienił ich charakteru reologicznego w stosunku do fazy ciekłej. Jednak zmianę taką można zauważyć już przy udziale ziaren rzędu 15% obj. Jest to wartość bardzo niska nie tylko w porównaniu do zawiesin typowych, ale również zawiesin polimerowych sporządzonych z udziałem fazy stałej o pochodzeniu innym niż roślinne [Hapanowicz, 2016].



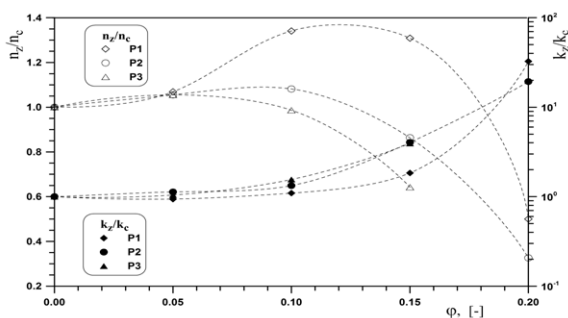
Rys. 2. Krzywe płynięcia zawiesin łupin na bazie roztworu P2



Rys. 3. Krzywe płynięcia zawiesin na bazie roztworu P3

Wpływ udziału objętości fazy stałej ϕ na zmiany relacji pomiędzy parametrami równ. (2) dla zawiesin (n_z ; k_z) i czystych faz ciekłych (n_c ; k_c) pokazano na rys. 4.

Stosunek n_z/n_c wyraża zmianę podatności zawiesiny na rozrzedzenie ścinaniem względem czystej ciągłej fazy ciekłej. Im większa od jedności jest jego wartość, tym bardziej maleje efekt rozrzedzenia ścinaniem. I odwrotnie, im wartość tego stosunku jest mniejsza od jedności, tym spadek lepkości substancji pod wpływem ścinania będzie bardziej wyraźny. Jak wynika z wykresu, w zakresie niskich stężeń fazy stałej wartość n_z nieco rośnie w porównaniu do n_c . Pamiętajmy jednak o tym, że we wszystkich przypadkach mamy do czynienia z substancją dla której $n < 1$ oznacza to, że obecność w ciekłym polimerze niewielkiej ilości ziaren ciała stałego ogranicza nieco jego podatność na rozrzedzenie ścinaniem. Jest to zrozumiałe, gdyż praca określonych sił zewnętrznych musi być wtedy spożytkowana nie tylko na porządkowanie się struktury wewnętrznej samego polimeru, ale również wywołanie ruchu odosobnionych elementów rozproszonej w nim fazy stałej. Wzrost stężenia ziaren, a tym samym wzajemnych oddziaływań między nimi, prowadzi do wzrostu lepkości całej substancji. Jednak struktura ułożenia stosunkowo dużych ziaren fazy stałej porządkuje się łatwiej, niż struktura wewnętrzna cząsteczek ciekłego polimeru i dlatego efekt rozrzedzenia ścinaniem



Rys. 4. Wpływ udziału fazy stałej na zmiany wartości parametrów równ. (2) dla zawiesin względem czystej fazy ciekłej

rośnie wraz ze wzrostem stężenia ziaren. Zdolność do ich ruchu jest największa w środowisku o najmniejszej lepkości i stąd największe zmiany poziomu pseudoplastyczności obserwowano w odniesieniu do zawiesin z roztworem P1.

Brak monotoniczności zmian wartości parametru n_z w funkcji udziału ciała stałego oraz istotne różnice pomiędzy stosunkiem n_z/n_c dla różnych zawiesin o identycznym składzie objętościowym prowadzą do wniosku, że wskazanie na skuteczną zależność funkcyjną $n_z/n_c = f(\phi)$ nie jest możliwe. Z rys. 4. wynika, że możliwości takiej należałoby oczekiwać w odniesieniu do relacji k_z/k_c , jednak dysponowanie tylko jednym parametrem równ. (2) uniemożliwia jego praktyczne stosowanie.

Reasumując, ustalenie wpływu udziału ciała stałego na lepkość omawianych bio-zawiesin polimerowych nadal wymagać będzie wykonania eksperymentu, gdyż prosta korekta parametrów modelu opisującego krzywą płynięcia nieniutonowskiej fazy ciekłej nie jest skuteczna.

Wnioski

Analiza wyników badań pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- stosunkowo mały udział ziaren ciała stałego w cieczy nieniutonowskiej spełniającej model potęgowej nie wpływa na jej charakter reologiczny i tym należy tłumaczyć podawane w literaturze [Dziubiński i Prywer, 2009] dotychczasowe próby uzależniania od stężenia fazy stałej jedynie parametru k w równ. (2),
- wzrost stężenia ciała stałego w cieczy pseudoplastycznych prowadzi do zmian charakteru reologicznego całej substancji, przy czym następuje to znacznie szybciej, niż w zawiesinach *typowych*,
- próby chociażby szacowania lepkości zawiesiny polimerowej na podstawie równań dotyczących zawiesin *typowych* mogą okazać się znacząco błędne,
- osobliwość właściwości reologicznych zawiesin cząstek pochodzenia roślinnego w polimerze tłumaczyć należy ich specyficznymi cechami, czego potwierdzenie wymaga jednak szerszej weryfikacji eksperymentalnej,
- przy obecnym stanie wiedzy właściwym sposobem ustalenia lepkości zawiesiny polimerowej w konkretnych warunkach jej ścinania pozostają niestety nadal badania laboratoryjne.

LITERATURA

- Bandrowski J., Merta H., Ziolo J. (2001). *Sedymentacja zawiesin. Zasady i projektowanie*. Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice
- Dziubiński M., Prywer J. (2009). *Mechanika ośrodków dwufazowych*. WNT, Warszawa
- Hapanowicz J. (2016). Wpływ właściwości reologicznych fazy ciekłej na lepkość zawiesiny. *Inż. Ap. Chem.*, 55(4), 136-138
- Horri B. A., Ranganathan P., Selomulya C., Wang H. (2011). A new empirical viscosity model for ceramic suspension. *Chem. Eng. Sci.*, 66, 2798-2806. DOI: 10.1016/j.ces.2011.03.040
- Kijański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K. (2009). *Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej*. Wyd. EKMA K. Antosik, 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
- Santamaria-Holek I., Mendoza C. I. (2010). The rheology of concentrated suspensions of arbitrarily-shaped particles. *J. Coll. Interface Sci.* 346, 118-126. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.02.033
- Shewan H. M., Stokes J. R. (2015). Analytically predicting the viscosity of hard sphere suspensions from the particle size distribution. *J. Nonnewt. Fluid Mech.* 222, 72-81. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2014.09.002
- Szydłowska A. (2016). *Reometria płynów nieniutonowskich i opory ich przepływu w rurociągach*. Praca dypl. magisterska, Pol. Opolska, Opole