# ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

# ELEKTRYKA

Z. 58 GLIWICE 1977 LITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 531

P. 3347

STANISŁAW SZYMA

# BADANIA STABILNOŚCI I SKŁADU UKŁADÓW Dyspersyjnych zespoloną metodą Elektryczną i akustyczną

PL ISSN 0072-4688

GLIWICE

## OPINIODAWCY

Doc. dr hab. Franciszek Kuczera Prof. dr hab. inż. Jerzy Ranachowski Prof. dr hab. Antoni Śliwiński

# REDAKTOR NACZELNY WYDAWNICTW UCZELNIANYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU

Zofia Cichowska

SEKRETARZ REDAKCJI Jan Znamirowski

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakl. 150+85 Ark. wyd. 5,18 Ark. druk. 5,12 Papier offsetowy kl. III. 70×100, 70 g Oddano do druku 11 8. 1977 Podpis. do druku 14, 9, 1977 Druk ukończ. we wrześniu 1977 Zam. 1080/77 Cena zł 13,-

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

7.310 77

# SPIS TREŚCI

I.	WSTEP	5
	1. Przegląd stanu badań rozważanego problemu	5
	2. Omówienie niektórych podstawowych pojęć z zakresu pracy	7
II.	STABILNOŚĆ WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ZAWIESIN ORGANICZNYCH A ICH SKŁAD DYSPERSYJNY I ZMIANY STANÓW POWIERŻCHNIOWYCH WYWOŁANE PO- LEM ULTRADŻWIĘKOWYM	8
	<ol> <li>Wpływ pola ultradźwiękowego na rozkład koncentracji i koa- gulacji ortokinetycznej cząsteczek fazy zdyspergowanej</li> </ol>	9
	a. Sedymentacja w polu ultradźwiękowym	9
	b. Koagulacja ortokinetyczna cząstek fazy zdyspergowanej w czasie trwania sedymentacji akustycznej	14
	<ol> <li>Ocena wpływu wartości niektórych parametrów pola ultradźwię- kowego na przebieg sedymentacji akustycznej</li> </ol>	21
	3. Dyskusja wyników rozważań	23
tII.	METODY BADAŃ SKŁADU DYSPERSYJNEGO I STABILNOŚCI WŁAŚCIWOŚCI FI- ZYCZNYCH ZAWIESIN ORGANICZNYCH	25
	1. Stabilność właściwości fizycznych zawiesin organicznych	25
	a. Związek między dyspersją fazy rozproszonej i przenikal- nością elektryczną układu dyspersyjnego	26
	b. Związek między stopniem stabilności i przenikalnością e- lektryczną	29
	c. Metoda wyznaczania przenikalności elektrycznej substan- cji w czasie sedymentacji akustycznej	30
	d. Zespolona metoda elektryczna i akustyczna wyznaczania stopnia stabilności właściwości fizycznych zawiesin or-	20
	ganicznych 2. Wyznaczanie składu dyspersyjnego zawiesin organicznych ze-	32
	spoloną metodą elektryczną i akustyczną	33
	a. Właściwości lepko-sprężyste a skład dyspersyjny zawiesi- ny	36
	b. Elektryczna metoda wyznaczania impedancji mechanicznej zawiesiny	39
	c. Zespolona metoda elektryczna i akustyczna wyznaczania składu dyspersyjnego zawiesiny	45

Str.

IV.	OP: Rối	IS I	PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ I ZESTAWIENIE WYNIKÓW POMIA-	48	
	1.	Uk.	łady pomiarowe stopnia stabilności i składu dyspersyjnego	48	
		a.	Rozchodzenie się fali ultradźwiękowej w falowodzie cie- kłym	48	
		Ъ.	Układ pomiarowy składu dyspersyjnego	50	
		с.	Układ pomiarowy stopnia stabilności	52	
		d,	Analiza możliwych dokładności wyznaczania oharakterystyk zawiesin organicznych zespoloną metodą elektryczną i aku-	- 1	
			styczną	54	
			d.1. Własności dynamiczne urządzeń pomiarowych	54	
			d.2. Własności statyczne układów pomiarowych	57	
-	2.	<ul> <li>Eksperymentalna weryfikacja zespolonej metody elektrycznej i akustycznej wyznaczania stopnia stabilności i składu dys- persyjnego</li> </ul>			
	3.	Ba dó	danie wpływu grzania pojemnościowego na stabilność ukła- w dyspersyjnych zespoloną metodą elektryczną i akustyczną	64	
		a.	Grzanie pojemnościowe [82]	66	
		ъ.	Homogenizacja akustyczna [84, 83]	68	
		с.	Pomiary	70	
	4.	Om	ówienie wyników pomiarów	70	
Ψ.	POI	osu	MOWANIE	72	
LITE	TAT	JRA	••••••••	75	
STRES	SZC2	Z EN	IA	79	

#### I. WSTEP

#### 1. Przegląd stanu badań rozważanego problemu

W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania stabilności właściwości fizycznych zawiesin organicznych w szczególności w zależności od elektrycznych stanów powierzchniowych i składu dyspersyjnego cząstek fazy rozproszonej [1-11]. Stabilne zawiesiny organiczne winny oznaczać się m.in. wysokim stopniem dyspersji przy dużej jednorodności warstwy przejściowej i homogeniczności rozmiarów cząstek fazy rozproszonej. Stosowane w przemyśle metody wytwarzania zawiesin organicznych nie zawsze prowadzą - nawet przy stosowaniu doskonałych recept składu technologicznego - do uzyskania wymienionych cech [12-19]. Jednocześnie stosowane dotychczas metody badania stabilności właściwości fizycznych tych układów są bardzo czasochłonne - trwają rzędu kilkudziesięciu godzin [20-24] - i z tych względów nie nadają się do ciągłej kontroli oraz sterowania przebiegiem procesów technologicznych.

W związku z tym duże znaczenie naukowo-techniczne ma zadanie znalezienia szybkich metod pomiarowych, tzn. takich metod, które prawie natychmiast dawałyby informacje o tym, co się aktualnie dzieje w zmieniającym się z czasem układzie dyspersyjnym.

Opracowanie takich metod wymaga szczegółowego przeanalizowania molekularnej strony zachodzących zjawisk. Molekularna strona zjawisk jest bardzo złożona i poznana dzisiaj tylko we fragmentach. Prace z tego kierunku dotyczą przede wszystkim wpływu stanów powierzchniowych i składu dyspersyjnego na stabilność zawiesin organicznych [25-27] oraz zależności przenikalności elektrycznej od lepkości układu [28-36]. Horkay F. i inni [28] rozważali wpływ starzenia się zawiesin organicznych na zmianę przenikalności elektrycznych i parametrów reologicznych. Zagadnienie niestety zostało potraktowane fragmentarycznie, a otrzymane wyrażenia są w postaci na tyle złożonej, że wyciągnięcie odpowiednich wniosków co do ilościowego wyznaczenia stabilności tych układów nie jest możliwe. Ponadto stosowane metody pomiaru należą także do metod czasochłonnych [20-24].

Przy tej sposobności warto przypomnieć prace autora [37-11], dotyczące wyjaśnienia związku między prędkością rozchodzenia się fal ultradźwiękowych a stopniem dyspersji oraz stężeniem pewnych typów emulsji i roztworów substancji wielkocząsteczkowych. Wyniki tych prac oraz doświadczenia, które zebrano podczas badań nad wpływem fal ultradźwiękowych na stopień homogenizacji i stopień stabilności właściwości pigmentowanych zuwiesin organicznych [42-49] stanowiły podstawę do podjęcia badań opisanych w niniejszej pracy.

Zjawiska fizykochemiczne, które towarzyszą procesom wytwarzania prostych układów dyspersyjnych zbadane są tylko w nielicznych przypadkach i wobec tego nie jest możliwa dokładna analiza mechanizmów molekularnych, które zachodzą w złożonych układach polidyspersyjnych w czasie wytwarzania. W tej sytuacji pożądane informacje uzyskać można wyłącznie drogą eksperymentowania, przy czym do uzyskania informacji o tym, co się aktualnie dzieje w zmieniającym się z czasem układzie dyspersyjnym trzeba wykonać bardzo dużą liczbę pomiarów [48, 49].

Poważną dodatkową trudność stanowi fakt, że przy zastosowaniu dotychczasowych metod badania stabilności właściwości fizycznych zawiesin organicznych dla oceny zachodzących procesów fizykochemicznych we wspomnianej wielkiej liczbie badań stałoby się praktycznie niemożliwe.

W prostych przypadkach, gdy z biegiem czasu wskutek aglomeracji rośnie promień cząstki, przy czym pozostałe zmiany mogą być pominięte, można kontrolować akustycznie kinetykę takich procesów [37]. W przypadku zawiesin organicznych znacznie rosną trudności przeprowadzenia podobnej analizy, m.in. dlatego, że zmiany zachodzące w zawiesinach organicznych trwają na ogół bardzo długo. Stan dotychczasowy jest taki, że niezależnie od tego, jakimi metodami pomiaru dysponujemy – uzyskanie informacji o przebiegu zmian zachodzących w zawiesinach organicznych wymaga czasu w przybliżeniu takiego jak czas trwania tych procesów.

Celem niniejszej pracy jest kompleksowe opisanie wpływu stanów powierzchniowych i składu dyspersyjnego cząstek fazy rozproszonej na stabilność właściwości fizycznych zawiesin organioznych w polu ultradźwiękowym, jak również w oparciu o uzyskane związki opracowanie szybkich metod pomiarowych, które by prawie natychmiast dawały informacje o stabilności właściwości tych układów. W tym celu rozwiążemy zagadnienie w następujących etapach: zbadanie wpływu płaskiej stojącej fali ultradźwiękowej na przyspieszenie zmian zachodzących w niestabilnych zawiesinach organicznych - zadaniem tego etapu będzie opracowanie metody nadźwiękawiania oraz zbadanie warunków wpływu pola ultradźwiękowego na przyspieszenie rozważanych procesów w zawiesinach organicznych. W drugim etapie będzie rozwiązane zagadnienie znalezienia szybkiej metody pomiarowej stabilności właściwości fizycznych zawiesin organicznych. Następnie zbadamy wpływ zmian stanów powierzchniowych i składu dyspersyjnego cząstek fazy rozproszonej na stabilność właściwości fizycznych zawiesin organicznych przy pomocy zaproponowanych zespolonych metod elektrycznych i akustycznych.

#### 2. Omówienie niektórych podstawowych pojęć z zakresu pracy

Celem uniknięcia nieporozumień wobec umowności opisu stabilności i składu układów dyspersyjnych omówimy w tym punkcie znane fakty i umowy przyjęte w tej pracy.

Układy polidyspersyjne są zazwyczaj układami nie znajdującymi się w równowadze. Zachodzą w nich procesy starzenia, związane z tendencją do sedymentacji i aglomeracji cząstek zawieszonych, wywołane zjawiskiem niepeżnego zwilżania powierzchni cząstek fazy rozproszonej przez spoiwo [1-11]. Wywołane w ten sposób zmniejszenie się stopnia dyspersji cząstek zawieszonych powoduje zmianę właściwości reologicznych i elektrycznych a także przyspieszenie osiadania cząstek. W związku z tym często ohara teryzuje się stabilność układów dyspersyjnych przez określenie intensywności osiadania cząstek. W pracy niniejszej będziemy określać stabilność układu za pośrednictwem równania, opisującego przebieg agregacji w polu ultradźwiękowym. Otrzymane stąd wyrażenie, definiujące stopień stabilności, oznacza liczbę sekund, po upływie których zawiesina nadźwiękawiana uległaby rozwarstwieniu, gdyby rozwarstwienie zachodziło równomiernie w całym układzie dyspersyjnym.

Stabilne zawiesiny organiczne winny oznaczać się także wysokim stopniem dyspersji i wysokim stopniem homogenizacji. Przez stopień homogenizacji będziemy rozumieli współczynnik wariancji średniej ważonej stopnia dyspersji cząstek. Korzystając z prawa rozkładu normalnego średnic cząstek oraz przyjęcia stopnia dyspersji jako odwrotności średniej średnicy cząstek rozproszonych, przyjmiemy za stopień homogenizacji współczynnik wariancji średniej średnicy cząstek.

Omówione parametry układów dyspersyjnych są trudno mierzalne. W związku z tym w praktyce przemysłowej często stosuje się umowne metody pomiaru wymienionych wyżej cech stabilności właściwości układów dyspersyjnych. Do tych metod należą m.in. metoda rozpływu kropli zawiesiny, metoda grindometryczna i metoda wyznaczania grubości warstwy rozdzielenia pigmentu od substancji rozpraszającej. Pierwsza metoda polega na porównaniu plamy utworzonej z zawiesiny pigmentu badanego i wzorcowego. W przypadku drugiej metody, pomiar polega na przesunięciu nożem po warstwie zawiesiny badanego pigmentu, utworzonej w zagłębieniu płytki grindometru, o rosnacej (0-100 µm) głębokości i ustaleniu miejsca najbliższego działce 100, przy którym w warunkach badania powstają co najmniej trzy rysy, spowodowane przesunięciem się pigmentu. W wymienionej trzeciej metodzie za miarę stabilności przyjmuje się grubość warstwy rozdzielenia pigmentu od substancji rozpraszającej, mierząc odległość górnego menisku substancji rozpraszającej od menisku sedymentującego pigmentu po czasie 72 godzin leżakowania układu badanego.

Warunki wykonania oznaczeń wymienionymi metodami określone są stosownymi normami [23, 24]. II. STABILNOŚĆ WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ZAWIESIN ORGANICZNYCH A ICH SKŁAD DYSPERSYJNY I ZMIANY STANÓW POWIERZCHNIOWYCH, WYWOŁANE POLEM ULTRADŹWIĘKOWYM

Stopień dyspersji, stopień homogenizacji cząstek fazy rozproszonej i lepkość ośrodka wyznaczają właściwości fizyczne układu tylko w danej chwili. Układy dyspersyjne typu interepujących nas zawiesin organicznych są zazwyczaj układami nie znajdującymi się w równowadze. Zachodzą w nich procesy starzenia, związane z tendencją do sedymentacji i koagulacji cząstek fazy zdyspergowanej, wywołanej zjawiskiem niepełnego zwilżania powierzohni cząstek fazy zdyspergowanej przez molekuły rozpuszczalnika i spoiwa.

Koagulację cząstek fazy zdyspergowanej można traktować w pierwszym przybliżeniu jako funkcję oddziaływania między fazą rozproszoną i rozpraszającą. Oddziaływanie to określone jest m.in. składem dyspersyjnym ośrodka oraz właściwościami elektrycznymi warstwy przejściowej między fazą zdyspergowaną i dyspergującą.

W próbach teoretycznego ujęcia powyższego problemu zdołano wyodrębnić kilka czymników cdpowiedzialnych za stabilność właściwości fizycznych zawiesiny organicznej a nawet oszacować je ilościowo [30-35]. Do tych ostatnich należy zaliczyć przenikalność elektryczną.

Wpływ zmiany stabilności właściwości fizycznych zawiesin organicznych na wartość przenikalności elektrycznych badało wielu autorów, np. Horkay F., Appel K., Oesterle K.M. [25-32]. Otrzymane przez nich wyniki wskazują, że w niektórych przypadkach, przy pewnych wartościach przenikalności elektrycznej, otrzymuje się maksimum stabilności właściwości fizycznych, co przemawia za istnieniem w tych przypadkach optymalnej struktury warstwy przejściowej. W zadaniach i przy stosowanych dotychczas metodach [21-31] powstać mogą poważne trudności w wyjaśnieniu uzyskanych wyników.

Dane literaturowe np. [1-11] i [25-32] oraz wyniki z prac własnych autora [37-40] wskazują na to. że za dotychczasowe niepowodzenia stosowania np. dielektrografii [32, 33] do kontroli produkcji związane są z powolnym procesem starzenia. wywołanym tendencją do aglomeracji i sedymentacji cząstek fazy rozproszonej oraz z brakiem ilościowego opisu przebiegu tego procesu.

Stosowane w przemyśle sposoby wytwarzania zawiesin organicznych wymagają użycia szybkiej metody oceny składu dyspersyjnego i stabilności właściwości fizycznych układów. Stosowane klasyczne metody wyznaczania np. czasu osiadania cząstek rozproszonych – jako miary stabilności – są najczęściej czasochłonne. Czas koagulacji i sedymentacji cząstek rozproszonych w zawiesinach organicznych jest różny dla różnych układów dyspersyjnych i może się wahać w granicach od kilku minut do kilku lat. Stan dotychczasowy jest taki, że niezależnie od tego, jakimi metodami pomiaru dysponujemy – uzyskanie informacji o przebiegu agregacji i sedymentacji wymaga czasu w przybliżeniu takiego jak czas trwania tych procesów. Pokażemy, że:

- 1<sup>6</sup> Czas trwania procesu koagulacji i sedymentacji cząstek fazy zdyspergowanej w zawiesinach organicznych można znacznie przyspieszyć;
- 2<sup>0</sup> Chwilowy skład dyspersyjny i stabilność właściwości fizycznych można zmierzyć szybko i elektrycznie.

W dalszej części pracy rozważymy najpierw możliwość przyspieszenia sedymentacji i agregacji cząsteczek fazy zdyspergowanej w polu ul radźwiękowym, później zaś możliwość szybkiego wyznaczania stabilności właściwości fizycznych i składu dyspersyjnego zawiesin organicznych.

## Wpływ pola ultradźwiękowego na rozkład koncentracji i koagulacji ortokinetycznej cząsteczek fazy zdyspergowanej

Wiemy, że cząsteczki fazy rozproszonej w roztworze organicznym mają tendencje do koagulacji i przemieszczeń pod wpływem pola grawitacyjnego. Dla danej zawiesiny organicznej i ustalonych warunków zewnętrznych szybkość sedymentacji i koagulacji cząstek zależy od składu dyspersyjnego cząsteczek fazy zdyspergowanej oraz od stabilności właściwości fizycznych [25-46].

Procesy koagulacji i sedymentacji cząstek rozproszonych w zawiesinach organicznych są na ogół procesami powolnymi [45, 46], a pomiar charakterystyk tych procesów jest długotrwały, natomiast w polu sił znacznie większych niż grawitacyjne cząstki fazy rozproszonej mogą ulegać koagulacji i sedymentacji z mierzalną prędkością.

Dla zwiększenia prędkości przebiegu omawianych procesów można zastosować pole fali ultradźwiękowej, w którym na cząstki zawieszone w ośrodku działają siły, wywołane ciśnieniem promieniowania fali. Pod wpływem działania ciśnienia akustycznego cząstki zawieszone w ośrodku winny się przemieszczać z dość dużymi prędkościami. Wnioski te potwierdzone są w licznych eksperymentach [50-53].

#### a. Sedymentacja w polu ultradźwiękowym

We wstępnych rozważaniach nad wpływem pola ultradźwiękowego na ruch cząstek rozproszonych przyjmiemy następujące założenia:

 - cząstki substancji rozproszonej mają symetrię kulistą, przy czym promień tych cząstek jest znacznie mniejszy od długości fali ultradźwiękowej,

- promienie i masy cząstek rozproszonych i substancji rozpraszającej spełniają następujące relacje:  $\mathbf{r}_{0}$ ,  $\mathbf{m}_{1} \gg \mathbf{m}_{0}$ , gdzie indeksy 1 i o odnoszą się do substancji zdyspergowanej i dyspergującej,
- ośrodek uważamy za bezstratny tak, że szybkości chwilowe wynikają tylko z niezmieniającego się sposobu rozchodzenia się fali,
- rozkład wymiarów cząstek w czasie sedymentacji jest stały.

W oparciu o powyższe założenia możemy dla rozwiązania postawionego problemu zastosować teorię Kinga [54], dotyczącą oddziaływania ciśpienia akustycznego na kulę. Stosownie do tej teorii w rozchodzącej się fali dźwiękowej w układzie na zawieszoną w nim cząstkę kulistą działa siła, wywołana ciśnieniem promieniowania fali. W przypadku fali stojącej siła ta wyraża się wzorem:

$$\mathbf{F} = \pi \, \mathbf{g}_{0} \, |\mathbf{A}|^{2} \sin(2\mathbf{k}\mathbf{x}) \left[ \frac{1}{a} \, \frac{1}{S_{0}S_{1}} - \frac{2}{a^{5}} \, \frac{\left[ \frac{a^{2} - 3(1 - \mathbf{g}_{0}/\mathbf{g}_{1}) \right]}{S_{1}S_{2}} + \frac{3(a^{3} - 8)}{a^{7}S_{2}S_{3}} + \right], \quad (\text{II.1})$$

gdzie:

a = kr, k =  $2\pi/\lambda$ , S<sub>0</sub> =  $\frac{1}{a}$ , S<sub>1</sub> =  $\frac{1}{a^3} (2 + g_0/g_1)$ , S<sub>2</sub> =  $9/a^5$ , S<sub>3</sub> =  $60/a^7 \dots S_n = \frac{1 \cdot 3 \dots (2n-1)(n+1)}{2n+1}$ .

Dla a <<1 uzyskujemy z wyrażenia (II.1) przybliżony wzór w postaci:

$$F = \pi s_0 |A|^2 \sin(2kx) a^3 \frac{1 + \frac{2}{3} (1 - \frac{s_0}{s_1})}{2 + \frac{s_0}{s_1}} + R(a^1), \quad (II.2)$$

gdzie:

1≥ 4.

Korzystając z przyjętego założenia, że promień cząstek fazy rozproszonej jest znacznie mniejszy od długości fali ultradźwiękowej  $(\lambda \gg r)$ , można we wzorze (II.2) wyrazy zawierające a<sup>4</sup> i wyższe potęgi a zaniedbać. Stąd otrzymamy:

$$F = \pi_{S_0} |A|^2 \sin(2kx) a^3 \frac{\left[1 + \frac{2}{3}\left(1 - \frac{S_0}{S_1}\right)\right]}{\left(2 + \frac{S_0}{S_1}\right)},$$
 (II.2a)

gdzie:

- g<sub>0</sub>, g<sub>1</sub> oznaczają odpowiednio gęstość ośrodka rozpraszającego i rozproszonego,
- A amplituda potencjału akustycznego,
  - x odległość.

Jak widać ze wzoru (II.2a), siła działająca jest równa zeru dla węzłów i strzałek drgań i osiąga maksimum między nimi. Łatwo pokazać, że kierunek tej siły zależy od wartości gęstości względnej  $(g_0/g_1)$  substancji rozproszonej, przy czym np. dla względnej gęstości cząstek fazy rozproszonej  $g_0/g_1 < 2.5$ , siła ta skierowana jest do strzałek drgań, zaś przy większej względnej gęstości cząstek  $g_0/g_1 > 2.5$  skierowana jest do węzłów drgań. Znaczy to, że pod działaniem ciśnienia akustycznego cząstki zawieszone w ośrodku winny przemieszczać się w zależności od wartości  $(g_0/g_1)$  do strzałek lub do węzłów drgań. A więc w obecności fali stojącej w układzie dyspersyjnym zachodzi zmiana rozkładu koncentracji.

Zjawisko wyżej omówione stanowi pewien analogon sedymentacji grawitacyjnej i dlatego w dalszych rozważaniach będziemy nazywać je sedymentacją akustyczną.

Rozpatrzymy najpierw przebieg sedymentacji akustycznej w układzie monodyspersyjnym. Założymy, że cząstki zawieszone w układzie poruszają się tylko pod wpływem pola akustycznego, tzn. ośrodek rozpraszający jest dostatecznie lepki a rozmiary cząstek fazy rozproszonej dostatecznie duże, że można zaniedbać ruch cieplny i grawitacyjny cząstek. Ponadto założymy, że długość fali nie ulega zmianie w czasie sedymentacji akustycznej. Wtedy równanie ruchu dla jednej cząstki zawieszonej w ośrodku przyjmie postać:

$$6 \pi_{\rm T} r \frac{dx}{dt} = \pi_{{\bf g}_0} |A|^2 (kr)^3 \sin(2kr) \frac{(5\epsilon_1 - 2\epsilon_0)}{(6\epsilon_1 + 3\epsilon_0)}, \qquad (II.3)$$

#### gdzie:

η – lepkość ośrodka dyspergującego,	
r – promień cząstki fazy zdyspergowanej,	
A - amplituda potencjalu akustycznego,	
So, S1 - gęstości ośrodka rozpraszającego i rozproszonego,	
<ul> <li>x - odległość cząstki zawieszonej od płaszczyzny strzałki</li> </ul>	drgań,
k - wektor falowy.	

Całkowanie powyższego równania daje:

$$t_g(kx) = t_g(kx_o)e^{Bt}, \qquad (II.4)$$

gdzie:

$$=\frac{8\pi^{2}r^{2}\overline{E}(5g_{1}-2g_{0})}{3\lambda^{2}v_{1}(6g_{1}+3g_{0})}$$
(II.5)

E - gęstość energii akustycznej,

'n

λ - długość fali akustycznej.

Założymy dalej, że cząstki zawieszone nie oddziaływują między sobą ( $\lambda = \text{const.} w$  czasie sedymentacji akustycznej) i są początkowo jednakowo rozłożone w całym układzie rozpraszającym tak, że liczba cząstek zawieszonych pomiędzy płaszozyznami x<sub>o</sub> i x<sub>o</sub> + dx<sub>o</sub> jest n<sub>o</sub>dx<sub>o</sub>, gdzie n<sub>o</sub> - koncentracja cząstek w chwili t = 0. Wtedy po czasie t trwania sedymentacji akustycznej liczba cząstek zawarta pomiędzy płaszczyznami x, x + dx jest ndx, gdzie n - oznacza koncentrację cząstek po czasie t trwania procesu. Zachodzi przy tym związek:

$$ndx = n_0 dx_0.$$
(II.6)

Stosownie do równania (II.5) znajdujemy z wzoru (II.4), że rozkład względnej koncentracji n/n dany jest za pomocą wyrażenia:





Na rysunku 1 przedstawiono rozkłed względnej koncentracji n/n<sub>o</sub> cząstek zawieszonych, który wyliczono przykładowo dla zawiesiny składającej się z cząstek rozproszonych o promieniu 1  $\mu$ m, lepkości n = 18,5 oP, w polu ultradźwiękowym o częstotliwości 20 kHz i sęstości energii 10<sup>-4</sup> J/cm<sup>3</sup> w kolejnych chwilach t<sub>1</sub>=210 s, t<sub>2</sub> = 430 s.

(II.7)

Krzywe wykreślone na rys. 1 dla idealnej zawiesiny pokazują, że przy niewysokim natężeniu pola ultradźwiękowego (ca 2 W/cm<sup>2</sup>) cząstki

zawieszone koncentrują się pod wpływem ciśnienia akustycznego w strzałkach drgań stojącej fali ultradźwiękowej. Posługując się wzorem (II.7) po podstawieniu konkretnych wartości na położenie x można wykazać, że koncen-

tracja cząstek zawieszonych w węźle drgań maleje, zaś w strzałce drgań rośnie eksponencjalnie z czasem trwania sedymentacji akustycznej:

$$n_{st} = n_o e^{Bt}$$
 (II.8a)

$$n_{w} = n_{o} e^{-Bt}.$$
 (II.8b)

Stad otrzymamy:

$$n_{st}n_{w} = n_{o}^{2} = const., \qquad (II.9)$$

gdzie:

3

$$= \frac{8\pi^2 r^2 E(5g_1 - 2g_0)}{3\lambda^2 \eta (6g_1 + 3g_0)}.$$

Ostatni związek stanowi charakterystykę układu dyspersyjnego, sedymentującego pod wpływem pola ultradźwiękowego fali stojącej.

Rozpatrzymy teraz przebieg sedymentacji akustycznej cząstek w zawiesinie polidyspersyjnej, składającej się z pewnej liczby (1) rodzajów cząstek rozproszonych. Korzystając ze wzoru (II.7) można wyliczyć rozkład koncentracji cząstek rozproszonych w układzie polidyspersyjnym w postaci:

$$k_{x,t} = \sum_{i/1}^{n} k_{o,i} \left\{ \cosh(B_i t) - \cos(2kx) \sinh(B_i t) \right\}^{-1}, \quad (II.10)$$

gdzie:

k<sub>x,t</sub> - koncentracja cząstek rozproszonych w płaszczyźnie x w chwili t, k<sub>o,i</sub> - koncentracja cząstek rozproszonych i-tego rodzaju w chwili t=0 oraz

$$B_{i} = \frac{8\pi^{2}(6g_{1} - 2g_{0})\overline{E}}{3\lambda^{2}_{\eta}(6g_{1} + 3g_{0})} r_{i}^{2}.$$

Zewzoru (II.10) wynika, że:

1<sup>0</sup> Koncentracja objętościowa cząstek rozproszonych w węźle drgań maleje, zaś w strzałce drgań rośnie eksponencjalnie z czasem:

$$k_{w,t} = \sum_{i/1}^{n} k_{o,i} e^{-B_{i}t}$$
 (II.11a)

$$k_{s,t} = \sum_{i/1}^{n} k_{o,i} e^{B_{i}t}$$
 (II.11b)

2<sup>0</sup> Wartość iloczynu koncentracji cząstek w węźle i koncentracji w strzałce drgań nie zależy od czasu trwania sedymentacji akustycznej i wyraża się związkiem:

$$P^{2} = k_{w,t}k_{s,t} = \left(\sum_{i}^{n} k_{o,i}\right)\left(\sum_{j}^{n} k_{o,j}\right), \quad (II.12)$$

gdzie:

k<sub>s,t</sub>k<sub>w,t</sub> - oznaczają odpowiednio koncentracje cząstek rozproszonych w węźle drgań i strzałce drgań w chwili t, zaś

k o,iko,j - koncentracje cząstek i-j-tego rodzaju w chwili początkowej, P - parametr koncentracji.

Ze wzoru (II.12) wynika, że wartość parametru P nie ulega zmianie w czasie sedymentacji akustycznej. Oznacza to, że i rozkład wymiarów cząstek w tym obszarze nie zmienia się pod wpływem pola akustycznego. Stan ten trwać będzie tak długo, jak długo nie wystąpi zjawisko ortokinetycznej koagulacji cząstek, które spowoduje zmianę rozkładu wymiarów cząstek i zmianę ich ilości w czasie sedymentacji akustycznej. Szczegółowy opis wpływu tego zjawiska na przebieg procesu sedymentacji akustycznej przedstawiony będzie poniżej.

## b. <u>Koagulacja ortokinetyczna cząsteczek fazy</u> zdyspergowanej w czasie sedymentacji akustycznej

Rozważania przedstawione w pkt a odnoszą się do układów dyspersyjnych, w których zaniedbać można zjawisko ortokinetycznej koagulacji cząsteczek fazy zdyspergowanej. Na ogół zaniedbanie zjawiska ortokinetycznej koagulacji cząsteczek w ozasie sedymentacji akustycznej usprawiedliwione jest tylko w obszarze węzła drgań,gdzie w wyniku zmniejszania się koncentracji cząsteczek fazy zdyspergowanej maleje prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska ortokinetycznej koagulacji.

We wstępnych rozważaniach nad wpływem pola stojącej fali akustycznej na zjawisko koagulacji cząstek rozproszonych zawiesin przyjmiemy następujące założenia:

- w obszarze strzałki drgań oząstki rozproszone wywierają na siebie dostrzegalne oddziaływanie w czasie sedymentacji akustycznej, które może prowadzić do aglomeracji tych cząstek, zmieniając jednocześnie skład dyspersyjny układu,
- intensywność procesu koagulacji cząstek zależy od stanu warstwy przejściowej, dzielącej cząstki od ośrodka dyspergującego,
- cząstki rozproszone w układzie dyspersyjnym układają się tak, że grupują się według reguły przypadku, wywołując fluktuację gęstości.

W oparciu o powyższe założenia możemy dla rozwiązania postawionego problemu zastosować teorie Anderawona [55], dotyczącą procesu flokulacji w

czasie sedymentacji grawitacyjnej. Stosownie do tej teorii problem koagulacji cząstek w czasie sedymentacji grawitacyjnej można rozwiązeć przy przyjęciu modelu, odpowiadającego modelowi, w którym koagulacja cząstek zachodzi pod wpływem ruchów Browna [56].

Weźmy pod uwagę naczynie pomiarowe, zawierające zawiesinę polidyspersyjną, w której rozmieszczenie cząstek zawieszonych jest jednorodne. Przy włączonym polu akustycznym cząstki zawieszone będą przemieszczać się do obszaru strzałki drgań po torze, którego kierunek jest równoległy do kierunku propagacji fali akustycznej. Cząstki te odchylać się będą od kierunku tego toru tylko z powodu wzajemnego hydrodynamicznego oddziaływania. W czasie trwania sedymentacji akustycznej cząstki te będą się gromadzić w strzałce drgań, a w obszarze węzła drgań wystąpi zmniejszenie koncentracji, zwłaszcza cząstek dużych. W przypadku stabilnej zawiesiny wartość iloczynu koncentracji cząstek w strzałce i w węźle drgań będzie w czasie sedymentacji akustycznej stała.

W przypadku niestabilnego układu dyspersyjnego, w czasie trwania sedymentacji akustycznej wystąpi zjawisko agregacji cząstek. W związku z tym w czasie sedymentacji akustycznej zmieniać się będzie tak skład dyspersyjny fazy rozproszonej, jak i wartość parametru koncentracji P (wzór II.12).

Sily przyciągania wzajemnego cząstek zawieszonych działają tylko na odległościach nie większych od przeciętnej średnicy tych cząstek [57]. W związku z tym można przyjąć sferę działania dla każdej cząstki rozproszonej. Sfera ta określona jest przez kształt geometryczny cząstki, stan fizykochemiczny warstwy przejściowej tych cząstek oraz wzajemne oddziaływanie hydrodynamiczne między nimi [55, 57]. Dużym rozmiarom cząstek odpowiadają duże sfery działania. Oddziaływanie hydrodynamiczne,wywołane przez te cząstki, może zmienić wielkość sfery działania. Niejednorodność warstwy przejściowej cząstek sprawia, że wyznaczenie zależności między wymiarami cząstek i siłami hydrodynamicznymi jest praktycznie niemożliwe. Celem ominięcia tych trudności, możemy założyć istnienie przeciętnej sfery działania, określonej przez rozkład rozmiarów cząstek oraz rodzaj warstwy przejściowej. Na geometrię tej przestrzeni wpływają także i inne wielkości takie jak np. gęstość cząstki itp., podczas gdy wpływ lepkości substancji rozpraszającej można pominąć [57].

Ruch cząstek w kierunku prostopadłym do kierunku fali akustycznej, wywolany oddziaływaniem hydrodynamicznym, jest stosunkowo mały, gdyż przemieszczenia cząstek wywołane tym ruchem stanowią tylko wartość ułamkową promienia tych cząstek. W związku z tym przemieszczenia te pominięte zostaną w dalszych rozważaniach. Stąd też tylko wartości rzutów prostopadłych sfer działania na kierunek propagacji fali akustycznej wpływać będą na wynik koagulacji cząstek w czasie sedymentacji akustycznej. "Zetknięcie" się dwóch cząstek prowadzi do stworzenia nowej cząstki, która może zwiększyć swe rozmiary przez następne "zetknięcie" się z kolejnymi cząstkami. Przy takich założeniach, mechanizm koagulacji cząstek w czasie sedymentacji akustycznej podobny jest do mechanizmu flokulacji cząstek, wywołany sedymentacją grawitacyjną – jak to opisuje Andersson [55] – przy czym jedyną różnicą jest względny ruch cząstek wywołany polem akustycznym oraz wyrażeniem na koncentrację cząstek, opisanym za pomocą parametru P układu (wzór (II.12)).

Różnice wyżej wymienione nie zmienią warunków matematycznych w rozwiązaniu rozważanego problemu. Według Anderssona prawdopodobieństwo "zetknięcia" się wzajemnego cząstek jest zależne od natężenia strumienia przepływu oząstek przez powierzchnię sfery działania lub powierzchni rzutu tej sfery na płaszczyznę wyróżnianą. Prawdopodobieństwo "zetknięcia" się wzajemnego cząstek wyznaczyć można następująco: założymy, że przepływ Q cząstek przez powierzchnię graniczną A sfery działania jest proporcjonalny do pagametru P:

$$Q = kP$$
(II.13)

zaś w rozpatrywanej objętości V całkowita liczba cząstek,która przekroczy powierzchnię A w czasie t wynosi:

$$\frac{Qt}{PV} = \frac{kPt}{PV} = \frac{kt}{V}.$$
 (II.14)

Wyrażenie (II.14) określa prawdopodobieństwo przejścia jednej cząstki przez powierzchnię A. Łatwo już dalej pokazać, że prawdopodobieństwo określające to, że żadna z cząstek N nie przejdzie przez powierzchnię A,wyrazi się wzorem:

$$\left(1-\frac{kt}{V}\right)^N \approx 1-\frac{kt}{V}N,$$
 (II.15)

przy czym założono, że  $\frac{kt}{V}$  <<1. Korzystając z wyrażenia (II.15) można prawdopodobieństwo przejścia N cząstek przez powierzchnię A wyrazić w postaci:

$$\frac{\mathrm{ktN}}{\mathrm{V}} = \mathrm{ktP}_{\mathrm{o}}, \qquad (\mathrm{II.16})$$

gdzie:

Po - wyraża parametr koncentracji cząstek w chwili poozątkowej.

W dalszych rozważaniach przyjmiemy założenie, że koncentracja cząstek P<sub>o</sub> jest wystarczająco mała, by proces "zetknięcia" cząstki z jedną ze swych sąsiadek był procesem niezależnym. Wtedy zmiana liczby cząstek dP<sub>1</sub> swobodnych, które biorą udział w procesie koagulacji w czasie dt, jest o-

kreślona przez prawdopodobieństwo koagulacji jednej cząstki, zachodzące w jednostce czasu oraz liczby pozostałych wolnych cząstek:

$$-dP_1 = PP_1dt = P_1^2kdt$$
 (II.17)

lub

$$\frac{1}{p_1^2} \cdot \frac{dP_1}{dt} = -k.$$
 (II.17a)

Równanie (II.17a) opisuje tylko proces koagulacji pierwszega stopnia, tzn. proces, w którym biorą udział cząstki pierwotne. Jeśli dalej przyjmiemy, że prawdopodobieństwo agregacji cząstki pierwotnej z cząstką złożoną z i-cząstek pierwotnych opisuje wyrażenie:

$$k_{1,1}P_1$$
 (II.18)

to prędkość zmiany koncentracji oząstek będzie w postaci:

$$dP_1/dt = -k_{1,1}P_1^2 - k_{1,2}P_1P_2 - k_{1,3}P_1P_3 - \dots \qquad (II.19)$$

przy czym -k<sub>1,1</sub> - mają wymiar (objętość : czas) i określone są przez wartość sfery działania i przez względną prędkość cząstek lub ich aglomeratów.

Ponieważ prędkość cząstek w czasie sedymentacji akustycznej zależy od ich promienia, to liczba cząstek posiadająca prędkość w zakresie od w do w+dw, a przechodząca przez powierzchnie dA w jednostce czasu jest

lub dla całkowitego przepływu

$$Q = \int f(w) dw \int_{A} (\hat{w} d\hat{\lambda}), \qquad (II.20)$$

gdzie:

f(w) - funkcja rozkladu.

Po uwzględnieniu składowych prędkości równoległych do kierunku fali akustycznej, wyrażenie (II.20) przekształci się do postaci:

$$Q = A \left\{ \int_{0}^{\infty} wf(w) dw - \int_{\infty}^{0} wf(w) dw \right\}, \qquad (II.21)$$

18

gdzie:

- A przeciętna powierzchnia działania,
- w prędkość odniesiona względem układu, który związany jest z cząstką określającą powierzchnię A.

Przy przejściu do układu odniesienia, związanego z naczyniem pomiarowym, równanie (II.21) przyjmie postać:

$$Q = \Lambda \left[ \int_{w_{\mathbf{k}}}^{\infty} (\mathbf{w} - \mathbf{w}_{\mathbf{k}}) \mathbf{f}(\mathbf{w}) d\mathbf{w} - \int_{0}^{w_{\mathbf{k}}} (\mathbf{w} - \mathbf{w}_{\mathbf{k}}) \mathbf{f}(\mathbf{w}) d\mathbf{w} \right], \qquad (II.22)$$

gdzie:

w<sub>k</sub> ~ jest prędkością cząstki "odniesienia" w równaniu (II.21) względem naczynia pomiarowego.

Ponieważ wartość prędkości w<sub>k</sub> dla różnych cząstek jest inna, a zbiór ich jest także określony funkcją rozkładu f(w<sub>k</sub>), to natężenie przepływu względem wszystkich prędkości w<sub>k</sub> określone jest wielkością średnią:

$$Q_{p} = \frac{\int_{0}^{\infty} qf(w_{k}) dw_{k}}{\int_{0}^{\infty} f(w_{k}) dw_{k}}.$$
 (II.23)

Korzystając z równania (II.22) i (II.23) i po przeprowadzeniu odpowiednich przekształceń matematycznych otrzymamy:

$$A_{\rm p} = P_{\rm o} A (2w_{\rm p} - \frac{4J}{p_{\rm o}^2}) = P_{\rm o} A W,$$
 (II.24)

gdzie:

$$P_{o} = (k_{s}k_{w})^{\frac{1}{2}} = \int_{0}^{\infty} f(w)dw$$
 (II.25)

$$J = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{w_{k}} wf(w)f(w_{k})dwdw_{k}.$$
 (II.26)

10.211

$$Q_{\rm p} = P_{\rm p} AW \qquad (II.27)$$

gdzie:

$$W = 2w_p - \frac{4J}{p^2}$$
. (II.28)

Przyjmując funkcje rozkładu w postaci f(w) = Py(w), wyrażenie  $P_0$  w sposób jawny występuje w funkcji J i powoduje, że W jest niezależne od  $P_0$ (II.28).

Współczynnik  $k_{i,1}$  w równaniu (II.19) jak i wyrażenie AW w równaniu (II.27) wyliczono na podstawie własności poszczególnych cząstek, zatem  $k_{i,1}$  można wyrazić przy pomocy AW. Pozostałe współczynniki  $k_{i,1}$  z równania (II.19) opisać można w podobny sposób przez A i W, ale w odniesieniu do aglomeratów. Średnia powierzchnia działania A na podstawie definicji zależy od wielkości geometrycznych, hydrodynamicznych oraz od stanu fizykochemicznego warstwy przejściowej cząstek. Ponieważ zakłada się, że cząstki tworzące aglomeraty nie rozpadają się w czasie trwania sedymentacji akustycznej, wygodniej będzie przyjąć za Anderssonem [55], że wielkości geometryczne i hydrodynamiczne nie wpływają na zmianę stopnia koagulacji w czasie trwania procesu.

W konsekwencji za zmianę powierzchni działania w czasie sedymentacji akustycznej odpowiedzialny jest tylko stan fizykochemiczny warstwy solwatacyjnej cząstek fazy zdyspergowanej.

Rozważmy dalej zmianę wielkości W wywołaną procesem koagulacji cząstek. Na podstawie równania (II.3) można stwierdzić, że cząstki duże mają większą prędkość sedymentacji niż małe cząstki. W związku z tym, tworzenie się aglomeratów w czasie sedymentacji akustycznej może zwiększyć średnią prędkość cząstek w<sub>p</sub> i wartość wyrażenia J. Wobec tego można wyrażenie W we wzorze (II.28) uważać w pierwszym przybliżeniu za stałe.

Przyjmiemy z kolei hipotezę roboczą, że różnice między współczynnikami k<sub>i,k</sub> można pominąć. Wartość średnia tak zdefiniowanej wielkości k jest wtedy równa iloczynowi średniego pola działania A i średniego współczynnika W. Równanie (II.19) napisać można w postaci:

$$-\frac{1}{k}\frac{dP_1}{dt} = P_1^2 + P_1P_2 + P_1P_3 + \dots, \qquad (II.29)$$

które opisuje prędkość zmniejszania się ilości cząstek pierwotnych w procesie aglomeracji. Analogiczne równania można napisać dla prędkości zmiany ilości powstałych aglomeratów i-tego rodzaju. Układ równań różniczkowych opisujący ten proces można napisać w postaci:

$$\frac{1}{k}\frac{dP_1}{dt} = -\sum_{1}^{n} P_1 P_1; \quad \frac{1}{k}\frac{dP_2}{dt} = \frac{1}{2} P_1^2 - \sum_{1}^{n} P_2 P_1; \quad \text{itd.} \quad (II.30)$$

gdzie:

i,l – oznaczają liczbę cząstek pierwotnych, zawartych w aglomeratach. Przez sumowanie równań (II.30), układ ten rozwiązać można w postaci:

$$(k_{s,t} k_{w,t})^{-\frac{1}{2}} = (k_{s,o} k_{w,o})^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} AWt$$
 (II.31)

lub

$$P^{-1} = P^{-1} + 0t$$
, (II.31a)

gczie:

$$P = (k_{s,t} k_{w,t})^{\frac{1}{2}}, P_o = (k_{s,o} k_{w,o})^{\frac{1}{2}}, \sigma = \frac{1}{2} AW.$$

Funkcja (II.31a) opisuje przebieg ortokinetycznej koagulacji cząstek (azy zdyspergowanej w czasie sedymentacji akustycznej. Ważnym parametrem jest tu nachylenie funkcji 6, które równe jest 1/2 AW. Pokażemy później, że funkcja ta dostarczy nam wygodnej definicji stopnia stabilizacji właściwości układów polidyspersyjnych.

Z przedstawionego mechanizmu koagulacji cząstek w czasie trwania sedymentacji akustycznej wynika, że do przyjętej w opisie przebiegu agregacji powierzchni działania cząstek można włączyć jeszcze inne czynniki - w zależności od badanego układu, które wpływają na przebieg koagulacji. Efekt działania tych czynników zawarty będzie w wielkości nachylenia krzywejć, występującej w funkcji (II.31a).

Uzyskane powyżej związki pozwolą opracować – jak to później pokażemy – szybką metodę wyznaczania stopnia stabilizacji właściwości fizycznych układów polidyspersyjnych.

Dla pełności przedstawionych wyżej rozważań, rozwiążemy jeszcze zagadnienie dotyczące określenia wartości niektórych parametrów pola akustycznego, przy których zachowane będą przyjęte przez nas założenia dotyczące procesu sedymentacji akustycznej i opisu ortokinetycznej koagulacji.

## Ocena wpływu wartości niektórych parametrów pola ultradźwiękowego na przebieg sedymentacji akustycznej

Rozpatrzmy ogólny przypadek zmiennego w czasie ruchu cząstki ciała stałego o dowolnym kształcie. Załóżmy, że w równaniu ruchu cieczy (Naviera-Stokesa):

$$d\hat{w}/dt + (\hat{w}\nabla)\hat{w} = -1/g \cdot \nabla p + \hat{v}\Delta\hat{w} \qquad (II.32)$$

wyraz ( $\hat{w}$ ) $\hat{w}$  jest mały w porównaniu z innymi wyrazami. Wtedy po przeprowadzeniu obustronnie operacji rotacji na równaniu (II.32) otrzymamy:

$$\frac{d}{dt} (rot \hat{w}) = \sqrt[3]{\Delta rot \hat{w}}. \qquad (II.33)$$

Równanie (II.33) przedstawia wyrażenie typu równania jednowymiarowego przewodnictwa cieplnego, dając wykładnicze zanikanie wirowości prędkości w głąb cieczy. Ruch cieczy jest wirowy w warstwie wokół ciała, przy czym na większych odległościach przechodzi w ruch potencjalny. Głębokość przenikania ruchu wirowego jest rzędu

$$\delta \approx \left(\frac{\eta}{2\pi f_{g}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 (II.34)

Wielkość  $\delta$  może być duża lub mała w porównaniu z rozmiarami cząstki rozproszonej. W przypadku  $\delta$  << 1 oraz Re <<1 otrzymamy:

$$1^2 \omega \not \approx \frac{\eta}{g}, \quad \frac{\omega l a}{\sqrt{2}} \leq 1,$$
 (II.35)

gdzie a jest amplitudą zmiennego ruchu ciała. Jest to przypadek małych częstości ruchu ciała. Można więc pominąć wyrażenie dw/dt i uważać ruch za stacjonarny. A więc siła oporu, jakiej dozna cząstka kulista, określona będzie wzorem Stokesa.

W drugim przypadku, gdy  $\delta \leq 1$ , przy zaniedbaniu wyrażenia ( $\hat{w}v$ ) $\hat{w}$  w równaniu (II.32) musi być ponadto spełniony warunek znacznej mniejszości amplitudy a, w porównaniu z wymiarami cząstki, tj. al<sup>2</sup> $\omega \gg \vartheta$ , a << 1.

Zbadamy szozegółowo jeden z wymienionych przypadków, tzn. gdy cząstki są duże w porównaniu z grubością warstwy przejściowej i wyrażenie  $\frac{\omega 2 n}{m}$ może być rzędu jednostki lub większe. Przepływ cieczy wokóż cząstki ma wtedy odmienny charakter, zmniejsza się o wiele szybciej ze wzrostom odległości od powierzchni cząstki. Ilościowo sprawa ta przedstawia się następująco: przyjmiemy środek cząstki za początek układu współrzędnych sferycznych, gdzie r - odległość od początku układu, zaś x = rcosQ. Ze względu na symetrie przepływu, zainteresowani jesteśmy jedynie w skłzdowej r i(w(r)) - prędkością przepływu cieczy. Jeśli uwzględnić względną prędkość cząstki w to w(r) wyrazi się wzorem [58]:

$$\hat{w}(\mathbf{r}) = (\hat{w}_1 - \hat{w}_r) \left\{ -1 + (1 + \frac{3}{y} + \frac{3}{y^2}) \frac{1^3}{r^3} - \frac{3}{y} (\frac{1^2}{r^2} + \frac{1^3}{yr^3}) \exp\left[-y(r-1);1\right] \right\} \quad (II.36)$$

gdzie:

 $y^2 = i\omega l^2/v \qquad (II.37)$ 

Jak z powyższego widać, charakter przepływu określony jest wielkością y. Opór cząstki dany jest zależnością:

$$\mathbf{T} = \mathbf{B}(\hat{\mathbf{w}}_{1} - \hat{\mathbf{w}}_{r}) = (\hat{\mathbf{w}}_{1} - \hat{\mathbf{w}}_{r}) \left\{ \frac{1}{2} \, \mathbf{i} \, \omega \mathbf{w}_{g_{c}}(1 + \frac{9}{y} + \frac{9}{y^{2}} \dots) \right\} \quad (II.38)$$

Stąd współczynnik oporu B dla bardzo wielkich wartości y wyrazi się wzorem:

$$B = \frac{i\omega v_{S_0}}{2}.$$
 (II.39)

W tym przypadku opór T określa nam wpływ bezwładności cieczy. Natomiast dla bardzo małych wartości y, współczynnik B będzie równy:

$$B = (9i\omega N_{g_0}) : (2y^2) = 6\pi \eta 1, \qquad (II.40)$$

Jak widać, charakter opływu cieczy jest bardzo różny w tych dwóch skrajnych przypadkach. Dla naszych rozważań ważna jest znajomość zależności  $\hat{w}(\mathbf{r})$  od odległości od powierzchni cząstki, gdyż ma to wpływ na wartość wprowadzonej wyżej sfery działania cząstki. W tym celu. wprowadzimy zależność

$$r = 1(1 + s).$$
 (II.41)

Dla wartości y bardzo małych będzie

$$\exp(x|r-1| : 1) = \exp(-ys),$$
 (II.42)

a więc

$$\hat{w}(r) = -3/2 s^2 (\hat{w}_1 - \hat{w}_2) \cos Q.$$
 (II.43)

Dla drugiego przypadku, gdy y jest bardzo duże mamy:

$$\hat{w}(r) = -3s(\hat{w}_1 - \hat{w}_r)\cos Q.$$
 (II.44)

Prędkość względna cieczy rozpraszającej w(r) dana równaniem (II.44) zmienia się ze wzrostem s o wiele szybciej niż w przypadku zależności (II.43). Jest jasne, że różnica ta staje się szczególnie ważna w układach polidyspersyjnych, gdzie oddziaływanie aglomeracyjne między cząstkami rozproszonymi zależeć będzie m.in. od charakteru opływu cząstki fazy zdyspergowanej. Ponieważ warstwa przejściowa cząstek jest bardzo cienka w porównaniu z rozmiarami tych cząstek, to przy małych wartościach y prędkość w dowolnym punkcie warstwy przejściowej będzie równa prędkości cząstki. Wtedy zmiana powierzchni przepływu cząstki w zależności od promienia, wywołana efektem hydrodynamicznym jest do pominięcia. Jeśli jednak y będzie bardzo duże, prędkość warstwy przejściowej różnić się będzie znacznie od prędkości cząstki i wywołany stąd wpływ na zmianę powierzohni przepływu nie jest do pominiecia. Wynika stąd, że dla wartości promienia R cząstki zmiana prędkości opływu zależy od wartości częstotliwości pola akustycznego. Zmiana ta jest proporcjonalna do s<sup>2</sup> w przypadku małej wartości y, zaś w przypadku dużych wartości y - zmiana ta jest proporcjonalna do s. Widać stad, że powinno się dobierać dużą częstotliwość pola ultradźwiękowego. Ale z drugiej strony wynika, że gdy sumujemy wpływ pola akustycznego na zmianę powierzchni przepływu cząstek fazy zdyspergowanej na odległości 1/4 długości fali ), to wartość tego efektu zmniejszy się ze zwiększającą się częstotliwością fali. Oznacza to, że zwiększając częstotliwość fali, wpływ pola ultradźwiękowego będzie wykazywal maksimum. Maksimum to znaleźć można dla takich wartości y, przy których zmiany rozważanej wielkości w miarę zwiększającej się wielkości s przyjmą wartość rzędu wielkości s, zamiast  $s^2$ , tj. gdy y = 1.

Na zakończenie tych rozważań należy przypomnieć, że powyższe przeliczenia słuszne są tylko w przypadku takiej wartości natężenia fali akustycznej, przy której opływ cząstek zależeć będzie tylko od y, a oo jest słuszne dla małych liczb Reynoldsa. Warunek ten spełniony jest przy założeniach dotyczących opuszczenia wyrażeń kwadratowych w równaniach hydrodynamicznych.

#### 3. Dykusja wyników rozważań

Dla opisania procesu sedymentacji i agregacji cząstek w polu ultradźwiękowym wyprowadzono następujące związki:  rozkład koncentracji cząstek zawieszonych w układzie polidyspersyjnym w czasie sedymentacji akustycznej:

$$K_{\mathbf{x},\mathbf{t}} = \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{n}} K_{\mathbf{0},\mathbf{i}} \left[ \cosh(\mathbf{B}_{\mathbf{i}}\mathbf{t}) - \cos(2\mathbf{k}\mathbf{x})\sinh(\mathbf{B}_{\mathbf{i}}\mathbf{t}) \right]^{-1}, \quad (II.10)$$

- parametr koncentracji P cząstek zawieszonych:

$$P^{2} = K_{w,t}K_{s,t} = (\sum_{i}^{n} K_{o,i})(\sum_{j}^{n} K_{o,j}), \quad (II.12)$$

którego wartość chwilowa zależy od procesu agregacji w czasie sedymentacji akustycznej,

 zależność parametru P od czasu trwania zjawiska ortokinetycznej agregacji cząstek w polu ultradźwiękowym:

$$P^{-1} = P^{-1} + 6t$$
 (II.31a)

Wymienione związki otrzymano w oparciu o przyjęte upraszozające założenia. Dlatego też można oczekiwać w ogólnym przypadku od uzyskanych wyników tylko tyle, że wyprowadzone związki jakościowo trafnie określają zależność przebiegu sedymentacji akustycznej od różnych czynników. W każdym razie można stwierdzić, że przedstawione rozważania i wynikające z nich wnioski dają obraz przebiegu sedymentacji akustycznej, przy pomocy którego w sposób wystarczający opisać można cechy charakterystyczne badanego układu dyspersyjnego. Pod tym względem z rozważań tych wynika co następuje:

- pole stojącej fali ultradźwiękowej prowadzi w układzie dyspersyjnym do rozdzielenia się cząstek substancji rozproszonej od substancji rozpraszającej,
- dla stabilnego układu dyspersyjnego wartość iloczynu koncentracji cząstek w węźle i strzałce drgań nie zależy od czasu trwania sedymentacji akustycznej,
- przebieg czasowy sedymentacji akustycznej w niestabilnym układzie dyspersyjnym zależy od rodzaju warstwy przejściowej cząstek rozproszonych oraz od częstotliwości pola ultradźwiękowego,
- dla określonego układu dyspersyjnego istnieje pewna optymalna częstotliwość fali ultradźwiękowej, przy której wpływ hydrodynamiczny powierzohni przepływu jest największy.

Celem sprawdzenia przedstawionych rozważań, rozwiążemy najpierw problem pomiaru wyprowadzonych wielkości P i G, po czym przy pomocy tych metod opiszemy szybki sposób wyznaczania składu dyspersyjnego i stopnia stabilności właściwości fizycznych układów polidyspersyjnych.

# III. METODY BADAŃ SKŁADU DYSPERSYJNEGO I STABILNOŚCI WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ZAWIESIN ORGANICZNYCH

Badania wpływu elektrycznych stanów powierzchniowych i składu dyspersyjnego cząsteczek fazy rozproszonej na stabilność właściwości fizycznych układów dyspersyjnych wymaga rozwiązania problemu ciągłego pomieru zmian parametrów fizycznych tych układów w czasie trwania sedymentacj. akustycznej.

Istnieje duža liczba parametrów fizycznych, które niewątpliwie ulegają zmianie w czasie trwania sedymentacji akustycznej. W naszym przypadku chodzi – rzecz jasna – o dobór takich parametrów, których:

- względne zmiany byłyby duże i odpowiadały zmianom wyprowadzonych wielkości w pkt II.2 i 3,
- metoda pomiaru, która nie wpływałaby na przebieg sedymentacji akustycznej,
- metoda pomiaru byłaby metodą szybką i ciągłą.

Warunki wyżej wymienione spełnić mogą – jak to poniżej pokażemy – metody pomiarów właściwości elektrycznych i metody pomiarów impedancji mechanicznej ośrodka.

#### 1. Stabilność właściwości fizycznych zawiesin organicznych

Problem trwałości właściwości fizycznych zawiesin organicznych ma w praktyce przemysłowej pierwszorzędne znaczenie. Rozkład rozmiarów cząsteczek fazy rozproszonej jak też i właściwości reologiczne układów dyspersyjnych wyznaczają trwałość właściwości fizycznych tylko w przypadku idealnym, tzn. gdy nie uwzględnia się zjawiska agregacji cząsteczek fazy zdyspergowanej. W zawiesinach organicznych zachodzi na ogół ciągły proces agregacji cząsteczek fazy rozproszonej i czas trwania tego procesu jest różny dla różnych układów dyspersyjnych i może się wahać w granicach od kilku minut do kilku lat. W związku z tym uzyskanie informacji o stabilności właściwości fizycznych tych układów wymaga na ogół długiego czasu. Dlatego dotychczas stosowane metody badań tych właściwości nie nadają się do stosowania w praktyce kontroli przemysłowej. Dla otrzymania pożądanych informacji w czasie bardzo krótkim, konieczna jest ingerencja czynników zewnętrznych, przyspieszających znacznie prędkość przebiegu omawianych procesów. Ingerencja taka jest możliwa - jak to pokazano w pkt II.2-5przez zastosowanie fali ultradźwiękowej. W wyniku działania pola ultradźwiękowego cząstki fazy rozproszonej mogą ulegać agregacji z mierzalną prędkością. Przebieg tego procesu opisuje funkcja (II.31), którą przedstawimy w postaci:

$$P^{-1} = 6t + P^{-1}$$
, (III.1)

gdzie:

- $P = (K_{s,t}K_{w,t})^{\overline{2}}, P_{o} = (K_{s,o}K_{w,o})^{\overline{2}}$  oznaczają odpowiednio charakterystyczne "stężenia" układu dyspersyjnego w czasie trwania sedymentacji akustycznej w chwili t i t<sub>o</sub> = 0, zaś  $\mathcal{O} = \frac{1}{2} AW$ ,
- A przeciętna powierzchnia działania,
- W współczynnik prędkości.

Jak wynika z rozważań przedstawionych w pkt II.2, parametr charakteryzuje stan fizyczny fazy rozproszonej, odpowiedzialny za stabilność właściwości układu dyspersyjnego. Wartość parametru 6 jest równa zeru dla stabilnych układów (wzór II.12), zaś różna od zera dla niestabilnych układów.

Celem przedstawienia funkcji (III.1) w postaci dostępnej weryfikacji eksperymentalnej, wyrazimy charakterystyczne "stężenia" P i P<sub>o</sub> przez parametry bezpośrednio mierzalne. W tym przypadku chodzi - rzecz jasna - o dobór takich parametrów, których względne zmiany odpowiadałyby zmianom rozważanych właściwości. Warunki te spełnić mogą parametry opisujące właściwości dielektryczne.

# a. Związek między dyspersją fazy rozproszonej i przenikalnością elektryczną układu dyspersyjnego

Zawiesiny organiczne są na ogół układami złożonymi. W tych układach cząstki fazy rozproszonej otoczone są warstwą solwatacyjną, róźniącą się gęstością od gęstości czystej substancji rozproszonej i rozpraszającej. Spodziewać się jednak należy tego, że objętość obu substancji nie będzie równa sumie objętości obu substancji przed zmieszaniem. W związku z tym należy przewidywać, że różne parametry fizykalne, a więc takie:np. przenikalność elektryczna zależeć będzie dla danych rodzajów substancji nie tylko od stężenia układu dyspersyjnego, lecz także od stopnia dyspersji. W szczegółowych rozważaniach przyjmiemy następujące założenia [37, 38]:

- między substancją rozproszoną i rozpraszającą istnieje warstwa solwatacyjna, składająca się z dwóch warstw, z których każda dotyka jednej lub drugiej substancji granicznej,
- właściwości warstwy solwatacyjnej w sposób ciągły zmieniają się w kierunku przekroju prostopadłym do powierzchni solwatacyjnej,
- promień krzywizny powierzchni solwatacyjnej jest dostatecznie duży w porównaniu z grubością warstwy solwatacyjnej.

Model zawiesiny organicznej przedstawia rysunek 2.

Zmiana objętościowa warstw granioznych ze wzrostem powierzchni wyrazi się wzorem:



Rys. 2. Model zawiesiny organicznej

f - powierzchnia rozdziału, h<sub>1</sub>,h<sub>2</sub> - grubość warstw przylegających do substancji zdyspergowanej i dyspergującej, - gęstość czystej substancji zdyspergowanej i dyspergującej, g', g'o - gęstość warstw przylegających do czystej substancji zdyspergowanej i dyspergującej uśrednionych na grubościach h<sub>1</sub> i h<sub>2</sub>

$$dV_2 = h_2 df$$
,  $dV' = h_1 df$  (III.2)

Niech masy substancji rozproszoneji rozpraszającej wyrażone będą wzorami:

$$M_1 = V_1 \varepsilon_1 + V'_1 \varepsilon'_1, M_2 = V_2 \varepsilon_2 + V'_2 \varepsilon'_2$$
 (III.3)

gdzie:  $V_1$ ,  $V_2$  – objętości czystych substancji, to zmiana objętości układu dyspersyjnego wskutek zmiany stopnia dyspersji cząstek fazy rozproszonej da się wyrazić wzoram:

$$dv = dV_1 + dV_2 = |(1 - g_1'/g_1)h_1 + (1 - g_2'/g_2)h_2|df.$$
(III.4)

Po scalkowaniu otrzymamy:

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_{1} + \mathbf{V}_{2} + \left| (1 - g_{1}'/g_{1})\mathbf{h}_{1} + (1 - g_{2}'/g_{2})\mathbf{h}_{2} \right| \mathbf{f}$$
(III.5)

Z określenia względnej zmiany powierzchni rozdziału f w postaci

$$\frac{\Delta f}{f_{to}} = \frac{f_{to} - f_t}{f_{to}}$$

i uwzględnienia wzoru (III.48) otrzymany:

$$C_{F} = \frac{\Delta f}{r_{to}} = \frac{V_{to} - V_{t}}{V_{to} - (V_{1} + V_{2})} = \frac{\varphi_{to} - \varphi_{t}}{\varphi_{to} - \varphi_{o}};$$
 (III.6)

przy ozym:

$$\varphi_{t} = \frac{\mathbf{v} - \mathbf{v}_{2}}{\mathbf{v}_{1} + \mathbf{v}_{2}}; \quad \varphi_{to} = \frac{\mathbf{v}_{to} - \mathbf{v}_{s}}{\mathbf{v}_{1} + \mathbf{v}_{2}}; \quad \varphi_{o} = \frac{\mathbf{v}_{1}}{\mathbf{v}_{1} + \mathbf{v}_{2}}$$

gdzie:

- $\varphi_{t}, \varphi_{t,o}$  udział objętościowy fazy rozproszonej wraz z warstwą solwatacyjną w chwili t i t\_,
- φ<sub>o</sub> udział objętościowy fazy rozproszonej przy zerowym stopniu rozproszenia.

Ponieważ zawiesina organiczna jest mieszaniną oząstek rozproszonych różnej wielkości kilku substancji, to możemy rozważyć pole elektryczne uśrednione po obszarach dużych w porównaniu z wymiarami niejednorodności. W stosumku do tak zdefiniowanego średniego natężenia pola, zawiesina stanowi ośrodek jednorodny oraz izotropowy i możemy ję, scharakteryzować przez pewną efektywną wartość przenikalności elektrycznej & , przy ozym mamy

$$\overline{\mathbf{D}} = \mathbf{\varepsilon}_{\mathbf{e}} \ \overline{\mathbf{E}}.$$
 (III.7)

Jeśli wszystkie części składowe zawiesiny są izotropowe, a różnice między wartościami ich przenikalności elektrycznych są małe w porównaniu z catymi  $\varepsilon_0$ , to możemy obliczyć w ogólnej postaci efektywną wartość przenikalności elektrycznej z dokładnością do wyrazów drugiego rzędu względem tych różnic [59]. Korzystając z przyjętego założenia w pkt II.ia,że cząstki fazy zdyspergowanej posiadają symetrię kulistą oraz ze współczynnika proporojonalności między  $\overline{D}$  i  $\overline{E}$  otrzymamy:

$$\hat{e}_{e} = \hat{e}_{o} + C_{f} \frac{3\Delta \hat{e}_{w,e} \hat{e}_{o,o}}{\hat{e}_{w} + 2\hat{e}_{o,o}}, \qquad (III.8)$$

gdzie:

 ε<sub>θ,0</sub>; ε<sub>w</sub> - efektywna wartość przenikalności elektrycznej mieszaniny faz,
 Δέ<sub>w,θ</sub> - różnica wartości przenikalności elektrycznej mieszaniny czystych faz i ε<sub>w</sub> substancji warstwy przejściowej,
 C<sub>e</sub> - względna zmiana powierzchni rozdziału.

W przypadku określenia efektywnej przenikalności elektrycznej, odniesionej do układu dyspersyjnego o dowolnej początkowej wartości stopnia dyspersji, otrzymamy:

$$\varepsilon_{e,t} = \varepsilon_{e,o} + c_{f,\Delta t} \frac{3\Delta \varepsilon_{w,e} \varepsilon_{e,o}}{\varepsilon_{w} + 2\varepsilon_{e,o}}$$
(III.8a)

gdzie:

 $C_{f,\Delta t} \sim względna zmiana powierzohni rozdziału, wywołanej procesem koa$  $gulacji w ozasie <math>\Delta t = t - t_o$ .

Analogiczny związek możemy napisać dla efektywnej przenikalności elektrycznej układu dyspersyjnego, w którym zmiana tej wielkości wywołana została w czasie sedymentacji akustycznej. Niech P<sub>t</sub>, P<sub>to</sub>, P<sub>o</sub> – oznaczają odpowiednio koncentracje objętościowe cząstek fazy rozproszonej w układzie w chwili t trwania sedymentacji akustycznej i w chwili t<sub>o</sub> – początkowej i przy zerowym stopniu dyspersji,  $\varepsilon_t$ ,  $\varepsilon_t$  – efektywna przenikalność elektryczna sawiesiny w chwili t i t<sub>o</sub> = 0. Jak wiadomo, wartość parametru koncentracji P dla stabilnego układu dyspersyjnego nie ulega zmianie w cza-

sie sedymentacji akustycznej, zaś dla niestabilnego układu P ulega zmianie, wywołanej koagulacją cząstek fazy zdyspergowanej. Proces koagulacji cząstek fazy zdyspergowanej zmienia stopień dyspersji układu, a więc i względny udział powierzchni rozdziału warstwy przejściowej. W związku z tym możemy zmianę względnego udziału powierzchni rozdziału, wywołaną koagulacją cząstek w czasie sedymentacji akustycznej, określić wzorem:

$$C_{f_A} = \frac{P_{to} - P_t}{P_{to} - P_o}$$
(III.9)

Związek powyższy jest pewnym analogiem wyrażenia (II.10). W związku z sym przy wyznaczeniu efektywnej przenikalności elektrycznej układu dyspersyjnego w czasie sedymentacji akustycznej postępujemy dalej tak, jak to zrobiono w przypadku układu jednorodnego przy wyznaczeniu tej zależności. A więc zmiana wartości efektywnej przenikalności elektrycznej układu dyspersyjnego, wywołana agregacją cząstek w czasie sedymentacji akustycznej wyrazi się wzorem:

$$\Delta \varepsilon_{e,A} = \varepsilon_t - \varepsilon_{t,o} = c_{fA} \frac{3\Delta \varepsilon_{e,o}}{\varepsilon_w + 2\varepsilon_{e,o}}$$
(III.10)

#### b. Związek między stopniem stabilności i przenikalnością elektryczną

W celu liczbowego określenia stabilności właściwości zawiesin organicznych wprowadzimy wielkość S, którą nazwiemy stopniem stabilności właściwości fizykochemicznych zawiesin organicznych. Korzystając z (III.1), S, określamy wzorem:

$$S_{A} = \left(\frac{P_{to} - P_{t}}{P_{t} P_{t,o} t}\right)^{-1},$$
 (III.11)

gdzie  $P_t$ ,  $P_{to}$  - oznaczają odpowiednio koncentracje objętościowe w chwili t i t<sub>o</sub> = 0 trwania sedymentacji akustycznej, t - czas wyrażony w minutach. Wartość S oznacza zatem liczbę minut, po upływie których zawiesina uległaby rozwarstwieniu, gdyby rozwarstwienie zachodziło równomiernie w całym układzie dyspersyjnym.

Po uwzględnieniu równań (III.9) i (III.10) otrzymamy:

$$\delta_{A} = \frac{t(\alpha - \Delta 6\beta)}{\Delta 6}, \qquad (III.12)$$

gdzie:

$$\alpha = \frac{3\Delta \varepsilon_{w,e,o} \varepsilon_{e,o} P_{t,o}^2}{(\varepsilon_w + 2\varepsilon_{e,o})(P_{t,o} - P_o)}; \quad \beta = P_{to} - P_o,$$

przy czym 0, i  $\beta$  są wielkościami stałymi dla danego układu dyspersyjnego. Korzystając dalej ze wzoru (III.12) wyznaczymy  $\Delta \xi$  przy  $t = \infty$ 

$$\Delta \epsilon = \frac{\alpha_F}{\beta}$$

A więc mamy:

$$S_{A} = \frac{t(\Delta \varepsilon_{max} - \Delta \varepsilon_{t})}{\Delta \varepsilon_{t}} \cdot \beta \qquad (III.13)$$

Ponieważ wielkość 🌼 jest trudna do zmierzenia, przyjmiemy za miarę stabilności układu dyspersyjnego stopień stabilności, określony wzorem:

$$S_{A,w} = \frac{S_A}{\beta}$$
(III.14)

Stad

$$S_{A,W} = \frac{t(\Delta E_{max} - \Delta E_{\pm})}{\Delta E_{\pm}}.$$
 (III.15)

Wielkość ta odpowiada stałej indywidualnej układu dyspersyjnego i podobnie jak wielkość S<sub>A</sub> oznacza liczbę minut, po upływie, których zawiesina uległaby rozwarstwieniu, gdyby rozwarstwienie zachodziło równomiernie w danym układzie dyspersyjnym.

## Metoda wyznaczania przenikalności elektrycznej substancji w czasie sedymentacji akustycznej

Istnieje szereg metod pomiaru przenikalności elektrycznej [60]. W naszym przypadku chodzi o dobór takiej metody, która pozwoliłaby na szybki i ciągły pomiar przenikalności elektrycznej w czasie trwania sedymentacji akustycznej. Warunki te spełnia metoda, której układ pomiarowy przedstawiono na rysunku 3.

Elektryczny schemat ideowy przedstawionego wyżej układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 3. Układ pomiarowy przenikalności elektrycznej zawiesin w czasie trwania sedymentacji akustycznej

1 - generator napięcia sinusoidalnego, 2 - kondensator pomiarowy o pojemności C , 3 - kondensator sprzęgający o poejmności C<sub>3</sub>, 4 - kondensator o pojemności rozproszonej składającej się z pojemności wyjściowej wzmacniaoza i pojemności doprowadzeń naczynia pomiarowego, 5 - wzmacniacz, 6 - rejestrator napięcia zmiennego



Rys. 4. Schemat ideowy elektrycznego obwodu pomiarowego, gdzie

$$X_1 = \frac{1}{\omega C_1}, \quad X_2 = \frac{1}{\omega C_2}, \quad X_3 = \frac{1}{\varepsilon_2 \varepsilon_2}$$

s - powierzchnia elektrod kondensatora pomiarowego, d - odległość pomiędzy elektrodami kondensatora pomiarowego, 8 - przenikalność elektryczna substanoji badanej

Napięcie na wyjściu wzmacniacza - zgodnie z przedstawionym schematem elektrycznym na rys. 3 - wyrazi się wzorem:

 $U_{wy,j} = kX_2(i_1 - i_2)$  (III.16)

lub po uwzględnieniu faktu, że

$$i_1 = \frac{U_{woj}}{X_1 + X_2}, \quad i_2 = \frac{U_{wyj}}{X_2 + X_3}$$

otrzymamy:

$$U_{wyj} = kX_2 \left[ \frac{U_{wej}}{X_1 + X_2} - \frac{U_{wyj}}{X_2 + X_3} \right]$$

(III. 16a)

Po przyjęciu założeń:

$$x_1 \gg x_2, \quad x_3 \gg x_2, \quad \frac{x_2}{x_3} \ge 1,$$

wzór (III.16a) uprości się do postaci:

$$U_{wyj} = \frac{C_s d}{\varepsilon_0 \varepsilon s} U_{wej}.$$
 (III.17)

Stad mamy

$$\delta = \frac{d}{U_{wyj}} L, \qquad (III.18)$$

gdzie:

 $L = \frac{\sigma_s}{\delta_{\sigma^s}} U_{wej} - stala układu pomiarowego,$ 

d – odległość elektrod płaskiego kondensatora pomiarowego. W czasie sedymentacji akustycznej zmienia się wartość przenikalności elektrycznej substancji znajdującej się w kondensatorze pomiarowym, której wartość łatwo wyliczyć przy danej odległości d i napięcia na wyjściu układu pomiarowego. Układ powyższy pozwala w sposób ciągły wyznaczać przenikalność elektryczną substancji w czasie sedymentacji akustycznej z dokładnością  $\Delta \delta = -10^{-2}$ .

## d. Zespolona metoda elektryczna i akustyczna wyznaczania stopnia stabilności właściwości fizycznych zawiesin organicznych

Z opisanego układu pomiarowego wynika, że chwilową przenikalność elektryczną zawiesin organicznych w ozasie sedymentacji akustycznej można wyznaczyć mierząc napięcie wyjścia przy danej odległości reflektora od źródła fali akustycznej d =  $\lambda/4$ .

Stosownie do przeprowadzonych rozważań w pkt III.b stopień stabilności zawiesin organicznych można wyznaczyć w polu płaskiej stojącej fali akustycznej przez pomiar zmian przenikalności elektrycznej ośrodka badanego i czasu trwania procesu

$$S_{A,w} = \frac{t(\Delta \varepsilon_{max} - \Delta \varepsilon_t)}{\Delta \varepsilon_t}$$
 (III.19)

Korzystając ze wzoru (III.18) wyznaczymy związek między zmianą przenikalności elektrycznej i napięciem wyjściowym układu dla czasu trwania sedymentacji akustycznej t i t  $z = \infty$ :

$$\Delta \hat{e}_{t} = \hat{e}_{t} - \hat{e}_{to} = d(\frac{1}{\overline{U}_{wyj,t}} - \frac{1}{\overline{U}_{wyj,to}})L \qquad (III.20)$$

$$\Delta \hat{\varepsilon}_{\max} = \hat{\varepsilon}_{\infty} - \hat{\varepsilon}_{to} = d(\frac{1}{\overline{U}_{wyj,\infty}} - \frac{1}{\overline{U}_{wyj,to}})L \quad (III.21)$$

Podstawiając do wzoru (III.19) wyrażenia (III.20) i (III.21) otrzymamy:

$$S_{A,W} = \frac{t(U_{wyj,w}^{-1} - U_{wyj,t}^{-1})}{(U_{wyj,t}^{-1} - U_{wyj,t}^{-1})}$$
(III.22)

gdzie:

- czas trwania sedymentacji akustycznej,

 $U_{wyj,\infty}$ ,  $U_{wyj,t}$ ,  $U_{wyj,t}$  - oznaczają odpowiednio napięcia wyjściowe układu pomiarowego w chwili t = 0, t = r i t = 0.

Widać stąd, że pomiar stopnia stabilizacji właściwości fizycznych układów dyspersyjnych łatwo wyznaczyć zespoloną metodą elektryczną i akustyczną, jeżeli zmierzymy napięcie wyjściowe układu pomiarowego przenikalności elektrycznej badanej substancji w chwili  $t_0$ , t i  $t_\infty$  trwania sedymentacji akustycznej.

# Wyznaczanie składu dyspersyjnego zawiesin organicznych zespoloną metodą elektryczną i akustyczną

Z przeprowadzonych rozważań wynika, że informacje otrzymane ze śledzenia kinetyki sedymentacji akustycznej zależą od obszaru, w którym dokonujemy pomiarów. Można z dość dobrym przybliżeniem przyjąć, że tylko w obszarze węzła drgań zachodzi zjawisko niezaburzonej sedymentacji akustycznej (p. II.3), prowadzące w tym obszarze do malenia koncentracji cząstek rozproszonych. Ponieważ bedany układ jest na ogół polidyspersyjny, to cząstki rozproszone różnych rozmiarów będą opuszczać ten obszar pod wpływem pola fali stojącej z różnymi prędkościami. Zależnie od wielkości cząstek danej frakcji, udział objętościowy cząstek rozproszonych składa się z udziałów objętościowych pow  $\varphi_1$  frakcji, odpowiadających promieniom  $r_1, r_2, \ldots r_1$ , tzn.  $\varphi = \sum_{i=1}^{n} p_i$ 

Rozpatrzmy teraz przebieg sedymentacji akustycznej cząstek w układzie polidyspersyjnym znajdującym się w obszarze węzła drgań. Niech układ badany składa się z pewnej liczby i różnych rozmiarów cząstek rozproszonych. Korzystając ze wzoru (II.10) oraz z założenia, że gęstość cząstek rozproszonych nie zależy od ich promienia, można wyznaczyć rozkład koncentracji objętościowej cząstek rozproszonych w obszarze węzła drgań w czasie trwania sedymentacji akustycznej w postaci [43]:

$$\varphi_{w,t} = \sum_{k}^{n} \varphi_{ok} \exp\left\{r_{k}^{2} 8 \mathbf{x} \overline{\mathbf{E}}(\mathbf{5g}_{1} - \mathbf{2g}_{0})\right\} : \left\{3 \lambda^{2} \eta (\mathbf{6g}_{1} + \mathbf{3g}_{0})\right\}$$
(III.23)

gdzie:

- pw,t koncentracja objętościowa cząstek rozproszonych w obszarze węzła drgań w chwili t,

Stąd zmiana koncentracji objętościowej wniesiona przez cząstki, które zdążyły całkowicie opuścić obszar węzła drgań jest:

$$\Delta \varphi_{w,t} = \sum \varphi_{o,k} (1 - \exp\left\{ \frac{p_k^2 8 \hbar E (5g_1 - 2g_0)}{k} \right\} : \left\{ 3 \lambda^2 \eta (6g_1 + 3g_0) \right\} ) \qquad (III.24)$$

gdzie:

Ē		-	gęstość	energii akustycznej,
r		-	promień	cząstek k-tej frakcji fazy rozproszonej,
2		-	dlugość	fali,
81	1 8		gęstość	fazy rozproszonej i rozpraszającej,
2		-	lepkość,	

Jeśli dalej uwzględnimy rząd wielkości  $B_1 \approx 10^{-4}$  oraz skorzystamy z wyrażenia (III.24), to można żatwo pokazać, że podstawowe równanie sedymentacji akustycznej da się napisać w postaci:

$$\Delta \varphi_{\mathbf{w},\mathbf{t}} = \Delta \varphi_{\mathbf{o},\mathbf{r}} + \mathbf{t} \frac{\mathbf{d}(\Delta \varphi_{\mathbf{w},\mathbf{t}})}{\mathbf{dt}}$$
(III.25)

Widać stąd, że zmiana składu objętościowego składa się z:

- a) zmiany koncentracji objętościowej  $\Delta \varphi_{o,r}$ , wniesionej przez frakcje cząstek o promieniu większym od pewnej granicznej wartości, które zdążyły całkowicie opuścić obszar węzła drgań, wyrażone w postaci początkowych wartości, odpowiadających koncentracji początkowych tych frakcji,
- wartości, odpowiadających koncentracji początkowych tych frakcji,
  b) zmiany koncentracji objętościowej t d(Δφ<sub>w,t</sub>)/dt wniesionej przez część frakcji oząstek o promieniu mniejszym od promienia granicznej wartości, która opuściła w tym czasie rozważany obszar. Zmiana ta wyraża się w postaci iloczynu chwilowej prędkości zmiany wartości koncentracji objętościowej, wywołanej przez sedymentację akustyczną wszystkich cząstek w chwili t i ozasu trwania tego procesu do chwili t.

Równanie (III.25) jest pewnym analogiem wyrażenia przedstawiającego krzywą osiadania w analizie sedymentacji grawitacyjnej [61]. W związku z tym w analizie sedymentacji akustycznej postępujemy dalej tak, jak to się robi w analizie sedymentacji grawitacyjnej przy przejściu od krzywej osia-

dania do krzywej rozkładu. A więc celem wyznaczenia krzywej rozdziału cząstek zawieszonych według ich promieni, wyznaczamy stosunek  $d(\Delta \varphi_{w,t})$ dt w zależności od promienia cząstek, które całkowicie opuściły obszar węzła drgań:

$$d(\Delta \varphi_{w,r})/dr = d(\Delta \varphi_{w,r})/dt : dr/dt.$$
(III.26)

Wielkość dr/dt znajdujemy z wyrażenia określającego czas "osiadania" wszystkich cząstek o promieniu r\_i cząstek większych:

$$t = L/r^2, \qquad (III.27)$$

gdzie:

$$L = \left\{ 3 \cdot 10^{5} \lambda^{2} \eta (6g_{1} + 3g) \right\} : \left\{ 8 \pi^{2} E(5g_{1} - 2g_{0}) \right\}$$
(III.28)

Korzystając z wyrażenia (III.27) znajdujemy:

$$dr/dt = -\frac{1}{2}\sqrt{L/t^3} = -r/2t$$
 (III.29)

Podstawiając do równania (III.26) wartości  $d(\Delta p_{\mu})/dr$  i dr/dt mamy:

$$\frac{d(\Delta \varphi_{w,r})}{dr} = \frac{2t^2}{r} \cdot \frac{d^2(\Delta \varphi_{w,t})}{dt^2}$$
(III.30)

Równanie (III.30) wyraża rozdział cząstek według ich wielkości.

Na rys. 2 przedstawiono krzywą zależności  $\Delta \varphi_{w,t}$  od ozasu, otrzymaną eksperymentalnie. Jeżeli przeprowadzimy styczną do krzywej  $\Delta \varphi_{w,t}$  w punkole odpowiadającym czasowi sedymentacji akustycznej t, to odetnie ona na osi rzędnej pewną wartość a, która jest równa zmianie koncentracji objętościowej, wywołanej przez cząstki o promieniu r i większym, które opuściły obszar węzła drgań po czasie t, tzna:

$$a = \Delta \varphi_{w,r} = \Delta \varphi_{w,t} - t \frac{d(\Delta \varphi_{w,t})}{dt}.$$
 (III.31)

Przeprowadzając szereg stycznych do krzywej w punktach odpowiadających jednakowym odcinkom ozasu, określimy na osi rzędnych różnice odcinków  $\Delta(\Delta \varphi_{w,t})$ . Ponieważ jednak

$$\frac{d\mathbf{a}}{d\mathbf{r}} = \frac{d(\Delta \varphi_{\mathbf{w},\mathbf{r}})}{d\mathbf{r}}$$
to posługując się wprowadzonymi wyżej związkami, możemy znaleźć znając  $\Delta(\Delta \mu_{w,r})$  wartość  $\Delta$  r. Następnie odkładając na osi odciętych r, zaś na osi rzędnych  $\Delta(\Delta \varphi_{w,r})/\Delta r$ , otrzymamy krzywą rozdziału.



Rys. 5. Krzywa "osiadania" cząstek rozproszonych w węźle drgań w czasie sedymentacji akustycznej

Badania eksperymentalne według wyżej podanego schematu wymagają pomiaru zmiany koncentracji objętościowej cząstek zawieszonych w obszarze węzła drgań. Dokonujemy tego przez pomiar parametrów lepko-sprężystych ośrodka w tym obszarze.

W tej metodzie wykorzystuje się zależność parametrów lepko-sprężystych ośrodka od koncentracji objętościowej cząstek zawieszonych. Szczegółowym opisem tej metody zajmiemy się poniżej.

#### a. Własności lepko-sprężyste a skład dyspersyjny zawiesiny

Istnieje korelacja pomiędzy parametrami lepko-sprężystymi zawiesiny i koncentracją objętościową substancji rozproszonej.

W związku z tym zmiany w składzie składników fazy rozproszonej w zawiesinie wywołane sedymentacją akustyczną, wywołają zmiany strukturalne i wpłyną na efektywność oddziaływania fazy rozproszonej i rozpraszającej. Zmiany wymienionych czynników wpłyną na wartość i charakter zmiany dynamicznego modułu ścinania i dynamicznej lepkości. Pokażemy, że pomiar parametrów lepko-sprężystych pozwala nam uzyskać informacje o zmianie składu objętościowego fazy rozproszonej w zawiesinie, a więc i o przebiegu sedymentacji akustycznej w obszarze węzła drgań.

Szczegółowe rozwiązanie problemu wymaga znajomości rodzaju powiązań parametrów lepkich i sprężystych zawiesin, zwłaszcza gdy ohodzi o zróżnicowanie wymienionych cech w zależności od częstotliwości. Ponieważ na ogół nie wiadomo jaki jest rodzaj powiązań wymienionych parametrów, to uzasadnionym będzie rozważenie przedstawionego problemu z fenomenologicznego punktu widzenia. W ogólnym przypadku można impedancje mechaniczną ośrodka przedstawić w postaci zespolonej, składającej się ze składowej sprężystej i składowej lepkiej, przy czym składowe te są funkcjami częstotliwości. Stad można napisać:

$$Z_{L} = R_{L} + jX_{L}$$
 (III.32)

gdzie:

R<sub>L</sub>, X<sub>L</sub> - oznaczają odpowiednio składową sprężystą i składową lepką. Z definioji mechanicznej impedancji ścinania:

$$Z_{L} = -T_{yz} / \frac{\partial u}{\partial t}$$
(III.33)

jako stosunku naprężenia ścinania do prędkości cząstkowej i z definicji zespolonego modułu ścinania

$$G^{x} = T_{xx} / \frac{\partial u}{\partial z}$$
 (III.34)

oraz z równania stanu

$$gd^2u/dt^2 = G^{I}d^2u/dz^2$$
 (III.35)

wynika, że

$$z_1^2 = gG^X$$
, (III.36)

gdzie, jak dowodzi się w teorii procesów relaksacji lepko-sprężystej [62]:

$$\mathbf{C}^{\mathbf{X}} = \mathbf{0} + \mathbf{j}\mathbf{C}^{*} = \frac{\mathbf{G}_{\omega}\omega^{2}\tau}{1+\omega^{2}\tau^{2}} + \mathbf{j}\frac{\mathbf{G}_{\omega}\omega\tau}{1+\omega^{2}\tau^{2}}$$
(III.37)

co da je

$$G = (R_L^2 - X_L^2)/g, \quad G'' = 2R_L X_L/g \quad (III.38)$$

Zmiany znormalizowanych składowych impedancji mechanicznej ścinania w funkoji ozęstotliwości dla jednego procesu relaksacji przedstawiono na



rys. 6. Dla częstotliwości znacznie mniejszych niż częstotliwość relaksaoji - jak widać z rys. 6 - można napisać:

Rys. 6. Zmiana znormalizowanych składowych impedancji ścinania w funkcji częstotliwości dla jednego procesu relaksacji

Wobec tego

$$Z_{I} = R_{I}(1 + j)$$
 (III.32a)

Z definicji lepkości dynamicznej  $\eta = G''/\omega$  oraz przy przyjęciu średniego czasu relaksacji możemy napisać:

$$v = v_{s} (1 + \omega^{2} t^{2})^{-1} = k(\omega) v_{s}$$
 (III.40)

gdzie:

η - lepkość statyczna,

 $k(\omega)$  - stała dla danego ośrodka przy danej częstotliwości pomiaru.

Uwzględniając dalej wyrażenie (III.40) oraz prawo Einsteina na lepkość statyczną zawiesiny, można impedanoję mechaniczną zawiesiny przy częstotliwości pomiaru  $\omega \ll \omega_{\pm}$  napisać w postaci:

$$Z_{n} = \left\{\frac{1}{2}\omega_{gk}(\omega)\eta_{g}\right\}^{\frac{1}{2}}(1+j) = \left(\frac{1}{2}\omega_{gk}(\omega)\eta(1+b\phi_{w,t})^{\frac{1}{2}}(1+j), \quad (III.41)$$

gdzie:

 $\varphi_{w,t}$  - udział objętościowy cząstek rozproszonych w zawiesinie.

Widać stąd, że pomiar impedancji mechanicznej ośrodka umożliwia wyznaczenie składowych impedancji  $R_L, X_L$ , zaś dla częstotliwości  $\omega \ll \omega_s$  możliwość wyznaczenia składowej lepkiej impedancji mechanicznej, a więc i koncentracji objętościowej fazy rozproszonej w zawiesinie w czasie trwania sedymentacji akustycznej.

Impedanoję mechaniczną ośrodka można będzie wyznaczyć metodą elektryczną.

#### b. Elektryozna metoda wyznaczania impedancji mechanicznej zawiesiny

Elektryczne metody wyznaczania impedancji mechanicznej prostych cieczy polegają na wyznaczaniu tłumienia drgań rezonansowych przetworników piezoelektrycznych lub magnetostrykcyjnych, spowodowanego badaną cieczą [63, 64, 65]. Należy jednak z naciskiem podkreślić, że charakter drgania oraz



Rys. 7. Rezonator ultradźwiękowy

 pręt ferrytowy, 2 - uzwojenie wzbudzenia i odbioru drgań, 3 - wkładka korekcyjna, 4 - obudowa rezonatora tłumienia zależy w sposób bardzo złożony od kształtu rezonatora, jak też i od rodzaju badanej substancji, zaś teoria zjawisk towarzyszących wspomnianemu tłumieniu opracowana jest tylko dla prostych przypadków i przy przyjęciu upraszczających założeń.

Stosowane dotychczas typy wibracyjnych wiskozymetrów ultradźwiękowych nie prowadzą niestety do jednoznacznych wyników pomiaru [66, 67] i wobec tego nie mogły znaleźć w naszym przypadku zastosowania.

W związku z tym postanowiono poszukiwać na drodze empirycznej metody, która prowadziłaby do jednoznacznych i powtarzalnych wyników. Do metody takiej dojść można w tym przypadku tylko drogą kolejnych prób. W wyniku



Rys. 8. Układ blokowy impedometru ultradźwiękowego

1 - stabilizator napięcia, 2 - wzmacniacz, 3 - detektor, 4 - układ spustowy, 5 - generator impulsów, 6 - przetwornik ferrytowy, 7 - licznik impulsów z zapisem cyfrowym takich prób okazalo się, że najbardziej skuteczną jest metoda wyznaczania impedancji mechanicznej ośrodka z charakteru tłumienia drgań przetwornika ultradźwiękowego o specjalnie dobranym kształcie [65-67, 68, 69].Przetwornik ten stanowi cylinder z półfalowym prętem ferrytowym w kształcie walca, zakończonego stożkami (rys. 7). Wewnątrz cylindra znajduje się cewka z uzwojeniem wzbudzenia i odbioru drgań przetwornika. Miejsce spojenia z płytką korekcyjną stanowi węzeł drgań podłużnych. Przetwornik współpracuje z układem elektrycznym, który przedstawiono na rys. 8.

Układ pomiarowy impedancji mechanicznej zawiesiny składa się z przetwornika ferrytowego i bloku elektrycznego.

Układ elektryczny jest urządzeniem impulsowym w układzie "sing around". Generator impulsowy przetwarza impuls prądu, który przechodząc przez uzwojenie wzbudzające przetwornika odkształca pręt ferrytowy, wywołując w nim drgania podłużne. Wskutek reakcji ośrodka amplituda drgań rezonatora – więc i amplituda zmiennej siły elektromotorycznej w uzwojeniu rezonatora – maleje wykładniczo z czasem. Siła elektromotoryczna odwrotnego efektu magnetostrykcyjnego wzmocniona odpowiednio i wyprostowana, przekazana zostaje na wyjście przerzutnika bramkowego. Przerzutnik ten działa gdy wielkość sygnału na wyjściu zmniejszy się o 10% wartości amplitudy impulsu pierwotnego.

Dodatni impuls uruchamia generator impulsowy, który wysyła do uzwojenia czujnika następny impuls prądu. Częstość powtarzania impulsów wzbudzających rezonator będzie tym wyższa, im większe będzie tłumienie drgań przetwornika wywołane cieczą badaną. Impulsy układu spustowego podawane są na licznik impulsów, którego wskazania są proporcjonalne do współczynnika tłumienia przetwornika. Celem powiązania współczynnika tłumienia przetwornika z impedanoją mechaniczną ośrodka badanego, rozwiążemy równanie falowe dla przetwornika o wyżej dobranym kształcie z uwzględnieniem zadanych warunków brzegowych i ze szozególnym uwzględnieniem planarności, przy czym przyjmiemy, że promień rezonatora jest znacznie mniejszy od długości wywołanej w nim fali sprężystej.

Pokażemy, że rozwiązanie równania falowego wyprowadzonego dla magnetostrykcyjnego rezonatora o przekroju kwadratowym [63] można zaadaptować przy pewnych warunkach granicznych do rozwiązania równania falowego dla rezonatora cylindrycznego. W tym celu zauważmy, że najogólniejsze rozwiązanie równania falowego dla próbki cylindrycznej dane jest we współrzędnych sferycznych r, Q, z. W naszym przypadku można przyjąć niezależność ruchu cząstek w ferrycie od współrzędnej Q i przedstawić równanie falowe we współrzędnych cylindrycznych:

$$\partial^2 \Phi / \partial r^2 + 1/r \cdot \partial \Phi / \partial r + \partial^2 \Phi / \partial z^2 = 1/o_a^2 \cdot \partial^2 \Phi / \partial t^2$$
 (III.42a)

$$\partial^2 \phi / \partial r^2 + 1/r \cdot \partial r + \partial^2 \phi / \partial z^2 = 1/c_*^2 \cdot \partial^2 \phi / \partial t^2$$
 (III.42b)

Przyjmując potencjał skalarny i wektorowy w postaci

$$\Phi = \Phi_{\alpha}(\mathbf{r})\exp(-j\mathbf{k}_{\alpha}\mathbf{z})\exp(j\omega t) \qquad (III.43a)$$

$$\psi = \psi_{0}(\mathbf{r}) \exp(-j\mathbf{k}_{z}) \exp(j\omega t) \qquad (III.43b)$$

równania powyższe przyjmą postać:

$$\partial^2 \Phi / \partial \mathbf{r}^2 + 1 / \mathbf{r} \cdot \partial \Phi / \partial \mathbf{r} + \left[ (\omega / c_d)^2 - k_0^2 \right] \Phi_0 = 0 \qquad (III.44a)$$

$$\partial^2 \psi / \partial r^2 + 1/r \cdot \partial \psi / \partial r + \left[ (\omega / c_d)^2 - k_o^2 \right] \psi_o = 0$$
 (III.44b)

Ogólne rozwiązania tych równań mają postać:

$$\Phi = AJ_{o}(k_{d}r)exp(-jk_{o}z)exp(j\omega t)$$
 (III.45a)

$$\Psi = CJ_{o}(k_{t}r)exp(-jk_{o}z)exp(j\omega t), \qquad (III.45b)$$

gdzie 4

$$k_{d}^{2} = (\omega/o_{d})^{2} - k_{d}^{2}$$
 (III.46a)

$$k_t^2 = (\omega/o_t)^2 - k_0^2.$$
 (III.46b)

Przyjmując - zgodnie z przyjętym kształtem rezonatora - warunki graniczne, otrzymamy dla przesunięć radialnych i osiowych:

$$\Delta_{\pm} = \partial \phi / \partial r + \partial^2 \phi / \partial r \partial z \qquad (III.47a)$$

$$\Delta_{\mathbf{z}} = \partial \phi / \partial \mathbf{z} + \partial^2 \psi / \partial \mathbf{r}^2 - 1 / \mathbf{r} \cdot \partial \psi / \partial \mathbf{r} \qquad (III.47b)$$

następujące wyrażenia:

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \left\{ -\mathbf{k}_{\mathbf{d}} \mathbf{A} \mathbf{J}_{1}(\mathbf{k}_{\mathbf{d}} \mathbf{r}) + \mathbf{j} \mathbf{k}_{\mathbf{0}} \mathbf{k}_{\mathbf{t}} \mathbf{C} \mathbf{J}_{1}(\mathbf{k}_{\mathbf{t}} \mathbf{r}) \right\} \exp(-\mathbf{j} \mathbf{k}_{\mathbf{0}} \mathbf{z}) \exp(\mathbf{j} \omega \mathbf{t}) \qquad (\mathbf{III}.48\mathbf{a})$$

$$\Delta_{\mathbf{z}} = \left\{ -\mathbf{k}_{o}^{A} \mathbf{J}_{o}(\mathbf{k}_{d}\mathbf{r}) + \mathbf{k}_{c}^{2} C \mathbf{J}_{o}(\mathbf{k}_{t}\mathbf{r}) \right\} \exp(-\mathbf{j}\mathbf{k}_{o}\mathbf{z}) \exp(\mathbf{j}\omega t) \quad (III.48b)$$

zaś odpowiadające im naprężenia:

$$\pi_{\mathbf{rr}} = \lambda \left\{ \Delta_{\mathbf{r}} / \mathbf{r} + \partial \Delta_{\mathbf{r}} / \partial \mathbf{r} + \partial \Delta_{\mathbf{z}} / \partial \mathbf{z} \right\} + 2\mu \partial \Delta_{\mathbf{r}} / \partial \mathbf{r} \qquad (\mathbf{III.49a})$$

$$\tau_{zr} = \mu (\partial \Delta_r / \partial z + \partial \Delta_z / \partial r). \qquad (III.49b)$$

Korzystając dalej z założenia, że na powierzchni rezonatora  $(r = r_0) - znajdującego się w próżni, naprężenia się zerują oraz korzystając z rów$ nań (III.49) i (III.48), otrzymamy równanie charakterystyczne:

$$k_{o}^{2} \frac{k_{t} J_{o}(k_{t} r_{o})}{J_{1}^{1}(k_{t} r_{o})} - \frac{1}{2} \cdot (\omega/o_{d})^{2} \cdot 1/r_{o} + \left\{ \frac{1}{2} \cdot (\omega/o_{d})^{2} - k_{o}^{2} \right\} \frac{J_{o}(k_{d} r_{o})}{k_{d} J_{1}(k_{d} r_{o})} = 0$$
(III.50)

oraz

$$\Delta_{\mathbf{r}} = iC \left[ \frac{-(k_0^2 - k_t^2)k_t}{2k_0} + \frac{J_1(k_tr)}{J_1(k_dr)} J_1(k_dr) + k_0 k_r J_1(k_tr) \right] \exp(-jk_0 z)\exp(j\omega t)$$
(III.51a)

$$\Delta_{z} = C \left\{ \frac{k_{o}^{2} - k_{t}^{2}}{2k_{d}} k_{t} \frac{J_{1}(k_{r}r_{o})}{J_{1}(k_{d}r_{o})} J_{o}(k_{d}r) + k_{t}^{2}J_{o}(k_{t}r_{o}) \right\} \exp(-jk_{o}z)\exp(j\omega t)$$
(III.51b)

Występujące w powyższych wzorach wektory falowe k<sub>d</sub> i k<sub>t</sub> mogą przyjmować wartości rzeczywiste lub urojone. Jeśli jednocześnie są wielkościami rzeczywistymi, to przesunięcia mogą być traktowane jako posiadające dwie składowe, odpowiadające osiowej składowej układu płaskich fal dylatacyjnych i składowej osiowej układu płaskich fal poprzecznych. Przy założeniu, że  $r \ll \lambda$  - co zachodzi w rozważanym przypadku i stałej Poissona  $G \leq 0,2$ , ruch fali dylatacyjnej można aproksymować do ruchu fali płaskiej. A więc z powyższego uzyskamy aproksymację, z której wynika, że naprężenie na całym poprzecznym przekroju rezonatora jest stałe i że wskutek tego płaszczyzny przekrojów radialnych będą niezaburzone wskutek ruchów rezonatora. Stan ten przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Odkształcenie podłużne w rezonatorze

Stąd otrzymamy dwa równania:

$$gA\delta z \partial^2 \Delta_a / \partial t^2 = A \partial t_{aa} / \partial z \partial z$$
 (III.52)

$$\tau_{zz} = E\partial\Delta_z/\partial z, \qquad (III.53)$$

których kombinacja daje równanie propagacji fali płaskiej w pręcie cylindrycznym:

$$g \partial^2 \Delta_z / \partial t^2 = E \partial^2 \Delta_z / \partial z^2, \qquad (III.54)$$

gdzie:

g - gęstość rezonatora,

E - moduł Younga.

Równanie to opisuje ruch przetwornika w próżni. W przypadku, gdy zostanie on zanurzony w ośrodku lepko-sprężystym na głębokość 1/4  $\lambda$ , to zgodnie ze zmianą warunków brzegowych, które określone są impedancją mechaniczną ośrodka (wzór II.34), równanie (III.51) przekształci się w wyrażenie:

$$\partial^2 \Delta_z / \partial t^2 + K \partial \Delta_z / \partial t = C_a^2 \partial^2 \Delta_z / \partial z^2,$$
 (III.55)

gdzie:

$$K = Z_1 / g_m R \qquad (1II.56)$$

$$e_m^2 = E/g_m \qquad (III.57)$$

Rozwiązanie tego równania z uwzględnieniem zamocowania w środku przetwornika wyrazi się wzorem:

$$\Delta = \Delta_{o} \exp\left[-(\alpha - j\beta)t\right] \cdot \sin(n\bar{x}; \alpha) \cdot n = 1,3,5. \quad (III.58)$$

gdzie:

$$\alpha = R/(2g_{m}r_{o}) - \left\{ \frac{1}{2}\left[ A^{2} + B^{2} \right]^{-1/2} - A \right\}^{1/2}$$

$$\beta = X_{o}/(2g_{m}r_{o}) + \left\{ \frac{1}{2}\left[ A^{2} + B^{2} \right]^{1/2} + A \right\}^{1/2} \quad (III.59)$$

$$Z_{o} = R_{o} + jX_{o} = g_{m}r_{o}K.$$

Z powyższego rozwiązania widać, że występują tu drgania harmoniczne o częstotliwości (), zanikające wykładniczo z czasem.

Amplituda drgań jest rozłożona sinusoidalnie wzdłuż rezonatora i posiada maksimum na końcach z węzłem drgań w środku rezonatora.

Rozważmy dalej ogólne stosunki określające impedancje w przypadku ośrodka posiadającego zarówno lepkość jak i sprężystość. Jak wiadomo, rozchodzenie się fal poprzecznych o częstotliwości  $\omega$  w ośrodku lepko-sprężystym opisuje równanie falowe:

$$g\partial^2 u/\partial t^2 = q\partial^2 u/\partial z^2 + n\partial^3 u/\partial t \partial r^2,$$
 (III.60)

gdzie:

 $q = q(\omega)$  i  $\eta = \eta(\omega)$ .

Współczynnik  $q(\omega)$  stanowi związek między odkształceniem i naprężeniem znajdującym się w fazie, zaś współczynnik  $\eta$  ( $\omega$ ) wyraża związek między odkształceniem i naprężeniem przy różnicy faz  $\pi/2$ . Rozwiązanie powyższego równania dla fali bez odbicia wyraża się w postaci:

$$u = u_{o} \exp \left[\Gamma + r\right] \exp(j\omega t), \qquad (III.61)$$

gdzie:

 $u_0$  - amplituda fali przy  $r = r_0$ ,

T - stała propagacji fali poprzecznej w ośrodku lepko-sprężystym

$$\Gamma = \pm \left\{ (j\omega g) : (\eta + q/j\omega) \right\}^{1/2}$$
 (III.62)

Po odpowiednich przeksztaloeniach wyrażenie (III.61) przyjmie postać:

$$u(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = u_{o} \exp(-\mathbf{r}/\delta(\omega) + j\omega(\mathbf{t}-\mathbf{r}/c(\omega))), \qquad (III.63)$$

gdzie:

$$\delta(\omega) = \left( (4\omega_g)^2 + (g^2 + \omega_{\eta}^2)^2 \right)^{1/2} \cos \left( \frac{tg^{-1}\omega(g\eta)}{2} \right)^{1/2}$$
(III.64)

zaś

$$c(\omega) = \left\{ (g^{2} + \omega^{2} \eta^{2})/g^{2} \right\}^{1/2} geo \frac{tg^{-1}(\omega^{2}/q)}{2}$$
(III.65)

gdzie:

 $\delta(\omega)$  - głębokość przenikania fali poprzecznej,

 $C(\omega)$  - prędkość fazowa fali.

Wyznaozając  $\delta(\omega)$  i $\eta(\omega)$  raz dla q = 0, drugi raz dla  $\eta$  = 0, dochodzimy do wyrażenia określającego głębokość przenikania fali do ośrodka badanego:

$$\delta = (2\eta/\omega_g)^{1/2} \cdot (1 + 1/4 \cdot \frac{q^2}{\omega^2 \eta^2}).$$
 (III.66)

Ponieważ dla cieczy lepko-sprężystej zachodzi  $g \ll \omega \eta$  to działanie oleczy na przetwornik w pełni określa impedancja  $Z_{\tau}$ .

Dla ośrodka nieograniczonego - zgodnie z teorią linii długich - otrzymamy:

$$Z_{L} = \left[ j \omega_{g}(\eta + q/j \omega) \right]^{1/2} = \left( \frac{\omega_{g}(\eta + q/\omega_{j})}{2} \right)^{1/2} (1+j) \quad (III.67)$$

Stąd znajdujemy  $\mathbf{R}_{L}$  i  $X_{L}$ . Podstawiając te wartości do wzoru (III.59) oraz po wykonaniu działań i uwzględnieniu warunków eksperymentalnych otrzymamy wyrażenie które dla ośrodka z g = 0 przyjmuje postać

$$\alpha = \mathbf{K} [\mathbf{Z}_{\mathbf{I}}], \qquad (\mathbf{III.68})$$

gdzie:

K = stala, $|Z_{T}| = \sqrt{2} R_{a}.$ 

Jak wynika z wyżej przedstawionych rozważań, częstotliwość rezonatora jest proporcjonalna do g (wzór III.68). Z układu pomiarowego odozytujemy zatem częstotliwość repetycji impulsu, która związana jest z impedancją mechaniczną wzorem

$$\mathbf{f} = \mathbf{k}_1 \alpha = \mathbf{k}_2 |\mathbf{Z}_1|, \qquad (III.69)$$

gdzie:

k<sub>1</sub> i k<sub>2</sub> - są stałymi układu, określonymi przez specyficzne konstrukcje układu elektfonicznego, wyznaczanymi doświadczalnie.

# c. Zespolona metoda elekvryczna i akustyczna wyznaczania składu dyspersyjnego zawiesiny

Z przeprowadzonych rozważań wynika, że chwilowy skład dyspersyjny zawiesiny można wyznaczyć mierząc impedancję mechaniczną badanego układu dyspersyjnego w obszarze węzła drgań fali ultradźwiękowej.

Stosownie do przedstawionych rozważań w pkt III.1a, b, zmianę koncentracji objętościowej cząstek rozproszonych w obszarze węzła drgań można wyznaczyć przy użyciu rezonatora ferrytowego. Korzystając ze wzorów (III.35), (III.50), (III.61) i (III.69) wyprowadzimy związek pomiędzy koncentracją objętościową cząstek rozproszonych w obszarze węzła drgań i czę-

stotliwością repetycji impulsu układu elektronicznego:

$$f^{2} = A_{k}(\omega)\eta_{0}(1 + b\phi_{W,t}),$$
 (III.70)

gdzie:

Pw,t - koncentracja objętościowa cząstek rozproszonych w obszarze węzła drgań w chwili t,

 $k(\omega)\eta_{0}$  - state materialowe,

- stała przyrządu.

Przyjmując we wzorze (III.70) za wyrażenie A  $k(\omega)\eta_0$  wielkość  $f_0^2$ , odpowiadającą częstotliwości repetycji impulsu przy  $\eta_{\rm wientropy} = 0$  otrzymamy:

$$f^2 = f^2(1 + b\varphi_{w+}).$$
 (III.71)

Stad mamy

$$\Delta \varphi_{w,t} = (f_t^2 - f_o^2) : (bf_o^2). \qquad (III.72)$$

Zgodnie z przyjętym określeniem wielkości  $\Delta \varphi_{w,t}$  jest

$$\Delta \varphi_{w,t} = (r_{to}^2 - r_t^2) : (br_o^2) = b\Delta(r_t^2). \qquad (III.73)$$

Po wstawieniu wyrażenia (III.73) do równania (III.25) równanie sedymentacji akustycznej przyjmie postać:

$$\Delta(\mathbf{r}_{1}^{2}) = \Delta(\mathbf{r}_{1,1}^{2}) + t \frac{d\Delta(\mathbf{r}_{2}^{2})}{dt}, \qquad (III.74)$$

gdzie:

- a)  $\Delta(f_{r,t}^2)$  zmiana względnej częstotliwości repetycji,wniesiona przez frakcję cząsteczek o promieniu większym od pewnej wartości granicznej, które opuściły całkowicie obszar węzła drgań,  $d\Delta(f_2^2)$
- b) t <u>it</u> zmiana względnej częstotliwości repetycji drgań, wniesiona przez część frakcji cząsteczek o promieniu mniejszym od promienia granicznej wartości, które opuściły w czasie t rozważany obszar.

Równanie (III.74) jest odpowiednikiem równania (III.25). W związku z tym w analizie sedymentacji akustycznej postępujemy dalej tak, jak to pokazano w pkt. 2. Stąd dla.wyznaczenia krzywej rozdziału cząsteczek według ich promieni, otrzymamy następujące związki:

$$\frac{d\Delta(r_{r,t}^2)}{dt} = \frac{2t^2}{r} \cdot \frac{d^2\Delta(r_t^2)}{dt^2}$$
(III.75)

$$\Delta(\mathbf{f}_{\mathbf{r},\mathbf{t}}^2) = \Delta(\mathbf{f}_{\mathbf{t}}^2) - \mathbf{t} \frac{d\Delta(\mathbf{f}_{\mathbf{t}}^2)}{d\mathbf{t}}$$
(III.76)

Posługując się powyższymi wzorami, możemy znaleźć – znając  $\Delta \begin{bmatrix} \Delta & \mathbf{f}_{\mathbf{r}}^2 \end{bmatrix}$ wartość r. Następnie odkładając na osi odciętych r, na osi rzędnych  $\Delta \begin{bmatrix} \Delta & \mathbf{f}_{\mathbf{r}}^2 \end{bmatrix} / \Delta \mathbf{r}$  otrzymamy krzywą rozdziału cząstek według ich promieni. Stąd wyznaczamy stopień dyspersji jako średnią objętościową średnicę cząstek rozproszonych i stopień homogenizacji jako współczynnik w riancji średniej objętościowej średnicy cząstek. Przebieg doświadczeń opisano w następnym rozdziałe. IV. OPIS PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ I ZESTAWIENIE WYNIKÓW POMIARÓW

Rozdział niniejszy zawiera wyniki badań eksperymentalnych, których celem było sprawdzenie wyników rozważań teoretycznych zawartych w rozdziale drugim i trzecim oraz zbadanie wpływu elektrycznych stanów powierzchniowych i składu dyspersyjnego fazy r zproszonej na stabilność właściwości fizycznych zawiesin organicznych. Zestawienie wyników pomiarów poprzedza opis metod pomiaru oraz analizę możliwych dokładności wyznaczania charakterystyk zawiesin organicznych.

#### 1. Układy pomiarowe stopnia stabilności i składu dyspersyjnego

W skład układów pomiarowych metod wyznaczania stopnia stabilności i składu dyspersyjnego wchodzą naczynie pomiarowe i źródło fali ultradźwiękowej, które muszą spełniać odpowiednie warunki, by w oieczy badanej powstała płaska, stojąca fala ultradźwiękowa. W związku z tym przed omówieniem metod pomiaru przedyskutujem, warunki powstania takiej fali.

## a. Rozchodzenie się fali ultradźwiękowej w falowodzie ciekłym

Możliwe są dwa typy ciekłych falowodów cylindrycznych o następujących warunkach brzegowych [70, 71]:

1° z zerowym ciśnieniem przy brzegach cylindra,

2° z zerową prędkością radialną przy brzegu cylindra.

W obu przypadkach równanie propagacji fali – uwzględniające symetrię osiową – ma postać:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial_r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial_z^2} = -\left(\frac{\omega}{C_d}\right)^2 \Phi, \qquad (IV.1)$$

gdzie:

Przyjmując rozwiązanie równania (IV.1) w postaci  $\Phi = R(r)Z(z)$  otrzymamy:

$$\phi = AJ_{o}(k_{d}r)exp(-jk_{d}z)exp(j\omega t), \qquad (IV.2)$$

przy czym przesunięcia i ciśnienia w dowolnyc punkcie falowodu wynoszą:

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}} = -\mathbf{k}_{\mathbf{d}} A J_{1}(\mathbf{k}_{\mathbf{d}} \mathbf{r}) \exp j(\omega t - \mathbf{k}_{\mathbf{o}} \mathbf{z}), \qquad (IV.3a)$$

$$\Delta_{z} = \frac{\partial^{2} \Phi}{\partial z} = -ik_{o} A J_{o}(k_{d} r) \exp j(\omega t - k_{o} z), \qquad (IV.3b)$$

$$p = -g \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = g \omega^2 A J_o(k_d r) \exp j(\omega t - k_o z), \qquad (IV.3c)$$

gdzie:

$$k_0^2 = \left(\frac{\omega}{c_d}\right)^2 - k_d^2,$$

J<sub>0</sub>,J<sub>1</sub> - funkcje Bessela zerowego i pierwszego rzędu.

Dla falowodu przy spełnieniu pierwszego warunku brzegowego, tzn. przy  $r = r_0$ , p = 0, przy czym  $J_0(k_d r_0) = 0$ , rozwiązanie (IV.2) przyjmie postać:

$$\phi = AJ_{o}\left(\frac{J_{o,m}r}{r_{o}}\right)\exp j(\omega t - k_{o,m}z). \qquad (IV.4)$$

Zależność  $\phi$  od r dla trzech pierwszych modów (m = 1,3,5) wykreślono na rys. 10. Z rysunku tego widać, że spełnienie pierwszego warunku brzegowego przez falowód cylindryczny wyklucza powstanie w nim fali płaskiej.





W drugim przypadku, na brzegach falowodu cylindrycznego musi się zerować składowa radialna prędkości. W praktyce ten rodzaj falowodu odpowiada rurze z cieczą o względnie sztywnych ścianach, które skutecznie zapobiegają drganiom radialnym cieczy.

Równanie (IV.3) będzie nadal słuszne, jakkolwiek warunek brzegowy  $(d\Delta r/dt)_{r=r} = 0$  wymaga, żeby  $J_1(k_d r_0) = 0$ . Stąd rozwiązanie równania (IV.1) będzie w tym przypadku w postaci:

$$\phi = \Lambda J_o(\frac{J_{1,\underline{m}}r}{r_o}) e^{j(\omega t - k_o,\underline{m}z)}, \quad (IV.5)$$

gdzie:

 $k_d r_0 = J_{1m} - jest$  pierwiastkiem równania  $J_1(k_d r_0) = 0$ .

Zależność potencjału i ciśnienia p fali od promienia falowodu - zgodnie z rozwiązaniem (IV.5) - przedstawiono na rys. 11. Z rysunku tego widać, że tylko dla modu (0,0) fala ultradźwiękowa w falowodzie cylindrycznym jest falą płaską.

Uzyskane powyżej wyniki narzucają jednocześnie pewne warunki na źródło fali ultradźwiękowej. Ogólnie biorąc, wzbudzenie pojedynczego modu wymaga źródła fali, które wytwarza jedną z konfiguracji, przedstawionych na rys. 11. Każda inna konfiguracja wywołana przez źródło dźwiękowe wzbudzać będzie jednocześnie większą liczbę modów. W naszym przypadku, gdy wchodzą w grę niskie częstotliwości, na ogół każdy z płaskich przetworników dźwiękowych spełniać będzie stawiane wyżej cechy źródła fali płaskiej.



Rys. 11. Zależność potencjału i ciśnienia od promienia dla trzech modów w falowodzie cylindrycznym

Należy zwrócić uwagę, że mod (0,0) jest modem niedyspersyjnym - tzn. jego prędkość fazowa jest niezależna od częstotliwości - tak więc impuls rozchodzący się w takim modzie nie ulega zniekształceniu.

# b. Układ pomiarowy składu dyspersyjnego

Schemat aparatury do pomiaru składu dyspersyjnego przedstawiono na rys. 12.

Układ pomiarowy składa się z generatora ultradźwiękowego, urządzenia elektronicznego pomiaru impedancji mechanicznej cieczy, elektronicznego układu zapisu cyfrowego, naczynia pomiarowego i termostatu. Generator ultradźwiękowy stanowi układ elektryczny wraz z przetwornikiem magnetostrykcyjnym. Moc maksymalna generatora wynosi 400 W, zaś częstotliwość przetwornika 22 kHz. Naczynie pomiarowe stanowi cylinder mosiężny o średnicy 4 cm. i wysokości 10 cm. Nad naczyniem pomiarowym umieszczony jest reflektor w kształcie walca o wysokości odpowiadającej 5/4 długości fali ultradźwiękowej w mosiądzu. Reflektor nad naczyniem pomiarowym można przesuwać w sposób ciągły za pomocą śruby z wkładem do pomiaru odległości z dokładnością 0,1 mm. Część dolną naczynia pomiarowego stanowi przetwornik ultra dźwiękowy, który pobudzony do drgań magnetostrykcyjnych wywołuje falę ultradźwiękową w cieczy badanej. Fale wysyłane przez przetwornik magneto-



Rys. 12. Schemat aparatury do pomiaru składu dyspersyjnego zawiesin organicznych

1 - reflektor, 2 - transformator akustyczny, 3 - generator ultradźwiękowy,
 4 - stolik pomiarowy z wkładem do wyznaczania położenia reflektora, 5 - rejestrator temperatury, 6 - układ pomiaru impedancji mechanicznej cieczy,
 7 - rejestrator cyfrowy, 8 - termostat

strykcyjny przechodzą do substancji badanej przez transformator akustyczny, którego rozmiary tak dobrano, aby spełnione były warunki przepuszczania fali. Do budowy transformatora akustycznego użyto mosiądzu.

Prostopadle do kierunku biegu fali ultradźwiękowej ustawiono równolegle pręt magnetostrykcyjny, którego jedna połowa znajduje się w naczyniu pomiarowym, zaś druga połowa umieszczona jest w cewce uzwojenia pobudzenia i odbioru drgań (rys. 7 i 8). Częstotliwość drgań własnych pręta wynosi 32 kHz.

W wyniku sedymentacji akustycznej cząsteczek rozproszonych w zawiesinie badanej ulega zmianie oddziaływanie tego ośrodka na czujnik pomiaru impedancji mechanicznej. Tłumienie czujnika jest – jak to pokazano w pkt. III.2b – proporcjonalne do impedancji mechanicznej zawiesiny badanej. Wartości tłumienia drgań czujnika są bezpośrednio zapisywane w drukarce cyfrowej. Ogólny widok aparatury do pomiaru składu dyspersyjnego przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Ogólny widok aparatury do pomiaru składu dyspersyjnego zawiesin organicznych

# o. Układ pomiarowy stopnia stabilności

Pomiary stopnia stabilności właściwości fizycznych zawiesin organicznych wykonano na zestawie aparatury, której schemat ideowy przedstawiono na rys. 14.

Układ pomiarowy składa się z generatora ultradźwiękowego, układu elektronicznego do pomiaru przenikalności elektrycznej zawiesiny, naczynia pomiarowego rejestratora temperatury badanej substancji. Generator ultradźwiękowy stanowi układ elektryczny wraz z przetwornikiem magnetostrykoyjnym i transformatorem akustycznym. Moc maksymalna generatora wynosi 400 W, zaś częstotliwość przetwornika 22 kHz. Naczynie pomiarowe stanowi cylinder szklany o wewnętrznej średnicy 4 cm i wysokości 10 cm. Reflektor i transformator akustyczny stanowią jednocześnie okładki kondensatora pomiarowego, które połączone są zgodnie z rys. 3 do układu pomiarowego przenikalności elektrycznej zawiesiny badanej w czasie sedymentacji akustycznej. Aparatura do pomiaru przenikalności elektrycznej składa się z generatora napięcia sinusoidalnego o częstotliwości 45 kHz, wzmacniacza o wzmocnieniu 5.10<sup>4</sup> V/V odwracającego fazę, woltomierza analogowego z zapisem, kondensatora sprzęgającego generator ze wzmoniaczem o pojemności rzędu pF i kondensatora pomiarowego o pojemności rzędu pF oraz kompensatora temperatury. Odchyłki temperatury zmierzone przez kompensator powodują automatyczną korekcję wartości przenikalności elektrycznej, przeliczając jej wartość dla określonej stałej temperatury.



Rys. 14. Schemat aparatury do pomiaru stopnia stabilności zawiesin organicznych

1 - reflektor, 2 - transformator akustyczny, 3 - generator ultradźwiękowy,
4 - stolik pomiarowy z wkładem do wyznaczania położenia reflektora, 5 - rejestrator i kompensator temperatury, 6 - generator akustyczny, 7 - wzmacniacz, 8 - woltomierz analogowy, 9 - rejestrator napięcia

W wyniku ortokinetycznej agregacji cząstek fazy rozproszonej wywołanej sedymentacją akustyczną, w zawiesinie badanej ulega zmianie przenikalność elektryczna, której wartość wyznaczyć można przez pomiar napięcia wyjściowego, a która zapisywana jest w układzie woltomierza analogowego. Znając czas i napięcia wyjściowe w chwili początkowej, w czasie trwania procesu i na koniec tego procesu można ze wzoru (III.22) wyliczyć stopień stabilności właściwości fizycznych badanej zawiesiny organicznej. Ogólny widok aparatury do pomiaru stopnia stabilności przedstawiono na rys. 15.



Rys. 15. Ogólny widok aparatury do pomiaru stopnia stabilności zawiesin organicznych

# d. Analiza możliwych dokładności wyznaczania charakterystyk zawiesin organicznych zespoloną metodą elektryczną i akustyczną

Jest celowym rozważenie - przed przystąpieniem do pomiarów - dokładności, z którą wyznaczyć należy wielkości elektryczne tak, aby po wstawieniu tych wielkości do wzorów wyprowadzonych w rozdziale drugim i trzecim, dokładność wyznaczania charakterystyk zawiesin organicznych umożliwiła porównanie uzyskanych wyników metodą elektryczno-akustyczną z wynikami uzyskanymi innymi metodami, względnie z informacjami bezpośrednimi.

Własności dynamiczne opisanych wyżej układów pomiarowych decydują o zakresie mierzalnych zmian wyznaczanych wielkości przy zapewnieniu wymaganej dokładności wyników. Decydują więc one o czułości tych układów. Dlatego dla otrzymania pełnego obrazu z analizy możliwych dokładności, zachodzi konieczność znajomości zarówno statycznych jak i dynamicznych własności układów pomiarowych.

## d.1. Własności dynamiczne urządzeń pomiarowych

Problem eksperymentalnego określenia własności dynamicznych układów liniowych został szczegółowo omówiony w obszernej literaturze dla potrzeb automatyki [72-77]. Z przedstawionych tam metod, do niniejszych badań przyjęto metodę polegającą na podawaniu na wejściu badanego układu określonego sygnału, zwanego wymuszeniem oraz na analizie sygnału otrzymanego « wyniku tego wymuszenia na wyjściu tego układu. Informacje o własnościach dynamicznych rozważanych układów są zawarte w funkcji przenoszenia tych układów, które definiuje się jako transformat

$$X(s) \rightarrow P(s) \qquad Y(s)$$

Rys. 16. Schemat ogólny ukladu pomiarowego Laplace'a otrzymana na wyjściu układu do wielkości wejściowej, stanowiącej wymuszenie [78], a co schematycznie przedstawiono na rys. 16 i rys. 17, gdzie X(s) - wielkość wejściowa, Y(s) - wielkość wyjściowa, P(s) - funkcja przenoszenia.

Rys. 17. Połączenie kaskadowe członów elementarnych

Korzystając z przekształceń prostych i odwrotnych Laplace'a oraz po przeanalizowaniu spełnienia warunków stosowanych funkcji można pokazać [79], że funkcję przenoszenia omawianych układów pomiarowych można przedstawie przy pomocy funkcji przenoszenia członów składowych P<sub>4</sub>(s) w postaci:

$$P(s) = \frac{k}{1/1} P_{s}(s) \qquad (IV.6)$$

of pierwszy układ pomiarowy

Podstawowe człony dynamiczne pierwszego układu pomiarowego przedstawiono na rys. 18. Zmiana przenikalności elektrycznej w czasie sedymentaji akustycznej, wpływa na wartość pojemności elektrycznej kondensatora pomiarowego (a).



Rys. 18. Schemat blokowy części dynamicznych układu pomiarowego stopnia stabilności

t- przenikalność elektryczna badanej substancji, a - kondensator pomiarowy, b - układ elektryczny, c - rejestrator napięcia

Zmiany parametrów kondensatora pomiarowego, wywołane zmianą przenikalności elektrycznej badanej substancji, są mierzone za pomocą układu elektrycznego (b) i po opracowaniu sygnału elektrycznego, przekazane na układ wyjściowy zapisu wyników (c). Każdy z wyodrębnionych członów (rys. 18) posiada indywidualne własności dynamiczne.

Układ wyjściowy - składający się z woltomierza analogowego i rejestratora - jest tak dobrany, że w zależności od spodziewanych zmian w czasie

przenikalności elektrycznej badanej substanoji, dobiera się odpowiednia predkość przesuwu taśmy rejestratora, na której rejestrowane sa wyniki pomiarów napięcia wyjścia. Widać stąd, że wpływ tego układu na własności dynamiczne całego układu pomiarowego jest bardzo mały. Dlatego można dla tej części układu przyjąć, że posiada on własności dynamiczne odpowiadające członowi bezinercyjnemu, tzn. że posiada funkcje przenoszenia P (s) = = C = const. Stosowany układ elektryczny posiada takie własności dynamiczne, że można go traktować jak bezinercyjny człon o funkcji przenoszenia  $P_{b}(s) = C_{b} = const.$  A więc członem dynamicznym, decydującym o własnościach dynamicznych układu pomiarowego jest kondensator pomiarowy. Pojemność tego kondensatora ma pewną impedancję elektryczną. Wpływ jej zaznaczy się w tym, że między momentem zaistnienia nowych warunków pomiarowych i ustaleniu nie odpowiadających tym warunkom pojemności elektrycznej kondensatora pomiarowego musi uplynąć pewien czas. Jednak czas ten jest bardzo mały w stosunku do wartości prędkości przesuwu taśmy rejestratora. Stad kondensator pomiarowy można także traktować jako człon bezineroyjny o funkcji przenoszenia  $f_k(s) = C_k = const.$ 

W oparciu o uzyskane wyniki można funkcję przenoszenia układu pomiarowego napisać w postaci:

$$P_{oc}(s) = C_{i}C_{b}C_{k} = C = const.$$
 (IV.7)

A więc można układ pomiarowy traktować jako bezinercyjny

## **b**- drugi układ pomiarowy

Podstawowe człony dynamiczne drugiego układu pomiarowego przedstawiono na rys. 19.



Rys. 19. Schemat blokowy części dynamicznych drugiego układu pomiarowego

Z<sub>1</sub> - impedancja mechaniozna badanej substancji, a - czujnik ultradźwiękowy, b - układ elektroniczny, o układ elektryczny zapisu wyników Zmiana impedancji mechanioznej zawiesiny w czasie sedymentacji akustycznej oddziałuje na czujnik ultradźwiękowy (a). Zmiany parametrów ozujnika wywołane impedanoją mechaniczną ośrodka badanego są mierzalne za pomocą układu elektronicznego (b) i po opracowaniu w postaci sygnału elektrycznego przekazane na układ wyjściowy cyfrowego zapisu wyników (c).

Układ wyjściowy - składający się z częstotliwościomierza (P21) liczącego i drukarki - jest tak dobrany, że w zależności od spodziewanych zmian impedancji mechanicznej w czasie trwania sedymentacji akustycznej, dobiera się odpowiedni czas zliczania pobudzeń czujnika. Wyniki pomiarów tych wielkości drukowane są na taśmie papierowej.

Widać stąd, że wpływ tego układu na własności dynamiczne całego układu pomiarowego jest bardzo mały i do pominięcia. Dlatego można dla tej części układu przyjąć funkcję przenoszenie w postaci P\_(s) = C\_ = const. Stosowany układ elektroniczny jest także tak zaprojektowany, że funkcja operatorowa jest stała  $P_{b}(s) = C_{b} = const.$  Stąd członem decydującym o własnościach dynamicznych drugłego układu pomiarowego jest ozujnik ultradźwiękowy. Czujnik ten posiada pewną inercję mechaniczną. Wpływ jej zaznaczy się w tym, że między momentem zaistnienia nowych warunków pomiarowych i ustaleniu się odpowiadających tym warunkom mechanicznego tłumienia drgań czujnika musi upłynąć pewien czas. Czas ten jest rzędu ułamka sekundy i równy jest czasowi repetycji pobudzenia czujnika. Stąd czas zliczania impulsów pobudzenia drgań czujnika będzie w każdym przypadku dłużs ; y od czasu trwania stanów przejściowych. Przy tak uzyskanych wartościach średnich, inercja mechaniczna czujnika nie wpłynie na własności dynamiozne całego układu. Dlatego dla tej ozęści układu można także przyjąć funkcję przenoszenia w postaci:  $P_{c}(s) = C_{c} = const.$  Stąd dla całego układu pomiarowego można przyjąć, że posiada on własności dynamiczne odpowiadające układowi bezinerovjnemu, tzn. że posiada funkcję przenoszenia

$$P_{\beta}(s) = C_{a}C_{b}C_{c} = C_{\beta} = const. \qquad (IV.8)$$

#### d.2. Własności statyczne układów pomiarowych

Sposób określenia własności statycznych urządzeń pomiarowych sprowadzono do testowania tych układów: w przypadku pierwszej metody przez wyznaczenie przenikalności elektrycznych zdefiniowanych substancji organicznych, zaś dla drugiej metody przez wyznaczenie impedancji mechanicznych fizykochemicznych wzorców wiskometrycznych.

## Pierwsze urządzenie pomiarowe

Pomiarów przenikalności elektrycznej układów wzorcowych wykonano na zestawie aparaturowym, przedstawionym na rys. 14 i 15. W układzie pomiarowym użyto: generatora napięcia sinuscidalnego o stabilizowanej częstożliwości 45 kHz, wzmaoniacza o wzmoonieniu 5.10<sup>4</sup> V/V charakteryzujący się niskim poziomem szumu, kondensator sprzęgający o pojemności 0,7 pF.

Przy wyznaczaniu składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej stałe układu L i d<sub>o</sub> wyznaczono z dwukrotnego pomiaru pojemności naczynia pomiarowego napeżnionego kolejno dwoma cieczami wzorcowymi o znanej przenikalności elektrycznej metodą opisaną w pkt. III.1c. Do kalibrowania układu stosowano odczynniki cz.d.a.: benzen o  $\mathcal{E}_{20} = 2,284$  i chloroform o  $\mathcal{E}_{20} = 4,806$ . Przenikalność elektryczną substancji wzorcowych wyznaczono ze wzoru (III.18):

gdzie:

SULTO.

L (V/m), d (m) - stale układu pomiarowego,

Uwyi (V) - odczyt napięcia wyjściowego.

Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1 i porównano z danymi literaturowymi [80].

Tabela 1

Substance	L	d <sub>o</sub>	Uwyj	$Przy t = 20^{\circ}C$		
Sub3 tane ja	10 <sup>2</sup> V/m	0 <sup>-2</sup> m	(v)	<sup>8</sup> eks	<sup>8</sup> lit	
Benzen	25,42	2,0	22,3	-	2,284	
Chloroform	25,42	2,0	10,5	-	4,806	
Czterochlorek węgla	25,42	2,0	24,0	2,11	2,219	
Toluen	25,42	2,0	21,6	2,35	2,280	
Bromobenzen	25,42	2,0	9,6	5,32	5,202	
Bromoform	25,42	2,0	10,6	4,78	4,842	
Eter etylowy	25,42	2,0	11,5	4,39	4,376	
Chlorobenzen	25,42	2,0	8,7	5,80	5,725	
Octan metylowy	25,42	2,0	6,4	7,90	8,022	

Przenikalności elektryczne obliczone na podstawie własnych pomiarów w porównaniu z rezultatami literaturowymi [80]

Porównując wartości zmierzone čeka i podane w literaturze <sup>6</sup>lit<sup>,</sup> widać dużą zgodność wyników (tabela 1).

Wielokrotne pomiary przenikalności elektrycznej wzorcowych cieczy organicznych wykazały, że błąd pomiaru na opisanym zestawie aparaturowym nie przekracza 5%.

Drugie urządzenie pomiarowe

Pomiary impedancji mechanicznych fizykochemicznych wzorców wiskometrycznych wykonano na zestawie aparaturowym, przedstawionym na rys. 12 i 13.

Jak juž wspomniano, zasada układu pomiarowego impedancji mechanicznej oparta jest na wyznaczaniu tłumienia drgań własnych przetwornika ferrytowego metodą krążącego impulsu.

Częstotliwość powtarzania tego impulsu mierzona jest za pomocą częstotliwościomierza – czasomierza (PL21), na wyjściu którego znajduje się drukarka cyfrowa.

Z uwagi na straty własne przetwornika, wynikające z tarcia wewnętrznego, dobroć jego w powietrzu ma wartość skończoną i wynosi w naszym przypadku około 4000. Dlatego też na współczynnik tłumienia składają się dwie wielkości, z których jedna jest stała dla danej sondy, natomiast druga jest funkcją impedancji mechanicznej ośrodka, czyli

$$= \alpha \mathbf{r}_{0} + \alpha \mathbf{r}_{1},$$
 (IV

gdzie:

o, - stala sondy,

Po podstawieniu wyrażenia (IV.9) do równania (III.69) otrzymamy

œ

 $\mathbf{f} = \mathbf{f}_{0} + \mathbf{k} |\mathbf{Z}_{\eta}| \tag{IV.10}$ 

Stad many

$$K = (f - f_0)^2 : \eta g$$
 (IV.11)

gdzie:

- η lepkość dynamiozna,
- g gęstość,
- f i f częstotliwość przetwornika zanurzonego w cieczy badanej i w powietrzu.

Przy wyznaczaniu stałej K korzystano z oleju wzorcowego o lepkości dynamioznej 331,8 oP w temperaturze 20<sup>°</sup>C oraz gęstości 899 Kg/m<sup>3</sup>. Wyniki pomiarów zestawiono poniżej:

f = 7,5 Hz f = 334,5 Hz  $\eta = 298 \cdot 10 \text{ Pa} \cdot \text{N/m}^3$  $K = 358,8 \text{ Hz}^2 : 10 \text{ Pa} \cdot \text{N/m}^3$ .

Tabela 2

Lepkości znamionowe standardów obliczone na podstawie własnych pomiarów w porównaniu z rezultatami uzyskanymi przy użyciu wiskozymetru Ferranti-Shirley

Substancja wzorcowa	$\frac{dv}{dx}$ (s <sup>-1</sup> )	1	2	3	4	5
Lepkość znamionowa standardów przy dv/dz, wyznaczona W. Fer- ranti-Shirley 10 Pa . N/m <sup>3</sup>	180 1080 18000	21,6 21,6 21,6	68,6 68,6 68,4	96,6 96,6 96,0	179,8 179,8 178,2	302,5 302,5 300,7
Częstotliwość (Hz)		94,7	163,5	192,5	262,6	338,5
Lepkość znamionowa wyznaczona czujnikiem ferrytowym 10 Pa N/m <sup>3</sup>	< 90	21,2	67,8	95,3	181,2	305,3
Błąd bezwzględny		-0,4	-0,8	-1,3	+1,4	+2,8
Bląd względny (%)		1,9	1,17	1,35	0,82	0,93

.9)

Pomiary testujące przeprowadzono przy użyciu standardowych olejów mineralnych. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 2.

Porównując wartości  $(\eta g)_{W}$  i  $(\eta g)_{F=S}$  podane w tabeli widać, że błąd pomiaru na opisanym zestawie aparaturowym nie przekracza 2%, co odpowiada wymaganiom stawianym w metodzie akustyczno-elektrycznej wyznaczania składu dyspersyjnego zawiesin organicznych.

# Eksperymentalna weryfikacja zespolonej metody elektrycznej i akustycznej wyznaczania stopnia stabilności i składu dyspersyjnego

Sprawdzenie eksperymentalne wyników rozważań przedstawionych w rozdziale drugim i trzecim sprowadzono do zbadania następujących zaleźności:

1<sup>0</sup> Związku pomiędzy przenikalnością elektryczną i składem dyspersyjnym zawiesin organicznych przy stałym stężeniu fazy rozproszonej.

2<sup>0</sup> Zależności pomiędzy stopniem stabilności wyznaczonym opisaną metodą elektryczno-akustyczną i metodą przemysłową [23].

3<sup>0</sup> Korelaoji pomiędzy wartościami udziałów objętościowych wyznaczonymi metodą ultradźwiękową i wagową przy różnych stopniach dyspersji fazy rozproszonej.

4° Porównania składów dyspersyjnych otrzymanych przy pomocy metody elektryczno-ultradźwiękowej i metody mikroskopowej [22] przy użyciu mikroskopu MU2-Leitz.

Dla otrzymania jednoznaoznych wyników badania przeprowadzono na układach dwufazowych, składających się z pigmentu – jako fazy rozproszonej i z roztworu żywicy ftalowej – jako fazy rozpraszającej. O doborze rodzaju składników i składu prostych zawiesin decydował skład i rodzaj badanych zawiesin przemysłowych. Do sporządzenia zawiesin użyto następujących substanoji:

- roztwór żywicy ftalowej 45/60%,
- roztwór melolak B/II + 50% butanolu,
- biel tytanowa RN 59, ozerwień żelazowa,

Zawiesiny przygotowane były według następującej receptury:Pigment wraz z żywieg w stosunku wagowym 1:1 - wymieszano mechanicznie, po czym ucierano na młynku tarczowym aż do uzyskania rozdrobnienia pigmentu do wartości maksymalnej promienia: 20  $\mu$ m, 30  $\mu$ m, 40  $\mu$ m. Stopień rozdrobnienia fazy rozproszonej w zawiesinie wyznaczono w tym przypadku przy pomocy grindometru, po czym skład dyspersyjny tak otrzymanych dyspersji wyznaczono metodą mikroskopową. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 3.

Następnie każdą próbkę podzielono na oztery części i rozoieńczono w roztworze melolak B/II + 50% butanol - do następujących wartości stężeń objętościowych: 30%, 25%, 20%, 15%. W celu zmiany stopnia stabilności, niektóre z wymienionych próbek poddano działaniu pola ultradźwiękowego o częstotliwości 40 kHz i natężeniu 7 W/cm<sup>2</sup>. Nadźwiękowienia dokonano w

Ta	be	<b>1a</b>	3

		1		2		3
Substancja	r (µm)	\$	r (µm)	%	r (µm)	%
	> 37	2,53	> 27	7,80	>18	12,52
And subm	37-32	6,95	27-22	8,66	18-13	25,23
Ftalak	32-27	10,30	22-18	17,50	13-8	38,06
45-60%	27-22	28,25	18-13	25,20	8-4	18,30
żelazowa	22-18	30,82	13-8	30,05	< 4	5,89
	18-13	18,20	< 8	10,79		
	<13	2,95				
	> 37	8,70	>27	9,01	> 18	14,20
	37-32	6,93	27-22	16,95	18-13	14,00
Ftalak	32-27	12,50	22-18	28,30	13-8	30,05
+ biel tytanowa RN	27-22	24,25	18-13	35,65	8-4	34,28
	22-18	28,20	13-8	12,08	<4	7,47
	18-13	15,35	< 8	6,01	-	
	<13	4,07				







przepływowej głowicy ultradźwiękowej, której szczegółowy opis podano w pracy [83].

Otrzymane zawiesiny podzielono na cztery grupy o następujących charakterystykach:

- 1 grupa zawierała kilka serii próbek o różnym stopniu rozdrobnienia i stałym stężeniu pigmentu,
- 2 grupa składała się z serii próbek o różnych właściwościach warstwy przejściowej cząstek pigmentu przy zachowaniu stałego stężenia i składu dyspersyjnego,
- 3 grupa zawierała serie próbek o różnych stężeniach przy zachowaniu stalego składu dyspersyjnego.

Wyznaczenie wymienionych związków w pkt  $1^{\circ}-4^{\circ}$  dokonano przy użyciu proponowanych zespolonych metod elektrycznych i akustycznych oraz metod przemysłowych [23, 24]. Wyniki badań przedstawiono na rys. od 20 do 23 i w tabeli 4.



Rys. 21. Zależność udziału objętościowego fazy zdyspergowanej wyznaczona metodą ultradźwiękową i wagową, gdzie 0 i  $\theta$  - odpowiada odpowiednio zawiesinie z czerwienią żelazową nr 3 i 2 zaś  $\Delta$  i  $\Delta$  zawiesinie z bielą tytanową nr 3 i 2





----- zespolona metoda elektryczna i akustyczna,----- metoda mikroskopowa





----- zespolona metoda elektryczna i akustyczna, ---- metoda mikroskopowa

Tabela 4

Substancja	Nr	%	Metoda elektryczno-ultradźwię- kowa					Metoda przemysło- wa [22]			
			t min	U V	U <sub>t</sub> V	U <sub>to</sub> V	S <sub>w,A</sub> min	η <sub>0</sub> (°F) s	ηt(°F) s	Δ.7 8	
Ftalak 45/60% + czerwień żelazowa	3 3 2 2	30 25 30 25	6 6 3 3	6,84 7,28 6,40 6,43	7,00 7,46 6,65 6,64	7,91 8,50 7,47 7,48	1,28 1,20 1,02 0,87	47 38 39 30	62 55 58 52	15 17 19 22	
Ftalak 45/60% + czerwień żelazowa nadźwię- kowiona 82	3 3 2 2	30 25 30 25	6 6 3 3	7,50 7,45 6,87 6,85	7,65 7,50 7,06 7,08	8,11 8,00 7,29 7,48	2,11 1,95 2,00 1,88	50 45 39 32	60 56 52 47	10 11 13 15	

Zależność pomiędzy stopniem stabilności wyznaczonym metodą elektryczno-ultradźwiękową i metodą przemysłową [22]

Z otrzymanych pomiarów wynika, że:

- przenikalność elektryczna zawiesin zależy od składu dyspersyjnego,

- stężenia zawiesin wyznaczone metodą ultradźwiękową pokrywają się z wynikami uzyskanymi metodą wagową,
- przebiegi krzywych rozkładu według rozmiarów cząstek wyznaczonych zespoloną metodą elektryczną i akustyczną pokrywają się z uzyskanymi wynikami metodą mikroskopową,
- istnieje korelacja pomiędzy stopniem stabilności wyznaczonym metodą elektryczno-ultradźwiękową i wynikami uzyskanymi metodą przemysłową, im większa jest wartość stopnia stabilności, tym mniejsza jest różnica zmian "lepkości". Ponadto można stwierdzić, że nadźwiękowienie zawiesin zwiększa wartość stopnia stabilności.

Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych można stwierdzić, że przedstawione w rozdziale drugim i trzecim rozważania i wynikające z nich wnioski dają obraz przebiegu sedymentacji akustycznej,przy pomocy którego w sposób wystarczający opisać można cechy charakterystyczne zawiesin organicznych.

# Badania wpływu grzania pojemnościowego na stabilność układów dyspersyjnych zespoloną metodą elektryczną i akustyczną

Jako przykład zastosowań zespolonych metod elektrycznych i akustycznych pomiaru stabilności i składu dyspersyjnego, omówimy niżej badania wpływu grzania pojemnościowego na stabilność układów dyspersyjnych. Przykład ten wybieramy dlatego, że przeprowadziliśmy szczegółowe badania w Cieszyńskiej Fabryce Farb i Lakierów – dotyczące efektów jakie się uzyskuje, gdy stosowane dotąd tradycyjne grzejnictwo zastąpić grzaniem pojemnościowym. Wyniki tych badań przedstawiono w odpowiednim sprawozdaniu [82].

Właściwości fizyczne zawiesin organicznych zależą od rodzaju błonki solwatacyjnej cząstek pigmentu. W zależności od grubości i jednorodności powodują one różne stopnie trwałości. Czynniki prowadzące do powstania błonek solwatacyjnych na powierzchni cząstek pigmentu mogą wpływać na polepszenie lub pogorszenie stabilności tych układów.

Różne procesy ucierania pigmentu i spoiwa wywołują różne oddziaływanie, które powoduje różne stopnie stabilności właściwości fizykochemicznych. Dla otrzymania pełnego usieciowania pigmentu w oałej objętości wsadu konieczna jest ingerenoja czynników zewnętrznych w czasie ucierania pigmentu. Ingerencja taka możliwa jest przez zastosowanie grzania pojemnościowego wsadu w czasie trwania procesu technologicznego [82]. W wyniku grzania pojemnościowego uzyskujemy równocześnie w całej objętości na granicy pigment-spoiwo te same skutki. W tej sytuacji należy się spodziewać dużej jednorodności zachodzących zjawisk w całej objętości wsadu. Ze względu na wybióroze działanie pola elektrycznego, należy przeprowadzić badanie właściwości elektrycznych układu dla ustalenia częstotliwości pola elektrycznego, by grzanie pojemnościowe dotyczyło tylko pigmentu i błonki solwatacyjnej układu a nie całego wsadu.

W związku z tym przed przystąpieniem do grzania pojemnościowego zawiesin badanych, wyznaczono ich przenikalność i współczynnik stratności w funkcji częstotliwości w całym zakresie częstotliwości stosowanej w grzejnictwie pojemnościowym (od 22,5 do 105 MHz).

Drugą możliwością uzyskania jednorodnego składu dyspersyjnego układu byłoby zastosowanie intensywnego pola ultradźwiękowego. Działanie pola ultradźwiękowego ma niestety w wielu przypadkach charakter wybiórczy tak, że należy eksperymentalnie wyznaczyć zarówno optymalną częstotliwość jak i moment w czasie trwania procesu produkcyjnego, w którym należy pole zastosować.

Opisane zjawiska wykorzystano celem uzyskania róźnych stopni zwilżania powierzchni pigmentu i składów dyspersyjnych zawiesin organicznych, dla zbadania wpływu tych charakterystyk na stabilność właściwości fizycznych tych układów.

#### Przebieg doświadczenia

Badanie wpływu stanów powierzchniowych cząsteczek fazy rozproszonej i składu dyspersyjnego na stabilność właściwości fizycznych przeprowadzono na zawiesinach dwuskładnikowych i wieloskładnikowych. O doborze składników i składu prostych zawiesin decydował skład i rodzaj badanych wieloskładnikowych zawiesin organicznych. W pierwszej kolejności przeprowadzono badania na zawiesinach dwuskładnikowych o następującym składzie technologicznym:

- 1) zawiesina nr 1: Ftalak 45/60% + biel tytanowa RN 59,
- 2) zawiesina nr 2: Ftalak 45/60% + czerwień żelazowa.

Wymienione zawiesiny były przygotowane według receptury podanej w pkt.2. W drugiej kolejności przeprowadzono badania na emalii ftalowo-karbidowej, nr fab. 3463-312-360. Próbki pobierano bezpośrednio z Fabryki Farb i Lakierów. Badania przeprowadzono na próbkach pobranych z różnych serii przemysłowych, przy tym z każdej serii przygotowano po kilka próbek.

# a. Grzanie pojemnościowe [82]

Badania zespolonej przenikalności elektrycznej wykonano metodą rezonansową przy pomocy Q-metru polskiej produkcji. Częstotliwość optymalną wyznaczono z zależności funkcji  $F = \psi E$ . Częstotliwość optymalna odpowiada częstotliwości, przy której występuje maksimum lokalne funkcji F. Częstotliwość ta jest na ogół większa, niż częstotliwość, przy której występuje maksimum E. Badania zmierzające do ustalenia optymalnej ozęstotliwości nagrzewania warstwy solwatacyjnej badanych zawiesin organicznych przeprowadzono na układzie z pigmentem i bez pigmentu na kilkudziesięciu próbkach, stosując cały zakres częstotliwości od 22,5 MHz do 102 MHz. Wyniki pomiarów zestawiono na rysunkach od 24 do 26. Z otrzymanych wyników widać,



Rys. 24. Zależność ve" od v dla fazy zdyspergowanej i zawiesiny nr 1

że absorpcja dielektryczna zawiesin i roztworów wielkocząsteczkowych zależy od częstotliwości przyłożonego napięcia. Z rysunków 24-26 wynika, że:

- zależność wyrażenia VE" od częstotliwości osiąga dla roztworów wielkocząsteczkowych jedno maksimum, zaś dla zawiesin organicznych kilka maksimów,
- zależność wartości pobocznych maksimów dla zawiesin jest związana z obecnością pigmentu i warstwą solwatacyjną,

- maksimum wyrażenia dla układu pigment-warstwa solwatacyjna badanych układów osiągane jest w przedziale częstotliwości 36-40 MHz dla układów dwuskładnikowych, zaś 38-45 MHz dla układów wieloskładnikowych.



Rys. 25. Zależność  $v \mathcal{E}^{"}$  od v fal fazy zdyspergowanej i zawiesiny nr 2



Rys. 26. Zaležność ∜δ″ od ∛ dla fazy zdyspergowanej i emalii ftalowokarbidowej

Do grzania pojemnościowego zawiesin użyto generatora wielkiej częstotliwości. Schemat blokowy generatora przedstawiono na rysunkach 27 i 28.

Generator pracuje w zakresie częstotliwości od 20 do 60 MHz. Układ umożliwia zmianę częstotliwości i posiada moc wyjściową około 100 watów. Dla poprawienia stabilności częstotliwości, w zależności od napięć zasilających oraz zmiany obciążenia, konstrukcja została wykonana jako generator obcowzbudny w układzie przeciwsobnym. Dla dobrego dopasowania obciążenia obwód wyjściowy wykonano w postaci filtru typu N. Dla pomiaru natężenia pola oraz mocy wydzielonej na obciążeniu kondensator grzejny wyposażony jest w woltomierz napięcia wielkiej częstotliwości.



Rys. 27. Schemat blokowy generatora generator, 2 - wzmacniacz w.cz., 3 - obwody wyjściowe, 4 - woltomierz





Rys. 28. Ogólny widok generatora

Proces grzania zawiesin przebiegał z częstotliwością określoną 38 MHz i 41 MHz, przy różnych czasach ekspozycji. Wyniki grzania pojemnościowego zestawione są w tabeli 5.

# b. Homogenizacja akustyczna [83, 82]

Zmianę składu dyspersyjnego zawiesin organicznych przeprowadzono przy pomocy generatora zębatego poprzeoznych i podłużnych drgań akustycznych. Schemat idecwy generatora akustycznego przedstawiono na rys. 29.

Generator zębaty poprzecznych i podłużnych drgań akustycznych składa się z rezonatora drgań skrętnych i podłużnych, kół zębatych i obudowy. Zawiesina tłoczona przez koła zębate przepływa przez szczeliny rezonatora, w których drga periodycznie pręt rezonatora. Wskutek tego ruch cieczy w szczelinie staje się periodycznie wirowy. Koniec pręta - rezonatora wyko-

# Tabela 5

Stopień stabilności zawiesin dwuskładnikowych i wieloskładnikowych o różnych składach dyspersyjnych i fizycznych stanach powierzchniowych czastek fazy rozproszonej

.

		Charak	Stopień			
Zawiesina	Nr	Skład dy	spersyjny	Nadźwię-	Grzanie	stabil- ności
	serii	г (µm)	Δr (μm)	kowienie	pojemno- ściowe	Sw,A min
	1	20	15	-	-	1,31
	2	20	15		-	1,38
maker In	3	20	15	-	-	1,35
Ftalak	4	20	15	-	+	2,51
45/00%	5	20	15	-	+	2,50
żelazowa	6	20	15	-	+	2,48
	7	12	10	+	-	1,70
and the second	8	12	10	+	-	1,82
	9	12	10	+	-	1,76
State Cistory	10	12	10	+	+	3,00
	11	12	10	+	+	3,10
	12	12	10	+	+	3,05
	13	25	16	-	-	1,45
	14	25	16	-	-	1,60
Annual Photos	15	25	16	-	-	1,30
Ftalak	16	25	16	-	+	2,20
45/60% + biel ty-	17	25	16	-	+	2,15
tanowa	18	25	16	-	+	2,16
RN 59	19	15	12	+	-	1,50
	20	15	12	+	-	1,58
	21	15	12	+	-	1,63
when we are	22	15	12	+	+	2,80
	23	15	12	+	+	2,75
	24	15	12	+	+	2,84
	25	25	18	-	-	1,85
	26	25	18	-	-	1,98
Emalia fta-	27	25	18	-	-	2,20
lowo-karbi-	28	25	18	-	+	3,06
3463-312-360	29	25	18	-	+	3,10
1 Characteria	30	25	18	-	+	3,07
alladaya var	31	15	10	+	-	2,20
	32	15	10	+	-	2,32
ARE DO INCOME.	33	15	10	+	-	2,25
Designation of the	34	15	10	+	+	3,58
	35	15	10	+	+	3,55
	36	15	10	+	+	3,60



Rys. 29. Schemat ideowy generatora akustycznego [84] 1 - rezonator drgań poprzecznych i podłużnych, 2 - obudowa generatora, 3 koła zębate, 4 - osie rezonatora

nuje drgania podłużne. Czas nadźwiękowienia regulowany jest regulatorem ciśnienia statycznego P.

Proces homogenizowania akustycznego przebiegał z częstotliwością 5 kHz przy różnych czasach ekspozycji. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

#### c. Pomiary

Badanie charakterystyk zawiesin organicznych o różnych składach dyspersyjnych i stanu powierzchni cząstek pigmentu przeprowadzono przy pomocy metod elektryczno-ultradźwiękowych w temperaturze odniesienia 20<sup>0</sup>C. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 5.

## 4. Omówienie wyników pomiarów

Uzyskane wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 5 - dzielą się na dwie grupy:

- 1° wyniki badań układów dwuskładnikowych,
- 2° wyniki badań układów wieloskładnikowych (emalii). Z zestawionych wartości widać, że:
- stopnie stabilności próbek grzanych pojeznościowo i niegrzanych znacznie się różnią, przy czym we wszystkich przypadkach próbki grzane pojeznościowo wykazują większy stopień stabilności,
- homogenizacja pigmentu zwiększa wartość stopnia stabilności zawiesin,
- grzanie pojemnościowe wpływa silniej na zwiększenie wartości stopnia stabilności niż homogenizacja układu,
- różnice wartości stopnia stabilności próbek różnych serii grzanych objętościowo są tym mniejsze, im większa jest jednorodność układu i stopień dyspersyjności pigmentu,

 stopnie stabilności próbek niegrzanych pojemnościowo pochodzących z różnych serii przemysłowych są różne, zaś grzane pojemnościowo nie wiele się różnią.

Prócz tego liczyć się należy z wpływem pola akustycznego na warstwę solwatacyjną cząstek pigmentu. Jednak wpływ ten, jak to wynika z pomiarów, nie jest decydujący.

Z powyższego wynika m.in. że warunki stabilizacji są na ogół takie same dla prostych układów jak też i emalii, w skład których wchodzą te proste układy.

Należy w tym miejscu podkreślić powtórnie, że nie jest możliwa teoretyczna pełna interpretacja zjawisk molekularnych zachodzących podczas grzania pojemnościowego i akustycznego homogenizowania zawiesin organicznych.

W oparciu o wyniki badań można sformułować wniosek, że grzanie pojemnościowe powoduje ujednorodnienie właściwości fizykochemicznych, warstw solwatacyjnych zaś pole akustyczne homogenizuje układ. Decydujący wpływ na stopień stabilności wywiera stan fizyczny warstwy solwatacyjnej pigmentu a nie skład dyspersyjny zawiesin organicznych.
## V. PODSUMOWANIE

Dotychczasowe badania [30-36] nad zjawiskiem starzenia się zawiesin organicznych wykazują, że czas trwania tych zjawisk jest różny dla różnych układów dyspersyjnych i może się wahać w granicach od kilku minut do kilku lat. Stan dotychczasowy jest taki, że niezależnie od tego, jakimi metodami pomiaru dysponujemy, uzyskanie informacji o przebiegu starzenia się zawiesin organicznych wymaga czasu w przybliżeniu takiego, jak czas trwania tego procesu.

Kontrola i automatyzacja produkcji wymagają jednak możliwie szybkich elektrycznych metod pomiaru.

Dla rozwiązania tego problemu w niniejszej pracy poddano układy dyspersyjne kompleksowej analizie (rozdz. II i III).

Pokazano, że:

- 1<sup>0</sup> ozas trwania procesu koagulacji i sedymentacji cząstek fazy zdyspergowanej zawiesin organicznych można znacznie przyspieszyć przy pomocy pola ultradźwiękowego,
- 2<sup>°</sup> ohwilowy skład dyspersyjny i stabilność można zmierzyć zespoloną metodą elektryczną i akustyczną.

W oparciu o przyjęty model układu dyspersyjnego wyprowadzono związki opisujące proces koagulacji, rozkład koncentracji i zmianę przenikalności elektrycznej układu dyspersyjnego w czasie sedymentacji w polu stojącej fali ultradźwiękowej:

- rozkład koncentracji cząstek fazy zdyspergowanej:

$$K_{\mathbf{x},t} = \sum_{i/1}^{\mu} K_{o,i} \left[ \cosh(B_i t) - \cos(2kx) \sinh(B_i t) \right]^{-1}$$
 (V.1)

gdzie:

÷t:

K<sub>x,t</sub>, K<sub>o,i</sub> - koncentracja cząstek w położeniu x w chwili t i koncentracja i-tej frakcji w chwili początkowej,
B<sub>i</sub> - stała układu określona dla i-tej frakcji,

- czas,

- równanie opisujące proces koagulacji akustycznej:

$$P^{-1} = P_0^{-1} + 6t,$$
 (V.2)

gdzie:

$$P = (K_{w,t}K_{s,t})^2, P_o = (K_{o,1}K_{o,j})^2,$$

5 - parametr koagulacji akustyoznej układu dyspersyjnego,

t - ozas trwania sedymentacji akustycznej,

- zmiana przenikalności elektrycznej w funkcji parametru koncentracji P:

1

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{t} - \varepsilon_{o} = \frac{P_{t} - P_{t}}{P_{t} - P_{o}} \cdot E \qquad (V.3)$$

gdzie:

eo ± et

 oznaczają odpowiednio przenikalność elektryczią układu dyspersyjnego w chwili t<sub>o</sub> = 0 i t czas trwania sedymentacji akustycznej,

- stala układu badanego,

 $P_t, P_t$  i  $P_o$  oznaczają parametry koncentracji w ohwili t,  $t_o = 0$  i przy minimalnej powierzchni rozdziału.

W dalszej kolejności rozważań podano sposób liczbowego określenia stopnia stabilności i przebiegu sedymentacji akustycznej: - stopień stabilności:

$$S_{a} = \left(\frac{P_{t_{o}} - P_{t}}{P_{t_{o}} P_{t}}\right), \qquad (v.4)$$

którego wartość oznacza ilość sekund, po upływie których zawiesina uległaby rozwarstwieniu, gdyby rozwarstwienie zachodziło równomiernie w całym układzie dyspersyjnym,

- równanie sedymentacji akustycznej

$$\Delta \varphi_{\mathbf{w},\mathbf{t}} = \Delta \varphi_{\mathbf{w},\mathbf{r}} + \mathbf{t} \cdot \frac{\mathbf{d}(\Delta \varphi_{\mathbf{w},\mathbf{t}})}{\mathbf{dt}}, \qquad (\mathbf{v}.5)$$

gdzie:

 $\Delta \varphi_{w,t}$  - zmiana koncentracji objętościowej w węźle drgań,

Δφ w,r - zmiana koncentracji wniesiona przez frakcje cząstek o promieniu większym od pewnej granicznej wartości, które całkowicie opuściły obszar węzła drgań,

t - czas trwania sedymentacji akustycznej.

Równanie to stanowi podstawę analizy sedymentacji akustycznej. W oparciu o to równanie wyznaczono wzór na krzywą rozdziału cząstek według ich promieni:

$$\frac{d(\Delta \varphi_{\mathbf{w},\mathbf{r}})}{d\mathbf{r}} = \frac{2t^2}{\mathbf{r}} \cdot \frac{d^2(\Delta \varphi_{\mathbf{w},\mathbf{t}})}{dt^2}$$
(v.6)

W celu eksperymentalnego wyznaczania wielkości S i  $\Delta \varphi$  opracowano elektryczne metody pomiaru, dla których wielkości te wyrażają się następującymi związkami:

$$S_{A,W} = \frac{t(\Delta \varepsilon_{maks} - \Delta \varepsilon_t)}{\Delta \varepsilon_t} = \frac{t(U^{-1} - U^{-1}_t)}{(U^{-1}_t - U^{-1}_t)}$$
(V.7)

gdzie:

 $\Delta \varepsilon_{\infty}$ ,  $\Delta \varepsilon_{\pm}$  - zmiana przenikalności elektrycznej w chwili  $t = \infty$  i t  $\approx$ =  $t_{\infty}/2$ ,

 $U_t$ ,  $U_{\infty}$ ,  $U_t$  - oznaczają odpowiednio napięcia wyjścia układu pomiarowego w chwilach  $t_0 = 0$ ,  $t = \infty$ ,  $t = t\infty/2$ ,

zaś dla  $\Delta \varphi$  mamy związek:

$$\Delta \varphi_{w,t} = \Delta (r_t^2), \qquad (v.8)$$

gdzie:

 $\Delta(f_1^2)$  - oznacza zmianę częstotliwości układu elektronicznego wyznaczającego impedancję mechaniczną ośrodka badanego.

Obie metody pomiarowe jako elektryczne są szybkie. Miernictwo w tych metodach sprowadza się – jak widać – do pomiaru przenikalności elektrycznej i impedancji mechanicznej układu dyspersyjnego umieszczonego w polu stojącej fali ultradźwiękowej.

Wyniki powyższe zweryfikowano doświadczalnie przez porównanie z czasochłonnymi metodami tradycyjnymi. Jako przykład praktycznych zastosowań zespolonej metody elektrycznej i akustycznej, przeprowadzono dodatkowo badania wpływu grzania pojemnościowego na stabilność zawiesin organicznych.

Z uzyskanych wyników badań stopnia dyspersji zespoloną metodą elektryczną i akustyczną można stwierdzić, że grzanie pojemnościowe może prowadzić do polepszenia stopnia stabilności zawiesin organicznych.

1.77

### LITERATURA

- Yermolenko J.: Sedimentation, Thixotropy and Laminar Coagulation: Separate forms of bulk phas und surface coagulation, Disc.Faraday Soc. 18 . i+5, 1954.
- [2] Koelmans H., Overbeck I.: Stability and Electrophoretic Deposition of Suspensions in non-aqueous Media, Disc.Faraday Soc. 18, s. 52, 1954.
- Fischer E.W.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspension in makromolekularen Lösungen, Kolloidzeitschrift, 160, s. 120, 1958.
- [4] Rechmann H.: Über den Einfluss von Teilchengrösse und Teilchenladung auf Wechselwirkungen zwischen Pigmenten und anderen Substanzen, dargestellt am Beispiel des Titandioxyds, Farbe u. Lack, s. 861, 1964.
- [5] Horkay F., Szanto F., Franknoy-Koros V., Udvarhalyi K.: Stabilität, elektrische und rheologische Eigenschaften von Pigmentsuspensionen, Farbe u. Lack 71, s. 882, 1965.
- [6] Wolf K.L.: Physik und Chemie der Grenzflächen, Berlin 1957.
- [7] Stuart H.A.: Der Physik der Hochpolymeren, V-I, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.
- [8] Ermilov P.J., Zachriov G.C.: Stabilnost pigmentny dispersy, Lakokras. Mat. 6, s. 73, 1970.
- [9] Ridet M.: Le mouillage des pigments, Peintures Pigment Vernis 40, s. 670, 1964.
- [10] Horkay F., Szynto F.: Pigmentsuspensionen. Farbe u. Lack 71, s. 1001, 1965.
- Brownliv P.R., Brown L.: Some Factors Related to Pigment Dispersion, J. Paint, Technol. 38, s. 113, 1966.
- [12] Doogrest: Reproducibility in the proces of pigment dispersion, Chim. Peint. 34, s. 463, 1971.
- [13] Hong R.: Über die Dispergierung von Pigmenten in Bindemitteln, Farbe u. Lack, 12, s. 679, 1960.
- [14] Hong R.: Pigmenten und Bindemitteln, Farbe u. Lack 70, s. 953, 1964.
- [15] Pond K.: The influence of nonaquers media on dispersions J.Oil.Col. Chem.Assoc. 55, s. 174, 1971.
- [16] Mileti O.J.: Absetzgeschwindigkeit von Pigmenten, J.Paint.Technol. 42, s. 55, 1970.
- [17] Buechler P.R., Brown L. ...: Welting us an aid to pigment dispersion, J.paint.Technol. 45, s. 60, 1973.
- [18] Butytiewa N.S.: Dispergirowanije gielja kriomniekisłoty w kisłych sriedach, Kołłod. Ż. 21, s. 388, 1958.
- [19] Heertges P., Witviet C.: Welting of pigments, Silic. Ind. 36, s. 5, 1971.
- [20] Cupeer M.A.: Dielektriceskij sposob opredelenija skorosti osedanija pigmentov i napolnitelej w lakokrasoonyoh sistemach pri centrifugirowanii. Lakokras. Mat. 5, 47, 1970.
- [21] Ridet M.: Le mouillage des Pigments, Peint. Pig. Vernis. 40, s. 744, 1964.

- [22] Golden M.J.: Microskops method for obserwing pigment dispersions, J.Peint.Technol. 45, s. 54, 1973.
- [23] Norma Branżowa: Wyroby Przemysłu Chemicznego. Emalie Pololak. BN-68/ 6115-24.
- 24 Norma Polska Pigmenty. Badanie rozdrobnienia. PN-70/C-04424.
- [25] Appel K.: Physical basis of pigment dispersion, Ind. dekka. Vernice, 25, s. 14, 1971.
- [26] Voet A., Surian L.: Dielectric Characteristics of Pigment Dispersions, J. Colloid, Sci., 7, s. 1, 1952.
- [27] Voel A.: Dielectrics and Rheology of Non-Aqueous Dispersions. J.Phys. Colloid.Chem. 51, s. 1037, 1947.
- [28] Horkay F., Franknoy-Koros V., Udvarhalyi K.: Elektrische und rheologische Eigenschaften von Pigmentensuspensionen, Farbe u. Lack, 73, s. 30, 1967.
- [29] Horkay F.: Elektrische Eigenschaften von Pigmentensuspensionen, Farbe u. Lack, 73, s. 95, 1967.
- [30] Newton D.S.: Pigment Volume Concentration, J.Oil And Colour Chemists' stsoc, 45, s. 180, 1962.
- [31] Oohme F.: Kontroll und Steuermethoden der chemischen Verfahrenstechnik auf der Grundlage dielektrischer Messungen, Chem. Technol. 7, s. 704, Berlin, 1955.
- [32] Oesterke K.M.: Visco-Stabilität und Dielektrographis, I. Farbe u. Lack, s. 132, 1960.
- [33] Oesterke K.M.: Visco-Stabilität und Dielektrographis, II, Farbe u. Lack, s. 195, 1960.
- [34] Müller F.M.: Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Physik. Z. 34, s. 689, 1933.
- [35] Müller F.M.: Das Dipolmoment und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Physik. Z. 35, s. 364, 1934.
- [36] Müller F.M.: Elektrische Eigenschaften von Dispersionen, Physik Z. 38, s. 283, 1937.
- [37] Szyma S.: Prędkość rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w niektórych układach dyspersyjnych, Dysertacja, Gliwice 1967.
- [38] Szyma S.: Akusticjeskije swojstwa emulsii postojannoj koncientracii i rozlicznoj stiepieni dispersii, Primienienieje Ultraakustiki k Issliedowanju Wieszcziestwa, 21, s. 106, Moskwa 1965.
- [39] Szyma S.: Propagacja fal akustycznych w niektórych układach dyspersyjnych, Zesz.nauk. Pol. Śl. mat.-fiz., 17, s. 175, 1972.
- [40] Szyma S.: Niektóre właściwości mieszanin emulsji z roztworami związków wielkocząstoczkowych, Zesz.nauk. Pol.Śl. mat.-fiz. 15, s. 575, 1970.
- [41] Szyma S.: Analiza możliwych dokładności wyznaczania niektórych charakterystycznych parametrów fizykochemicznych układów dyspersyjnych metodą akustyczną, Zesz.nauk. Pol.Śl. mat.-fiz. 17, s. 195, 1972.
- [42] Szyma S.: Über eine Akvstische Methode in der Lack- und Farbenindustrie, Proceesings of 7-th International Congress on Acoustics, V4, s. 121. Budapest 1971.
- [43] Szyma S.: Akustyczna meroda wyznaczania składu dyspersyjnego zawiesin organicznych, Archiwum Akustyki, 3, s. 263, 1977.
- [44] Szyma S.: Akustyczna metoda wyznaczania charakterystyk składu dyspersyjnego roztworów związków wielkocząsteczkowych. Prace XXII Otwartego Seminarium z Akustyki, 585 Wrocław, 1975.

- [45] Szyma S.: Untersuchungen über den Einfluss eines Ultraschallfeldes auf die Stabilität der Eigenschaften Pigmentierter organischer Suspenzionen, Vyuzitie Ultrazvuku v Chemickom Priemysle, Dom Techniky SVTS, 77, Bratislava 1977.
- [46] Szyma S.: Über eine Akustisch-elektrische Untersuchungsmethode der Stabilitat der Eigenschaften organischer Suspenzen, Vyuzitie Ultrazvuku v Chemickom Priemysle, Dom Techniky SVTS, 86, Bratislava 1977,
- [47] Szyma S.: An acoustic method of determining the dispersive composition of suspensions, Proceedings of IX-th International Congress on Acoustics, 84, Madrid 1977.
- [48] Kuczera F., Szyma S.: Opracowanie ciągłej metody wyznaczania właściwości fizykochemicznych żywic lakierniczych w czasie trwania syntezy. Prace Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej, Gliwice 1971.
- [49] Kuczera F., Szyma S.: Badania i opracowanie metod homogenizacji i stabilizacji emalii samochodowych, celem poprawienia ich niektórych własności fizykochemicznych. Prace Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej, Gliwice 1973.
- [50] Brandt O., Freund H.: Zur Sichtbarmachung stehender Schall- und Ultraschallwellen in Gasen. Zst.f. Phys. 95, s. 415, 1935.
- [51] Ardenne M.: Staubfiguren stehender Ultraschallwellen in Flussigkeiten. Funktechn.Monatshefte, s. 248, 1938.
- [52] Asbach H.R., Bachem Ch., Hiedemann L.: Zur Sichtbarmachung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten. Z.Phys. 87, s. 738, 1934; 88, s. 395, 1935.
- [53] Brandt O., Freund H.: Einige Versuche in kundtschen Rohren mit Schall-Wellen hoher Frequenz. Zst.f. Phys. 92, s. 385, 1934.
- [54] King L.V.: On the Acoustic Radiation Pressure on Spheres. Proc.R.Soc. Sec. A, 147, s. 212, 1934.
- [55] Andersson 0.: Floculation of Sedimentation. Svensk.Paperstidn. 59, s. 540, 1956.
- [56] Smoluchowski M.: Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Losungen. Z.Physik.Chem. 129, 1917.
- [57] Andersson 0.: Forced sedimentation within particle pairs. Svensk.Paperstidn. 60, s. 153, 1957.
- [58] Basset A.B.: Hydrodynamics, Cambridge, s. 260, 1948.
- [59] Landau L., Lifszic I.F.: Elektrodynamika ośrodków ciągłych, PWN, War szawa 1960.
- [60] Oehme F.: Dielektrische Messmethoden, s. 70, 1958.
- [61] Figurowski N.A.: Siedimientomietriczieskij analiz, Moskwa, 1948.
- [62] Gross B.: Mathematical Structure of the Theories of Viscoelaticity, Paris 1953.
- [63] Roth W., Ritch S.R.: A New Method for Continuous Viscosity Measurement: General Theory of the Ultra-Viscoson: J.appl.Phys. 24, s. 940, 1953.
- [64] Mason W.P., Murray Hill N.J.: Measurement of the Viscosity and Shear Elastisity of Liquids by Means of a Torsionally Vibrating Cristal. Trans.Am.Soc.Mech.Eng. s. 535, 1947.
- [65] Szyma S.: Czujnik do pomiaru lepkości ośrodków ciekłych. Patent PRL nr 55369, kl. 42 1, 7/02, 1968.
- [66] Kemblowski Z.: Reometria plynów nienewtonowskich. PWN, Warszawa 1973.
- [67] Mac B.: Wibracyjny wiskozymetr ultradźwiękowy. Opravowanie INSS, Łódź 1972.
- [68] Szyma S.: Rezonator drgań do pomiaru lepkości cieczy, Patent PRL nr 72828, kl. 42 s. 1/04, 1975.

- [69] Szyma S.: Nowy typ wiskozymetru ultradźwiękowego. Materiały V Krajowej Konferencji Metrologii i Budowy Aparatury Pomiarowej. T. V, s. 114, Poznań 1972.
- [70] Redwood M.: Mechanical Wavequdes, London 1960.
- [71] Wehr J.: Pomiary prędkości i tłumienia fal ultradźwiękowych.IPPT PAN Warszawa 1972.
- [72] Lion K.B. Przyrządy do badań naukowych elektryczne przetworniki wejściowe. WNT, Warszawa 1962.
- [73] Oppelt W.: Poradnik Techniki Regulacji. PWT, Warszawa 1958.
- [74] Pląsowski A.: Eksperymentalne wyznaczenie właściwości dynamicznych obiektów regulacji. WNT, Warszawa 1965.
- [75] Valkenburg M.F.: Analiza układów elektrycznych. PWN, Warszawa 1961.
- [76] Kułakow M.W., Szcziepkin S.I.: Awtomaticieskije kontrolno-izmieritielnyje probory dlja chimicieskich proiswodstw. GI-TUML, Moskwa 1961.
- [77] Riezakow J.A.: Projektirowanije sistiem awtomaticzieskogo riegulirowanija, GI-TIŻL, Moskwa 1963.
- [78] Krasowski A.A., Pośpielow G.S.: Podstawy automatyki i oybernetyki technicznej. WNT, Warszawa 1965.
- [79] Szyma S.: Dynamiczna charakterystyka układów do wyznaczania stopnia stabilności i składu dyspersyjnego metodą elektryczno-akustyczną. Prace Zimowej Szkoły Akustyki Molekularnej, Akustyki Kwantowej i Sonochemii, Szczyrk 1977.
- [80] Kalendarz Chemiozny, cz. 1, PWN, Warszawa 1954.
- [81] Hong R.: Einige Aspekte der Teilchengrossenbestimmung von Pigmenten durch Sedimentation in Zentrifugalfeld. Deutsch. Farben Ztg. 2, s.59, 1971.
- [82] Kuczera F., Szyma S.: Opracowanie metody grzania pojemnościowego żywie lakierniczych w czasie trwania syntezy. Prace Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej, Gliwice 1973.
- [83] Kuczera F., Szyma S.: Badania nad wpływem działania pola akustycznego o wybranej oharakterystyce na stymulację niektórych procesów ohemioznych, towarzyszących wytwarzaniu żywic polikondensacyjnych oraz zmiany molekularnej struktury żywic. Prace Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej, Gliwice 1972.
- [84] Szyma S.: Generator zębaty poprzecznych fal ultradźwiękowych. Patent PRL, 63172, kl. 42, s. 1/10, 1971.
- [85] Szyma S.: Mechaniczny generator dźwięku. Patent PRL, kl. 42 s. 20830, 1971.

78

# BADANIE STABILNOŚCI I SKŁADU UKŁADÓW DYSPERSYJNYCH ZESPOLONĄ METODĄ ELEKTRYCZNĄ I AKUSTYCZNĄ

Streszczenie

W pracy poddano układy dyspersyjne kompleksowej analizie. Pokazano, że: 1<sup>0</sup> czas trwania procesu koagulacji i sedymentacji cząstek fazy z yspergo-

- wanej zawiesin organicznych można znacznie przyspieszyć przy pomocy pola ultradźwiękowego,
- 2<sup>°</sup> chwilowy skład dyspersyjny i stabilność układu dyspersyjnego można zmierzyć zespoloną metodą elektryczną i akustyczną.

W oparciu o przyjęty model układu dyspersyjnego wyprowadzono związki, opisujące proces koagulacji, rozkład koncentracji i zmianę przenikalności elektrycznej układu dyspersyjnego w czasie sedymentacji w polu stojącej fali ultradźwiękowej.

W szczególności podano nowy sposób podejścia do liczbowego określenia stopnia stabilności i sedymentacji akustycznej.

Otrzymane związki stanowią podstawę proponowanych zespolonych metod elektrycznych i akustycznych wyznaczania stopnia stabilności i składu dyspersyjnego. Miernictwo w tych metodach sprowadza się do pomiaru przenikalności elektrycznej i impedancji mechanicznej układów dyspersyjnych, umieszczonych w polu stojącej fali ultradźwiękowej. Metody te zostały sprawdzone przez porównanie z czasochłonnymi metodami tradycyjnymi. Ze względu na szybki sposób pomiaru, metody te mogą być zastosowane podczas kontroli przebiegów technologicznych. ИССЛЕДОВАНИЯ УСТОНЧИВОСТИ И СОСТАВА ДИСПЕРСИОННЫХ СИСТЕМ КОМПЛЕКСНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### Резюме

В работе был проведён комплексный анализ дисперсионных систем. Показано, что:

- <sup>10</sup> продолжительность процесса коагуляции и седиментации частиц диспергировакной фазы органических взвесей можно значительно ускорить при помощи ультразвукового поля;
- 2<sup>0</sup> временный дисперсионный состав и устойчивость можно измерить комплексным электрическим и акустическим методом.

На основе приятной модели дисперсионной системы были вынедены соотногения, описывающие процесс коагуляции,расклада концентрации и изменения диэлектрической проницаемости дисперсионной системы во время седиментации в поле ультразвуковой стоячей волны.

В особенности был представлен новый способ подхода к квантитативному определению степени устойчивости и акустической седиментации.

Полученные ссединения это основа предлагаемых комплексных электрических и акустических методов определения степени устойчивости и дисперсионного состава. Мерительность в этих методах сводится к измерению диэлектрической проницаемости и полному механическому сопротивлению дисперсионных систем, расположенных в поле ультразвуковой стоячей волны. Эти методы были проведены путём сравнения с традиционными методами требующими больших затрат времени. Благодаря быстроте способам измерения, эти методы можно применять во время контролирования технологического хода.

# RESEARCHES CONCERNING THE STABILITY AND DISTRIBUTION OF DISPERSIVE SYSTEMS BY MEANS OF THE ELECTRICAL AND ACOUSTIC METHODS

### Summary

The paper discusses the complex analysis of dispersive systems. It has been shown up that:

- 1<sup>0</sup> the duration of the coagulation and sedimentation of the particles in the dispersive phase of organic suspensions may be considerable accelerated by means of an ultrasonic field, and
- 2<sup>0</sup> that the instantoneous dispersive composition ant its stability may be measured making use of the complex electrical and acoustic methods.

Basing on an assumed model of dispersive distribution the relations have been deduced which describe the coagulation process, the decomposition (distribution) of concentration as well as the changes in the dielectric permeability a dispersive system during sedimentation in the field of a stationary ultrasonic wave. In particular a new way has been suggested of determining quantitatively the degree of stability and acoustic sedimentation.

The obtained relations provide the basis for the proposed complex electrical and acoustic method of determining the degree of stability and the dispersive distribution. Measurements comprise in these methods the determination of the dielectric permeability and mechanical impedance of the dispersive systems placed in the field of a stationary ultrasonic wave. These methods have been proved by comparing with the time-consuming traditional methods. On account of possibility of taking rapid measurements, these methods may be applied for controlling technological processes.

GLOWNA BIBLIOTEKA Politechniki Sląskiej

....

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻ-NA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

Gliwice — Księgarnia Techniczna, ul. M. Strzody 14b;
Gliwice — Punkt sprzedaży Studenckiej Spółdzielni Pracy, ul. Wrocławska 4/6;
Katowice — Księgarnia nr 004, ul. Warszawska 11;
Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33;
Bytom — Księgarnia nr 048, pl. Kościuszki 4;
Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22;
Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBOWiD-u 2;
Rybnik — Księgarnia nr 126, Rynek 1;
Sosnewiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7;
Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288;
Zawiercie — Księgarnia nr 250, ul. 3 Maja 11;
Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw PAN, Pałac Kultury i Nukt

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnic Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.