

# Влияние агрегатного состояния дисперсной фазы на гидродинамические и реологические свойства эмульсий и суспензий<sup>1</sup>

Ахметов А.Т.\*,\*\*, Валиев А.А.\*,\*\*

\*Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УНЦ РАН, Уфа, \*\*Центр «Микро- и наномасштабная динамика дисперсных систем», БашГУ, Уфа

Изучены особенности течения эмульсий и суспензий с тождественным составом, полученных путем замораживания дисперсной фазы, через цилиндрический микроканал и их реологические свойства. Проведен термический анализ дисперсий на дифференциальном сканирующем калориметре.

#### 1. Введение

На традиционный вопрос, каково различие в реологических свойствах дисперсий с дисперсной средой из жидких капелек и из твердых шариков с одинаковой структурой, нам представляется возможным ответить, если капли, в нашем случае водные, заморозить. При условии, что несущая фаза при переходе через 0° С никаких скачкообразных изменений не претерпевает.

Массовая концентрация дисперсии при фазовых переходах остается неизменной. Однако структурный состав и реологические свойства в большей степени определяются объемными соотношениями, которые при фазовых переходах претерпевают небольшие изменения.

Проведенный анализ температур фазовых переходов на дифференциальном сканирующем калориметре показал, что полученные пики близки к температурам плавления составляющих компонент. Сравнительное изучение реологических свойств с помощью ротационного вискозиметра Thermo scientific Haake Mars III с использованием системы двойной конус показало небольшое различие в свойствах дисперсии при фазовом переходе. Эффект динамического запирания эмульсий состоит в том, что течение эмульсии, несмотря на постоянно действующий перепад давления на участке микроканала, со временем практически прекращается. В случае суспензий этот эффект оказывается не таким значительным.

### Экспериментальная аппаратура и методика измерений

Эмульсия (В/М) с составом дистиллированная вода — 40% и углеводородная фаза: декан — 51% с эмульгатором Span 80 — 9%, использовалась в гидродинамических экспериментах. При замораживании она превращалась в суспензию, гидродинамические свойства которой изменялись при отрицательных температурах. Было приготовлено примерно 50 мл эмульсии в стеклянном сосуде, радиус которого чуть больше радиуса мешающих лопастей мешалки, время заливки воды по каплям в раствор углеводородной фазы — 5 минут при 600 об/мин, время перемешивания эмульсии -15 мин при 1100 об/мин. Приготовленная эмульсия статически стабильна, водная фаза начинает оседать в первые 2 часа, но коалесценция не проявляется. По истечении двух суток выделение водной фазы в виде заметных коалесцировавших капель начинает проявляться. Для получения микрофотографии эмульсии была использована ячейка из предметного и покровного стекол с зазором 60 мкм. Для получения микрофотографии использовался моторизованный инвертированный металлографический микроскоп Axio Observer Z1m фирмы Carl Zeiss. На микрофотографиях эмульсии наблюдается наличие микрокапель с диаметрами в диапазоне 1–10 мкм (рис. 1).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (11.G34.31.0040), а также Программы фундаментальных исследований ОЭММПУ «Механика неоднородных жидкостей в полях внешних сил», гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-834.2012.1.

Реологические измерения проводились с системой двойной конус на ротационном реометре Thermo Scientific HAAKE MARS III с элементом охлаждения на основе эффекта Пельтье в диапазоне температур  $-8 \div +25^{\circ}$  С. В качестве гидравлической системы для гидродинамических исследований дисперсий использовался стеклянный капилляр внутренним диаметром 100 мкм, внешним диаметром 1,5 мм и длиной 2 см и подводящие дисперсию и воду полиэтиленовые трубки. Давление обеспечивалось газом из ресивера воздушного компрессора, перепад фиксировался по манометру. На выходе из микроканала дисперсия вытесняла воду в отводящей трубке, которая поступала в стакан с водой, покрытый слоем масла на границе раздела с воздухом для исключения испарения воды. Изменение массы на высокочувствительных весах фиксировалось на компьютере и соответствовало объему протекшей через капилляр дисперсии. Для того чтобы установить температуру замерзания микрокапель воды в эмульсии и теплофизическое поведение компонент дисперсии, мы воспользовались высокочувствительным термическим анализатором дифференциальным сканирующим калориметром (ДСК) Diamond DSC фирмы PerkinElmer. При измерениях использовались два тигля с крышками, в один из тиглей была помещена исследуемая дисперсия в количестве 17 мг — 40% эмульсия и 11,4 мг углеводородная фаза, другой тигель — пустой использовался как эталонный. Измерения проводились при скоростях понижения и повышения температуры 10° С/мин. Приведем температуры фазовых переходов первого рода компонент эмульсии: декан — -27, 9° С, Span 80 — -16, 1° С, дистиллированная Вода — 0° С. При понижении температуры углеводородная фаза, как видно на термограмме (рис. 2), дает пики сдвинутые по отношению к температуре застывания Span 80 на 12° С к температуре застывания декана на 15° С. При охлаждении эмульсии температуры застывания воды и декана сдвинуты приблизительно на 12° С, застывание Span 80 на 7° С.

Уменьшение степени переохлаждения Span 80 связано с неоднородностью концентраций Span 80 в объеме и у поверхности капель и влиянием замерзания воды. Термограмма, снятая при повышении температуры для углеводородной фазы, дает пики при температурах близких к температурам плавления ее компонент. В случае эмульсии более раннее плавление декана связано с уменьшением его количества в объеме. Пик плавления льда пришелся на 3° С, такой сдвиг по всей видимости связан с большой теплотой фазового перехода льда при достаточно быстром темпе нагревания. По всей види-



Рис. 1. Микрофотография эмульсии ВМ



Рис. 2. Термограмма ДСК при понижении температуры (вверху) и повышении температуры (внизу)



Рис. 3. Зависимость объема эмульсии и суспензии, протекающих через цилиндрический микроканал (d = 100 мкм, l = 2 см) от времени, при постоянном перепаде давления 200 кПа

мости, при квазиравновесных, медленных темпах нагревания и охлаждения дисперсии температура плавления и замерзания дисперсной фазы близка к 0° С.

## Полученные результаты и их обсуждение

При течении через цилиндрический микроканал эмульсии и суспензии с тождественным составом, проявляются некоторые отличия. Величина расхода эмульсии в 1,5 раза выше расхода суспензии (рис. 3), это обусловлено тем, что с понижением температуры вязкость дисперсии увеличивается (рис. 4). Рассчитанные по модели Освальда де Вааля расходы на основе данных реологических измерений для коэффициентов консистентности и показателя степени [1] различаются еще больше, как показано на рисунке.

В качестве основного отличия следует отметить различие в состоянии «запирания», после 400ой секунды течение эмульсии практически прекращается, в случае суспензии расход на 1,5 порядка больше и он вполне ощутим. Это связано с тем, что в отличие от легко деформируемых капель эмульсии, сферические льдинки суспензии сохраняют свою форму, поэтому происходит фильтра-



Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости от температуры при скорости деформации сдвига 100 с<sup>-1</sup> для дисперсии и углеводородной фазы)

ция несущей фазы через упаковку твердых частиц. Подобный эффект по запиранию суспензии обсуждался в работах [2, 3] и объяснялся образованием арочных структур в капиллярных каналах. В случае эмульсии динамическое запирание интерпретируется проявлением трения между каплями воды, их деформацией и, в связи с этим, образованием структур [4] более плотных, по сравнению с суспензией. Результаты реологических измерений как эмульсии, так и суспензии на ротационном вискозиметре с большой достоверностью, аппроксимируются степенной функцией  $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$ . Реологическое поведение изученных дисперсий соответствует модели жидкости Оствальда де Ваале. По сравнению с вязкостью несущей фазы (рис. 4) аппроксимация зависимости эффективной вязкости дисперсии от температуры к 0° С претерпевает небольшой скачок, по всей видимости, связанный с закрепощением молекул ПАВ на оболочках льдинок.

#### 4. Заключение

Сравнительный анализ особенностей течения эмульсии и тождественной ей суспензии через микроканал показал, что степень запирания эмульсии на 1,5 порядка выше, это обусловлено более плотной упаковкой микрокапель воды за счет их деформации при значительных градиентах давления. Установлено:

- данные реологических измерений эмульсии и тождественной ей суспензии с большой степенью достоверности аппроксимируются моделью жидкости Оствальда де Ваале;
- аппроксимационные зависимости эффективной вязкости эмульсии и суспензии от температуры к 0° С претерпевает небольшой скачок, который связан с изменением условий обтекания несущей фазой жидкой и твердой поверхностей.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института физики молекул и кристаллов УНЦ РАН Ю.А. Лебедеву и М.В. Хазимуллину за методическую помощь при проведении микросъемок дисперсий с использованием оборудования РЦКП Агидель (УНЦ РАН).

### Список литературы

[1] А.Т. Ахметов, М.В. Мавлетов, А.А. Валиев. Динамическое запирание и реология дисперсий при фазовом переходе // Труды ИМех УНЦ РАН, 2011, Уфа. Вып. 8. С. 74–88.

- [2] Sharp V. Kendra, Adrian'J. Ronald. Shear-induced arching of particle-laden flows in microtubes // CD-ROM Proceedings of 2001 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 11–16, 2001, New York.
- [3] Yamaguchi Eiichiro, Adrian J. Ronald Theoretical and Experimental Study of Microchannel Blockage Phenomena // XXI International Congress of Theoretical and Applied Mechanics (ICTAM04). Abstracts and CD-ROM Proceedings. Published by IPPT PAN. Warsaw, Poland, August 15–21, 2004. 445 p.
- [4] Alfir Akhmetov, Marat Mavletov, Artur Rakhimov, Sergey Sametov, Iskander S. Akhatov. Waterhydrocarbon emulsion flow in microchannels // Proceedings of ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress & Exposition IMECE2011 November 11–17, 2011, Denver, Colorado, USA, P. 1–8.