

## Sylwia RÓŻAŃSKA

e-mail: sylwia.rozanska@put.poznan.pl

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Właściwości reologiczne wodnych roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy w przepływie wzdłużnym

### Wstęp

Podstawową formą deformacji podczas przepływu płynu jest ścinanie proste, jednak w takich procesach jak rozpylanie cieczy, fluidyzacja czy filtracja, oprócz ścinania istotną rolę odgrywa rozciąganie płynu [Chhabra i in., 2000]. Ogólnie rozciąganie płynu będzie występowało we wszystkich przypadkach, w których kanał będzie ulegał zwężeniu lub rozszerzeniu. Typ przepływu, w którym płyn ulega rozciąganiu, nazywany jest wzdłużnym, natomiast lepkość związana z oporem, jaki płyn stawia podczas rozciągania, nazywana jest lepkością wzdłużną.

W przypadku przepływu płynów newtonowskich obowiązuje wyproszona w sposób teoretyczny przez Troutona [1906] zależność między lepkością przy ścinaniu  $\eta_s$ , a lepkością wzdłużną  $\eta_E$ . Stosunek tych dwóch lepkości, zwany liczbą Troutona ( $Tr = \eta_E/\eta_s$ ) jest stały i wynosi 3.

W przypadku płynów nienewtonowskich, zwłaszcza roztworów polimerów liczba  $Tr$  może osiągać wartości rzędu setek lub tysięcy [Dontula i in., 1997]. Będzie to oczywiście skutkowało znacznym wzrostem oporów przepływu. Jednym z częściej stosowanych płynów modelowych są wodne roztwory soli sodowej karboksymetylocelulozy (Na-CMC). Właściwości roztworów tego polimeru w przepływie ścinającym są bardzo dobrze poznane.

Celem badań prezentowanych w tej pracy jest przedstawienie właściwości reologicznych wodnych roztworów Na-CMC w przepływie wzdłużnym.

### Badania doświadczalne

**Metodyka.** Do pomiaru lepkości wzdłużnej wykorzystano dwie metody. Pierwsza opiera się na pomiarze spadku ciśnienia podczas przepływu płynu przez otwór ostrokrawędziowy o średnicy  $d = 2$  mm. W metodzie tej wartości lepkości wzdłużnej wyznaczone zostały w oparciu o model zaproponowany przez Bindinga [1988]. W modelu tym założono, że krzywe lepkości wzdłużnej można opisać równaniem potęgowym:

$$\eta_E = l\dot{\epsilon}^{t-1} \quad (1)$$

gdzie:

- $\dot{\epsilon}$  – szybkość rozciągania [1/s]
- $l$  – stała charakterystyczna [Pa·s<sup>t</sup>]
- $t$  – wykładnik

Na podstawie zależności uzyskanych przez Bindinga [1988; 1991], Zatloukal i in. [2002; 2003] podali zależności pozwalające obliczyć naprężenie rozciągające:

$$\sigma_E = \frac{2^{t-1} 3t(1+n)^2 p_e^*}{(3n+1)(1+t)^2 I_m} \quad (2)$$

i szybkość rozciągania:

$$\dot{\epsilon} = \frac{(3n+1)(1+t)^2 \eta_s^* \dot{\gamma}_a^2 \left(\frac{3n+1}{4n}\right)^n}{3t^2(1+n)^2 p_e^*} \quad (3)$$

gdzie:

 $\dot{\gamma}_a$  – nominalna szybkość ścinania [s<sup>-1</sup>], określona równaniem

$$\dot{\gamma}_a = \frac{8u}{d} \quad (4)$$

 $u$  – średnia prędkość liniowa, [m/s], $n$  – wykładnik w równaniu potęgowym Ostwalda-de Waele'a

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

$p_e^*$  – spadek ciśnienia w otworze wypływowym [Pa], który dla płynów lepkością wzdłużną oblicza się z zależności:

$$p_e^* = p_e + \frac{(3n-1)(3n+1)^{p+2}}{3n^{p+1} 2^{2p+1} (2n+p+1)(3n+p+2)} N_1 \quad (6)$$

Równ. (2) i (3) odnoszą się do osi przewodu. W równ. (2) całka  $I_m$  jest opisana zależnością:

$$I_m = \int_0^1 \left\{ \text{abs} \left[ 2 - \left( \frac{3n+1}{n} \right) \phi^{1+1/n} \right] \right\}^{t+1} \phi d\phi \quad (7)$$

Równ. (6) jest słuszne przy założeniu, że zależność między pierwszą różnicą naprężeń normalnych  $N_1$  i szybkością ścinania można opisać równaniem potęgowym:

$$N_1 = m\dot{\gamma}^{p+1} \quad (8)$$

Wartość wykładnika  $t$  w równ. (1) wyznacza się pośrednio na podstawie zależności między spadkiem ciśnienia  $p_e^*$  i szybkości ścinania. W przypadku, gdy zależności tej w całym zakresie zmian  $\dot{\gamma}$  nie można było opisać jednym równaniem potęgowym, występowała konieczność przeprowadzenia osobnych obliczeń dla dwóch zakresów. Dla każdego wyznaczano oddzielnie wartości parametru  $t$ .

W drugiej metodzie przepływ rozciągający był wytwarzany w reometrze wykorzystującym przepływ stagnacyjny między dwoma przeciwstawnymi dyszami. Metoda ta została opracowana przez Fullera i in. [1987] i opiera się na pomiarze momentu skręcającego. Wartości pozornej lepkości wzdłużnej i pozornej szybkości rozciągania w tym przypadku wyznacza się z równań:

$$\eta_{a,E} = \frac{M}{\dot{\epsilon}_a \pi R^2 L} \quad (9)$$

$$\dot{\epsilon}_a = \frac{\dot{V}}{\pi R^2 h} \quad (10)$$

gdzie:

- $M$  – moment obrotowy [N·m]
- $L$  – długość ramienia dyszy [m]
- $h$  – połowa odległości między dyszami [m]
- $R$  – promień dyszy [m]
- $\dot{V}$  – objętościowe natężenie przepływu [m<sup>3</sup>/s]

**Stanowisko doświadczalne.** Zasady pomiaru oraz schematy stanowisk doświadczalnych wykorzystanych do pomiaru lepkości wzdłużnej zostały opisane we wcześniejszych pracach [Różańska, 2012; Różańska i in., 2013].

Wartość stosunku Troutona dla płynów nienewtonowskich obliczano z zależności zaproponowanej przez Jonesa i in. [1987]:

$$Tr_B = \frac{\eta_E(\dot{\epsilon})}{\eta_s(\sqrt{3} \dot{\epsilon})} \quad (11)$$

gdzie:

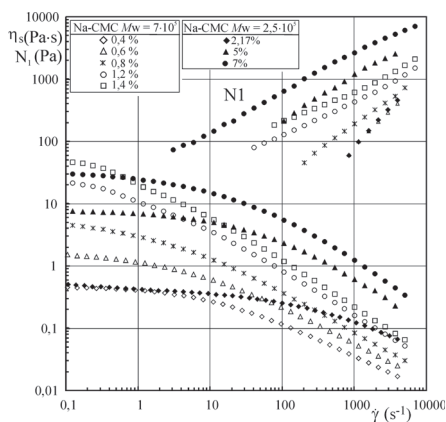
 $\eta_s$  – lepkość przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = \sqrt{3} \dot{\epsilon}$ .

**Materiały i zakres badań.** Badania w przepływie ścinającym przeprowadzono przy użyciu reometru rotacyjnego *Physica MCR501* firmy *Anton Paar* w układzie stożek-płytki. Jako płyny modelowe wykorzystano wodne roztwory Na-CMC o dwóch średnich masach molowych:  $M_w = 2,5 \cdot 10^5$  o stężeniach 2; 1,7; 5 i 7% oraz  $M_w = 7 \cdot 10^5$  o stężeniach odpowiednio 0,4; 0,6; 0,8; 1,2 i 1,4%. Dla rozróżnienia polimerów o różnych średnich masach molowych stosowane są oznaczenia Na-CMC<sub>700</sub> i Na-CMC<sub>250</sub>.

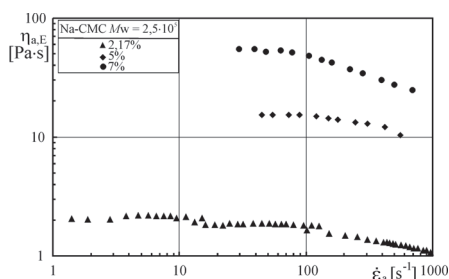
### Wyniki i dyskusja

Na rys. 1 przedstawiono krzywe lepkości uzyskane w przepływie ścinającym dla zastosowanych w badaniach roztworów Na-CMC. Stę-

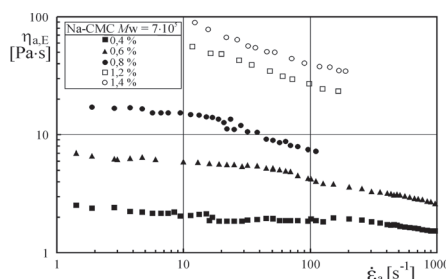
zenia polimeru zostały dobrane w taki sposób, aby roztwory o różnych średnich masach molowych polimeru miały porównywalny rząd lepkości w zakresie niskich szybkości ścinania. Dodatkowo dla roztworów Na-CMC<sub>700</sub> o stężeniu polimeru większym od 0,4% i dla Na-CMC<sub>250</sub> o stężeniach 5 i 7% zarejestrowano wartość pierwszej różnicy naprężeń normalnych  $N_1 > 0$ .



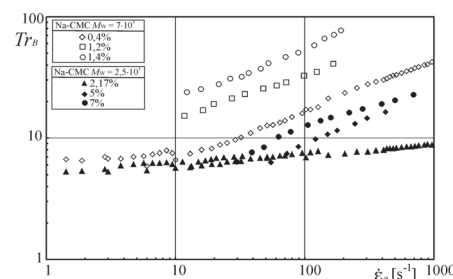
Rys. 1. Krzywe lepkości i pierwsza różnica naprężeń normalnych wodnych roztworów Na-CMC



Rys. 2. Krzywe lepkości wzdłużnej wodnych roztworów Na-CMC250



Rys. 3. Krzywe lepkości wzdłużnej wodnych roztworów Na-CMC700



Rys. 4. Zależność stosunku Troutona od szybkości odkształcenia dla wodnych roztworów Na-CMC

Świadczy to, że są to płyny lepkosprężyste. Pierwsza różnica naprężeń normalnych  $N_1$  osiągała wartości rzędu 7000 Pa. W celu wyznaczenia  $\sigma_E$  i  $\dot{\epsilon}$  w oparciu o model *Bindinga* konieczne było wyznaczenie parametrów reologicznych równania *Ostwalda-deWaele'a* (5). Zostały one zestawione w tab. 1 wraz zakresem szybkości ścinania, dla którego przeprowadzono obliczenia.

Tab. 1. Parametry reologiczne równania *Ostwalda de-Waele'a* (5)

$C_p$ [%]	$k$ [Pa·s <sup>n</sup> ]	$n$	Zakres $\dot{\gamma}$ [s <sup>-1</sup> ]
Na-CMC <sub>250</sub>			
5	34,16	0,418	40,73÷2667
7	113,93	0,344	40,73÷2667
Na-CMC <sub>700</sub>			
1,2	20,45	0,3	15,52÷7000
1,4	36,39	0,261	15,52÷7000

Na rys. 2 przedstawiono wyniki badań dla roztworów Na-CMC<sub>250</sub>. Lepkość wzdłużna wszystkich roztworów do wartości  $\dot{\epsilon}_a$  wynoszącej około 100 s<sup>-1</sup> jest w przybliżeniu stała. Przy wyższych szybkościach odkształcenia maleje stosunkowo nieznacznie. Wykładnik  $t$  w równ. (1) dla roztworów o stężeniu 2,17; 5 i 7% wynosi odpowiednio 0,817; 0,806 i 0,733. Większe zmiany zaobserwowano dla roztworów Na-CMC<sub>700</sub> (Rys. 3). Również w tym przypadku dla płynów o stężeniu 0,4 i 0,6% pozorna lepkość wzdłużna zaczyna maleć powyżej szybkości odkształcenia około 100 s<sup>-1</sup>.

Wzrost stężenia Na-CMC powoduje, że zakres rozrzedzenia odkształceniem zaczyna się przy niższych wartości  $\dot{\epsilon}_a$ . Dla roztworów o stężeniu 1,2 i 1,4% w całym zarejestrowanym zakresie szybkości odkształcenia  $\eta_E$  maleje. Obliczone wartości wykładnika  $t$  dla roztworów o stężeniu 0,8; 1,2 i 1,4% nieznacznie maleją z jego wzrostem i wynoszą odpowiednio 0,71; 0,68 i 0,62.

Uzyskane wyniki badań dla roztworów Na-CMC wskazują, że wpływ średniej masy molowej polimeru na lepkość wzdłużną i lepkość przy

ścinaniu jest jakościowo podobny. W obu przypadkach ze wzrostem średniej masy molowej oraz stężenia polimeru w roztworze maleje wartość wykładników  $t$  i  $n$ , przy czym zmiany te są silniejsze dla roztworu polimeru o wyższej średniej masie cząsteczkowej.

Różnice w zachowaniu się obu roztworów w przepływie wzdłużnym ilustruje zależność liczby  $Tr$  w funkcji szybkości odkształcenia (Rys. 4). Dla Na-CMC<sub>250</sub> o największym stężeniu liczba  $Tr_B = 23$ . Dla polimeru o  $M_w = 700000$  uzyskano zdecydowanie wyższe jej wartości. W szczególności dla roztworu o stężeniu 1,4% wynosi ona 77. Co ciekawe dla roztworu Na-CMC<sub>250</sub> o stężeniu 7% zarejestrowane wartości  $N_1$  są zdecydowanie wyższe niż dla roztworu Na-CMC<sub>700</sub> o stężeniu 1,4%.

## Wnioski

Przedstawione w pracy wyniki badań eksperymentalnych wskazują, że wzajemna relacja między lepkością wzdłużną i lepkością przy ścinaniu wyrażona stosunkiem *Troutona*, silnie zależy od średniej wagowo masy cząsteczkowej soli sodowej karboksymetylocelulozy.

W przypadku Na-CMC o masie cząsteczkowej na poziomie 700 tys. należy się spodziewać, że lepkość wzdłużna może wielokrotnie przekraczać wartość słuszną dla płynów newtonowskich ( $Tr = 3$ ).

## LITERATURA

- Binding D.M., 1988. An approximate analysis for contraction and converging flows. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* **27**, 173-189. DOI: 10.1016/0377-0257(88)85012-2
- Binding D.N., 1991. Further considerations of axisymmetric contraction flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **41**, 27-42. DOI: 10.1016/0377-0257(91)87034-U
- Chhabra R.P, Comiti J., Machač I., 2001. Flow of non-Newtonian fluids in fixed and fluidised beds. *Chem. Eng. Sci.* **56**, 1-27. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00207-4
- Dontula P., Pasquali M., Scriven L.E., Macosko Ch. W., 1997. Can extensional viscosity be measured with opposed-nozzle devices? *Rheol. Acta* **36**, 429-448. DOI: 10.1007/BF00396329
- Fuller G.G., Cathey C.A., Hubbard B., Zebrowski B.E., 1987. Extensional viscosity measurements for low-viscosity fluids. *J. Rheol.* **31**, 235-249. DOI: 10.1122/1.549923
- Jones D.M., Walters K., Williams P.R., 1987. On the extensional viscosity of mobile polymer systems. *Rheol. Acta* **26**, 20-30. DOI: 10.1007/BF01332680
- Różańska S., 2012. Zastosowanie wpływu płynu przez otwór w ścianie zbiornika do wyznaczania lepkości wzdłużnej. *Inż. Ap. Chem.*, **51**, nr 5, 246-248
- Różańska S., Broniarz-Press L., Różański J., Mitkowski P.T., Ochowiak M., Woźniwodzki S., 2013. Extensional viscosity of o/w emulsion stabilized by polysaccharides measured on the opposed-nozzle device. *Food Hydrocoll.*, **32**, 130-142. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2012.12.018
- Trouton F.T., 1906. On the coefficient of viscous traction and its relation to that of viscosity. *Proc. Roy. Soc. A77*, 426-440. DOI: 10.1098/rspa.1906.0038
- Zatloukal M., Vlček J., Tzoganakis C., Sába P., 2002. Improvement in techniques for the determination of extensional rheological data from entrance flows: computational and experimental analysis. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **107**, 13-37. DOI: 10.1016/S0377-0257(02)00111-8
- Zatloukal M., Vlček J., Tzoganakis C., Sába P., 2003. Erratum to "Improvement in techniques for the determination of extensional rheological data from entrance flows: computational and experimental analysis". *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **109**, 91. DOI: 10.1016/S0377-0257(02)00213-6