Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem. 2018, 57, 3, 75-76

Sylwia RÓŻAŃSKA

e-mail: Sylwia.Rozanska@put.poznan.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Przepływ emulsji stabilizowanych solą sodową karboksymetylocelulozy przez złoże cząstek kulistych

Wstęp

W literaturze przedmiotu poświęcono wiele uwagi przepływowi płynów nienewtonowskich przez ośrodki porowate. Najczęściej stosowanymi płynami modelowymi są wodne roztwory polimerów (soli sodowej karboksymetylocelulozy, poliakryloamidu, poli(tlenku etylenu)). W kilku pracach poruszony został również problem przepływu emulsji o/w stabilizowanych niskocząsteczkowymi surfaktantami [*Błaszczyk i in., 2017*]. Do tej pory nie ma w literaturze informacji dotyczących przepływu przez ośrodki porowate emulsji stabilizowanych polimerami. Przepływ taki występuje między innymi podczas szczelinowania skał (wydobycie ropy naftowej i gazu).

Podczas przepływu przez złoże porowate płyn ulega zarówno ścinaniu, jak i rozciąganiu. Wpływ deformacji wzdłużnej na straty ciśnienia ujawnia się głównie w przypadku, gdy w roztworze znajduje się polimer o giętkim łańcuchu (np. poli(tlenek etylenu)). Podczas przepływu roztworów polimerów o łańcuchach półsztywnych (najczęściej są to polielektrolity), do których należy sól sodowa karboksymetylocelulozy (Na-CMC), wpływ deformacji wzdłużnej na straty ciśnienia jest niewielki lub nie występuje. Dla tego typu roztworów polimerów zaproponowano w literaturze kilka metod obliczania strat ciśnienia (głównie dla płynów, których krzywe lepkości można opisać modelem potęgowym *Ostwalda-de Waele'a* lub modelem *Carreau*). W ogólnym przypadku metody te wymagają przeprowadzenia badań eksperymentalnych, na podstawie których wyznacza się współczynniki empiryczne. Emulsje stabilizowane dodatkiem Na-CMC są silnie sflokulowane, stąd płyny wykazują granicę płynięcia. Wyniki badań eksperymentalnych przepływu płynów plastycznolepkich przedstawiono zaledwie w kilku pracach [*Chevalier i in., 2013*], a próby ich uogólnienia w formie modelu umożliwiającego przeprowadzenie obliczeń start ciśnienia nie przyniosły dotychczas pozytywnych rezultatów.

Celem niniejszych badań było określenie strat ciśnienia podczas przepływu emulsji stabilizowanych solą sodową karboksymetylocelulozy przez złoże szklanych kulek oraz sprawdzenie czy modele zaproponowane w literaturze mogą znaleźć zastosowanie do ich opisu.

Badania doświadczalne

Materiały. Fazą ciągłą emulsji był wodny roztwór soli sodowej karboksymetylocelulozy Na-CMC (*Sigma-Aldrich*) o średniej masie cząsteczkowej M_w = 250,000 g/mol i stopniu podstawienia DS = 1,2. W celu poprawy stabilności emulsji do wody dodano również *Tween 40* o stężeniu 5% obj. Fazę rozproszoną stanowił olej mineralny, którego lepkość w temperaturze 20°C wynosi η = 0,218 Pa·s.

Zakres badań. Badania przeprowadzono w zakresie stężeń fazy rozproszonej od 10 do 50 % obj. Stężenie Na-CMC w fazie ciągłej wynosiło 1,5% mas. Określana doświadczalnie porowatość złoża ε wynosiła 0,39.

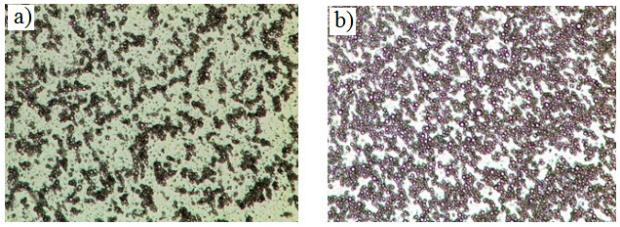
Aparatura i metodyka. W badaniach wykorzystano złoże kulek szklanych o średnicy $d_p = 3 \pm 0{,}01$ mm, które wypełniały rurę z tworzywa sztucznego na długości L = 0,338 m. Średnica wewnętrzna rury D = 0,034 m. Spadki ciśnienia mierzono za pomocą przetworników ciśnienia firmy *Keller* (typ PR-35X) zamocowanych w ściance rury.

Emulsje były wytwarzane przy użyciu homogenizatora mechanicznego *Ultra Turrax*. Średnice kropel wyznaczano na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu optycznego. Analizę zdjęć przeprowadzono przy użyciu programu *MatLab*.

Pomiary reologiczne w warunkach przepływu ścinającego zostały przeprowadzone przy użyciu reometru rotacyjnego *Physica MCR501* firmy *Anton Paar*.

Wyniki i dyskusja

Przykładowe zdjęcia emulsji użytych w badaniach z dodatkiem Na-CMC przedstawiono na rys. 1. Z ich analizy wynika, że są to emulsje silnie sflokulowane o zbliżonych średnicach kropel. W tab. 1 zestawiono wartości średnic *Sautera* d_{32}. Dla wszystkich emulsji mają one zbliżone wartości i mieszczą się w granicach od 2,9 μm do 3,7 μm.



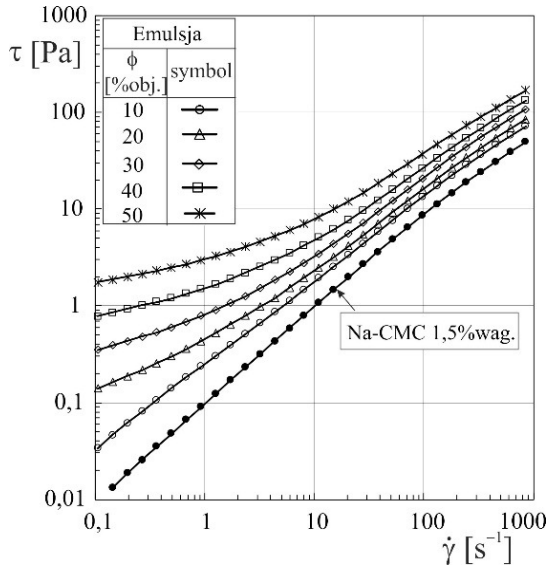
Rys. 1. Zdjęcia emulsji z dodatkiem Na-CMC (Mw = 250000 g/mol; DS = 1,2): a) ϕ = 10%; b) ϕ = 30%

Krzywe płynięcia emulsji oraz wodnego roztworu Na-CMC przedstawiono na rys. 2. W zakresie stężeń fazy rozproszonej od 20 do 50 % obj. zostały one opisano modelem *Herschela – Bulkley'a*

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \tag{1}$$

gdzie: τ_0 – granica płynięcia, [Pa], k i n – parametry reologiczne modelu *Herschela-Bulkley'a*.

W przypadku emulsji zawierającej 10 %-obj. oleju τ_0 = 0 Pa, a krzywą płynięcia opisuje model potęgowy *Ostwalda – de Waele'a*. Wartości parametrów reologicznych τ_0, k i n zestawiono w tab. 1.
W pracach *Al-Farissa i Pindera* [1987] oraz *Chevaliera i in.* [2013] przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych oraz propozycje metod obliczania strat ciśnienia podczas przepływu przez złoże porowate dla płynów, których krzywe płynięcia opisuje model *Herschela – Bulkley'a.* Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że



Rys. 2. Krzywe płynięcia emulsji z dodatkiem Na-CMC (M_w = 250000 g/mol, DS = 1,2)

Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem. 2018, 57, 3, 75-76

występują znaczne odchylenia zmierzonych strat ciśnienia podczas przepływu emulsji z dodatkiem Na-CMC przez złoże cząstek kulistych od wartości strat ciśnienia obliczonych w oparciu o modele zaproponowane w literaturze (odpowiednio 25% i 150% od wartości obliczonych w oparciu o model *Al-Farissa i Pindera* [1987] oraz model *Chevaliera i in*. [2013]).

Tab. 1. Średnica *Sautera* i parametry reologiczne modelu *Herschela – Bulkley'a*

Emulsja [% obj.]	τ_0 [Pa]	k [Pa·s^n]	n	d_{32} [μm]
10	0	0,243	0,871	3,5
20	0,08	0,323	0,845	3,7
30	0,33	0,458	0,819	3,5
40	0,81	0,659	0,793	3,5
50	1,78	1,131	0,747	2,9

Do obliczania strat ciśnienia podczas przepływu płynów z granicą płynięcia przez kapilarę można wykorzystać metodę opartą o uogólnioną liczbę *Reynoldsa* zaproponowaną przez *Metznera* i *Reeda* [*1955*]. Pierwotnie metoda ta była wykorzystywana do obliczania start ciśnienia podczas przepływu płynów potęgowych. Następnie została uogólniona również na płyny z granicą płynięcia. W przypadku modelu *Herschela – Bulkley'a* wartości charakterystycznego wskaźnika płynięcia n' oraz współczynnika konsystencji K' można obliczyć z następujących równań [*Maleki i Frigaard, 2016*]:

$$n' = n \cdot (1-\xi)\frac{(n+1)(2n+1)+2n(n+1)\xi+2n^2\xi^2}{(n+1)(2n+1)+3n(n+1)\xi+6n^2\xi^2+6n^3\xi^3} \tag{2}$$

$$K' = \frac{\tau_0 + k\left(\dfrac{3n'+1}{4n'}\dot{\gamma}_{N,w}\right)^n}{(\dot{\gamma}_{N,w})^{n'}} \tag{3}$$

gdzie: $\dot{\gamma}_{N,w}$ – nominalna szybkość ścinania przy powierzchni ścianki (obliczona z równania dla płynów newtonowskich), [s^{-1}].

Wielkość ξ występująca w równ. (3) jest bezwymiarowym promieniem

$$\xi = \frac{R_0}{R} = \frac{\tau_0}{\tau_w} \tag{4}$$

gdzie: R_0 – promień przepływu tłokowego, [m], R – promień rury, [m], τ_w – przyścienne naprężenie ścinające [Pa].

Według *Kembłowskiego i Michniewicza* [*1979*] współczynnik tarcia dla płynów potęgowych można obliczyć z zależności

$$f_{BK} = \frac{180}{\mathrm{Re}_{BK}} \tag{5}$$

w której liczba *Reynoldsa* jest zdefiniowana równaniem

$$\mathrm{Re}_{BK} = \frac{v_0^{2-n} d_p^n \rho}{k(1-\varepsilon)^n}\left(\frac{4n}{3n+1}\right)^n\left(\frac{15\sqrt{2}}{\varepsilon^2}\right)^{1-n} \tag{6}$$

gdzie: v_0 – prędkość zastępcza [m/s], ρ – gęstość [kg/m^3].

W niniejszej pracy proponuje się uogólnić liczbę *Reynoldsa* zaproponowaną przez *Kembłowskiego* i *Michniewicza* [*1979*] dla wszystkich płynów reologicznie stabilnych jako

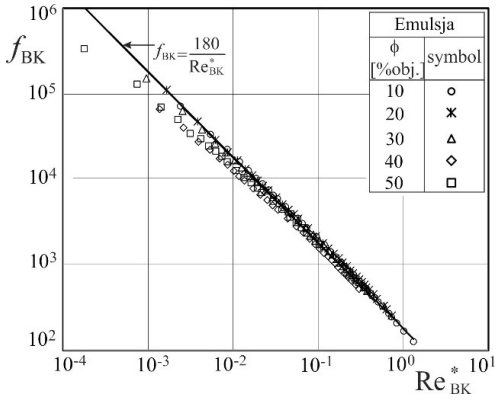
$$\mathrm{Re}^*_{BK} = \frac{v_0^{2-n'} d_p^{n'} \rho}{K'(1-\varepsilon)^{n'}}\left(\frac{15\sqrt{2}}{\varepsilon^2}\right)^{1-n'} \tag{7}$$

Do obliczenia szybkości ścinania $\dot{\gamma}_{N,w}$ zastosowano w tej pracy równanie zaproponowane przez *Kembłowskiego* i *Michniewicza* [*1979*]:

$$\dot{\gamma}_{N,w} = 15\sqrt{2}\,\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2}\,\frac{v_0}{d_p} \tag{8}$$

a w równ. (5) promień rury zastąpiono promieniem hydraulicznym.

Na rys. 3 przedstawiono zależność współczynnika tarcia f_{BK} od liczby *Reynoldsa* Re^*_{BK}. Zbieżność między punktami eksperymentalnymi a linią wynikającą z równ. (5) występuje dla emulsji o stężeniach 10 i 20% obj. (odchylenie punktów eksperymentalnych $\delta < 10\%$ dla emulsji 10% obj. i $\delta = < 14\%$ dla emulsji 20% obj. gdzie: $\delta = |f_{BK(5)} - f_{BK(\mathrm{exp.})}|/f_{BK(5)})\cdot 100)$ oraz $f_{BK(5)}$ – współczynnik tarcia obliczony z równania (5).



Rys. 3. Zależność współczynnika tarcia od liczby *Reynoldsa*

Dla emulsji zawierającej 30 i 50% obj. fazy olejowej wartości δ są mniejsze od 10% powyżej liczby Re^*_{BK} odpowiednio 0,0061 i 0,029. Podanym wartościom liczb Re^*_{BK} odpowiadają zbliżone wartości bezwymiarowego promienia ξ wynoszące odpowiednio 0,12 i 0,082 dla emulsji o stężeniu oleju 30% i 50% obj. Wyniki te świadczą, że równ. (5) może znaleźć zastosowanie do obliczania współczynnika tarcia, gdy zanika przepływ tłokowy.

Wnioski

W pracy przedstawiono możliwość uogólnienia metody obliczania strat ciśnienia zaproponowanej przez *Kembłowskiego i Michniewicza* [*1979*] na płyny nienewtonowskie z granicą płynięcia.

Z przeprowadzonej analizy wyników eksperymentalnych dla silnie sflokulowanych emulsji z dodatkiem Na-CMC wynika, że metoda ta daje zadawalające rezultaty (błąd względny poniżej 10%) jedynie dla bardzo małych wartości promienia bezwymiarowego.

LITERATURA

Al-Fariss T.F., Pinder K.L., (1987). Flow through porous media of a shear-thinning liquid with yield stress, *Can J Chem Eng*., 65, 391-405. DOI: 10.1002/cjce.5450650306

Błaszczyk M.M., Sęk J., Przybysz Ł., (2017). Modeling of flow resistance and concentration changes during the pressure transport of emulsion through porous media, *Che. Eng Res Des*., 127, 10-21. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.08.018

Chevalier T., Chevalier C., Clain X., Dupla J.C., Canou J., Rodts S., Coussot P., (2013). Darcy's law for yield stress fluid flowing through a porous medium, *J. Non-Newton. Fluid Mech*., 195, 57–66. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2012.12.005

de Castro A.R., Radilla G., (2017). Non-Darcian flow of shear-thinning fluids through packed beads: Experiments and predictions using Forchheimer's law and Ergun's equation. *Adv Water Resour* 100, 35-47. DOI: 10.1016/j.advwatres.2016.12.009

Kembłowski Z., Michniewicz M. (1979). A new look at the laminar flow of power law fluids through granular beds. *Rheol. Acta*, 18, 730-739. DOI: 10.1007/BF01533348

Maleki A., Frigaard I.A., (2016). Axial dispersion in weakly turbulent flows of yield stress fluids. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 235, 1-19. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2016.07.002

Metzner A., Reed J., (1955). Flow of non-Newtonian fluids: Correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. *AIChE J*. 1(4) 434-440. DOI: 10.1002/aic.690010409

Praca została wykonana w ramach projektu 03/32/DSPB/0802 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.