лозно-бумажной и гидролизной промышленности. - М.: Лесн. пром-сть, 1987. - 200 с. [4]. Обоснование оценочных показателей для санитарного контроля сброса сточных вод / Г.Н. Красовская, Л.В. Воробьева, Г.В. Селюжицкий, Н.А. Егорова // Бум. пром-сть. - 1990. - № 6.- С.23 - 24. [5]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов/ Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1989. - 360 с. [6]. Прокшин Г.Ф. Развитие целлюлозно-бумажной промышленности Архангельской области // Бум. пром-сть, 1989. - № 10. - С. 7 - 8. [7]. Экологические проблемы региона и основные направления рационального природопользования, расширенного воспроизводства природных ресурсов: Тез. докл. науч.-практ. конф. - Архангельск, 1991. - 232 с.

Поступила 14 июля 1995 г.

УДК 676.16.017

А.Я. АГЕЕВ

Уральская государственная лесотехническая академия

О ВТОРОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РЕОЛОГИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ О.А. ТЕРЕНТЬЕВА ДЛЯ ВОЛОКНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ

На основе физических представлений в качестве модели развития напряжений в сетчатой структуре принимается модель, описываемая нелинейным дифференциальным уравнением. С учетом физических процессов, протекающих при сдвиге, решено нелинейное дифференциальное уравнение; получена зависимость, включающая в себя внутренние параметры структуры, скорость (время) тиксотропного восстановления структуры, энергию активации вязкого течения.

Based on physical assumptions the model described by a nonlinear differential equation is taken as a model for developing stresses in reticular structure. With regard to the physical processes taking place in shear, a nonlinear differential equation is solved; a function involving the internal parameters, of the structure, the time of thixotropic reduction of the structure, the activation energy of viscous flow is obtained.

Полученное О.А. Терентьевым реологическое уравнение волокнистой суспензии включает три составляющих, имеющих различную природу [2]:

$$\tau = A_1 e^{-\alpha_1 \dot{\gamma}} + A_2 e^{-\alpha_2 \dot{\gamma}} + \mu \dot{\gamma}, \tag{1}$$

где A_1 и A_2 – соответственно напряжения первоначального трения и характеризующие внутреннюю прочность сетчатой структуры из волокон (в момент трогания);

α_1 и α_2 – небольшие отрезки времени;

$\dot{\gamma}$ – градиент скорости;

μ – коэффициент вязкости.

Первая составляющая характеризует динамику изменения напряжения трения внешней поверхности стержня об окружающую среду; вторая – изменение напряжений, связанных с прочностью сетчатой структуры волокнистой суспензии; третья – развитие напряжений в волокнистой суспензии в зависимости от вязкостных свойств.

В отличие от напряжения трения внешней поверхности стержня об окружающую среду, для которого постулируется пропорциональность темпа изменения напряжения его значению, изменение напряжения сетчатой структуры стержня из волокон следует описывать более сложными зависимостями, поскольку на динамику изменения напряжений в стержне влияют большое число факторов, являющихся сложными функциями.

Примем в качестве модели, описывающей развитие напряжений в сетчатой структуре волокон, нелинейное дифференциальное уравнение

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = f(\tau). \tag{2}$$

Нелинейную функцию $f(\tau)$ по общепринятой методике можно аппроксимировать в виде степенного многочлена

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = a_1\tau + a_2\tau^2 + a_3\tau^3 + \ldots + a_n\tau^n. \tag{3}$$

В общем случае коэффициенты $a_1, a_2, \ldots, a_n$ – функции градиента сдвига.

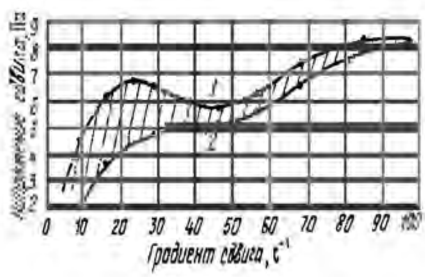
Сохраним в правой части уравнения (3) два первых члена, задавшись целью получить удовлетворительное приближение. Тогда реологическую модель состояния волокнистой суспензии можно представить как

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = a_1(\dot{\gamma})\tau + a_2(\dot{\gamma})\tau^2. \tag{4}$$

Проанализируем возможность получения этого уравнения исходя из физических представлений рассматриваемого процесса.

Переход от структурированного потока в начале отсчета до диспергированного осуществляется непрерывно и плавно. Ход процесса от неразрушенной к полностью разрушенной структуре отражает результаты одновременного и совместного воздействия ряда факторов, которые либо ускоряют, либо замедляют процесс разрушения. Ряд факторов препятствует структурным изменениям. К ним относятся скорость тиксотропного восстановления структуры, энергия активации вязкого течения неразрушенной структуры, время релаксации, зависящее от размера волокон и концентрации массы и др. Интенсивность воздействия этих факторов на процесс, препятствующий разрушению структуры, различна при различных скоростях сдвига. Так, при очень низких скоростях сдвига скорость тиксотропного восстановления структуры превышает скорость разрушения коагуляционных контактов, поэтому движение волокнистой суспензии происходит в условиях неразрушенной структуры.

Известно, что для систем, отличающихся зависимостью реологических свойств от времени, характерны явления тиксотропии. Тиксотропия – специфическое свойство коагуляционных структур. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между волокнами, а ее тиксотропное восстановление – в возобновлении этих контактов, благодаря подвижности среды и броуновскому движению волокон и частиц наполнителя и связующего.



Реологическая характеристика суспензии сульфатной беленой целлюлозы (концентрация массы 1,5 % ; степень помола 21 °ШР), полученная при увеличении (*1*) и уменьшении (*2*) градиента сдвига

На рисунке представлены кривые течения целлюлозной суспензии. Кривая *1*, отражающая равновесную зависимость, получена при увеличении градиента сдвига, кривая *2* – при его снижении, когда еще не успело установится равновесие между прочностью структуры и напряжением сдвига. Расстояние между двумя кривыми по оси градиента сдвига или площадь петли характеризуют степень тиксотропности.

Как видно из рисунка, с увеличением градиента сдвига скорость коагуляционного разрушения структуры начинает преобладать над скоростью тиксотропного восстановления. При достаточно больших значениях градиента сдвига возникает новое динамическое равновесие, при котором структура сети волокон полностью разрушена. Она не успевает тиксотропно восстанавливаться. Разность энергии активации неразрушенной и предельно разрушенной структур достигает максимальной величины. Член реологического уравнения, характеризующий влияние напряжений внутренней прочности стержня, стремится к нулю. При достижении определенных значений градиента сдвига волокнистая суспензия будет двигаться аналогично ньютоновской жидкости, ее внутренние напряжения будут характеризоваться только вязкостным трением.

Выражение (4), которое является уравнением Бернулли, проинтегрируем, введя новую зависимую переменную $z = \dfrac{1}{\tau}$:

$$\frac{dz}{d\dot\gamma} = -a_1(\dot\gamma)\,z - a_2(\dot\gamma)\,. \tag{5}$$

Найдем решение уравнения (5) в виде произведения двух функций

$$z(\dot\gamma) = z_1(\dot\gamma)z_2(\dot\gamma)\,. \tag{6}$$

Продифференцировав обе части (6), получим

$$\frac{dz}{d\dot\gamma} = \frac{dz_1}{d\dot\gamma\, z_2} + \frac{z_1 dz_2}{d\dot\gamma}\,. \tag{7}$$

Подставим (6) и (7) в (5):

$$\frac{dz_1}{d\dot\gamma\, z_2} + \frac{z_1 dz_2}{d\dot\gamma} = a_1(\dot\gamma)z_1 z_2 - a_2(\dot\gamma)$$

или

$$z_1\left[\frac{dz_2}{d\dot\gamma} + a_1(\dot\gamma)z_2\right] + \frac{z_2 dz_1}{dz} = -a_2(\dot\gamma)\,.$$

Выберем функцию $z_2(\dot\gamma)$ такой, чтобы

$$\frac{dz_2}{d\dot\gamma} + a_1(\dot\gamma)z_2 = 0\,,$$

тогда

$$\frac{dz_2}{z_2} = -\,a_1(\dot\gamma)\,d\dot\gamma\,.$$

Проинтегрировав, будем иметь

$$z_2(\dot\gamma) = c_1\,\mathrm{e}^{-\int a_1(\dot\gamma)d\dot\gamma}\,. \tag{8}$$

Не пренебрегая общностью, можно принять произвольную постоянную интегрирования $c_1 = 1$, тогда

$$z_2(\dot\gamma)\frac{dz}{d\dot\gamma} = -\,a_2(\dot\gamma)$$

или

$$\frac{dz}{d\dot\gamma} = -\,\frac{d_2(\dot\gamma)}{z_2(\dot\gamma)}\,.$$

Отсюда

$$z_1(\dot\gamma) = -\int\frac{a_2(\dot\gamma)}{z_2(\dot\gamma)}d\dot\gamma + c_2\,. \tag{9}$$

Подставим (8) и (9) в (6):

$$z(\dot\gamma) = c\mathrm{e}^{-\int a_1(\dot\gamma)d\dot\gamma} - \mathrm{e}^{-\int a_1(\dot\gamma)d\dot\gamma}\int a_2(\dot\gamma)\mathrm{e}^{-\int a_1(\dot\gamma)d\dot\gamma}d\dot\gamma\,. \tag{10}$$

Таким образом, получена функциональная характеристика, описываемая дифференциальным уравнением (4), или уравнением

$$\tau(\dot{\gamma}) = \left[\ c e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} - e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} \int a_2(\dot{\gamma}) e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} d\dot{\gamma}\ \right]^{-1}. \quad (11)$$

Это уравнение представляет собой аналитическую зависимость развития напряжений, характеризующих внутреннюю прочность сетчатой структуры стрежня из волокон.

Полагая в (11), что $a_2(\dot{\gamma}) = 0$, $a_1(\dot{\gamma}) = a e^{-K/\dot{\gamma}}$, приходим к равенству

$$\tau = c e^{-a c^{-k/\dot{\gamma}}}. \quad (12)$$

Проанализируем полученное уравнение.

В соответствии с экспериментальными данными напряжение сдвига, возникающее в волокнистой суспензии, так же как и вязкость, является сложной функцией скорости сдвига. Известно, что волокнистые суспензии обладают тиксотропными свойствами. Скорость тиксотропного восстановления структуры – свойство конкретной волокнистой суспензии.

При увеличении скорости тиксотропного восстановления скорость разрушения структуры замедляется и при одном и том же градиенте сдвига напряжения, характеризующие прочность структуры стержня, возрастают. При снижении скорости тиксотропного восстановления ускоряется процесс разрушения коагуляционных контактов и структурированное течение волокнистой суспензии переходит в диспергированное при меньших градиентах сдвига.

Таким образом, уравнение (12) можно интерпретировать следующим образом:

$$\tau_{\text{пр}} = A_2 e^{-a c^{-b/\dot{\gamma}}}, \quad (13)$$

где A_2 – прочность сети волокон суспензии в момент трогания;

a – постоянная, пропорциональная разности энергий активации течения с неразрушенной $U_{\max}$ и предельно разрушенной $U_{\min}$ структурой (для волокнистой суспензии, в которой при течении происходят структурные преобразования, постоянная a отлична от 0; если течение происходит без разрушения структуры стержня, энергия активации не изменяется и $a = 0$),

$$a = \frac{1}{KT}(U_{\max} - U_{\min});$$

b – скорость тиксотропного восстановления структуры стержня.

Если время тиксотропного восстановления велико, то в условиях кратковременных наблюдений (небольшие отрезки времени) относительное падение внутреннего напряжения в стержне будет пропорционально градиенту скорости сдвига:

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = -\alpha_2 \Delta\dot{\gamma} \quad \text{или} \quad \frac{d\tau}{\tau} = -\alpha_2 d\gamma. \quad (14)$$

Проинтегрируем обе части уравнения

$$\ln\tau = -\alpha_2\dot{\gamma} + c_1. \tag{15}$$

Постоянную интегрирования c_1 найдем из условия

$$\tau_0 = A_1 + A_2.$$

Если $\gamma = 0$, то $\tau = A_2$.Тогда из уравнения (15) получим $c_1 = \ln A_2$.

Подставив значение c_1 в уравнение (15) и проведя преобразования, будем иметь аналитическое выражение для напряжения сетчатой структуры волокон в стержне:

$$\tau_{пр} = A_2 e^{-\alpha_2\dot{\gamma}}. \tag{16}$$

Уравнение (16) показывает экспоненциальную зависимость напряжения в стержне от скорости сдвига, что согласуется с описанным выше физическим процессом. Это уравнение было получено впервые О.А. Терентьевым для волокнистых суспензий с низкими концентрациями, для которых в условиях кратковременных наблюдений время тиксотропного восстановления велико ($t \to \infty$). Оно является частным случаем более общей зависимости (13).

Рассмотрим показатель степени при e в уравнении (16), характеризующий состояние волокнистой суспензии. При $\dot{\gamma} \to 0$ время существования стержня стремится к бесконечности, т. е. в отсутствие градиента сдвига волокнистая суспензия характеризуется практически неразрушенной структурой. При увеличении γ время существования стержня уменьшается, и при $\dot{\gamma} \to \infty$ стержень разрушается практически мгновенно. Исходя из кинетических представлений разрушение стержня можно объяснить снижением энергии активации вязкого течения. Для того, чтобы частица начала перемещаться относительно других, она должна обладать избытком энергии, которая называется энергией активации и превосходит потенциальный барьер, препятствующий перемещению этой частицы. Для неразрушенной структуры энергия активации максимальна, для предельно разрушенной – минимальна. Число волокон (частиц), способных к вязкому течению, пропорционально активационному множителю $e^{-E/KT}$.

Этот множитель является основным фактором скорости разрушения стержня. Отношение числа волокон, обладающих избыточной энергией, к числу волокон, не обладающих этой энергией, равно отношению активационных множителей $e^{-U_{max}/KT}$:

$$e^{-U_{min}/KT} = e^{-(U_{max}-U_{min})/KT}.$$

Обозначим разность энергий активации течения системы с неразрушенной U_{max} и предельно разрушенной U_{min} структурой:

$$a = \frac{1}{KT}(U_{max} - U_{min}). \tag{17}$$

Для систем, у которых структура изменяется, постоянная a отлична от 0. Если течение происходит без разрушения структуры, то энергия активации не изменяется и $a = 0$.

Таким образом, трудно определяемое время существования стержня α_2 при возрастающем градиенте сдвига $\alpha_2\dot{\gamma}$ можно интерпретировать как изменение энергии активации вязкого течения. Она легко определяется и позволяет объяснить с кинетической точки зрения происходящие в волокнистой суспензии процессы структурообразования и разрушения.

Энергия активации вязкого течения зависит от сил взаимодействия и размеров кинетических единиц (волокон). В тиксотропных системах, какими являются волокнистые суспензии, связи между волокнами сравнительно легко разрушаются под действием внешних сил, но легко и восстанавливаются, если внешние силы исчезают. Восстановление связей происходит постепенно и полностью завершается при времени тиксотропного восстановления $t \to \infty$. Следовательно, и энергия активации зависит от t, стремясь при $t \to \infty$ к U_{max}. Закон изменения энергии активации с увеличением t может быть найден, если в уравнение тиксотропного восстановления

$$\frac{dU}{dt} = \lambda(t) \qquad (18)$$

ввести конкретный вид функции $\lambda(t)$, которая является положительной и убывающей. Этому условию удовлетворяет широкий класс функций, однако, в соответствии с работами Г.М. Бартенева [1], сделаем простое предположение, что $\frac{d\lambda}{dt} = -k\lambda$. Откуда следует, что

$$\lambda(t) = \lambda_0 e^{-kt},$$

где k – постоянная, характеризующая скорость тиксотропного восстановления структуры.

Интегрируя уравнение (18) в пределах U_{max} до U_{min} при изменении времени от 0 до t, получаем

$$U = U_{min} + (U_{max} - U_{min})(1 - e^{kt}). \qquad (19)$$

Предположим теперь, что к волокнистой суспензии приложено сдвигаемое напряжение и происходит перемещение слоев друг относительно друга. Все частицы слоя перемещаются в направлении потока при установившемся процессе течения примерно с одной и той же скоростью, зависящей от скорости деформации сдвига. При встрече одного волокна с другим (из соседнего слоя) может произойти их сцепление. Время, в течение которого они могут находиться в сцеплении, равно времени, за которое одно волокно перемещается относительно другого на расстояние Δs, что соответствует примерно двум размерам волокна. Это время, равное $t = \left(\frac{\Delta s}{\Delta h}\right)\left(\dot{\gamma}\right)^{-1}$, можно принять за продолжительность тиксотропного восстановления при данной скорости деформации сдвига $\dot{\gamma}$. Приняв толщину элементарного слоя Δh, как и Δs, примерно равным двум-трем размерам волокна ($x = 2 \div 3$), с некоторым допущением можно в уравнении (19) произвести замену $t = 1/\dot{\gamma}$ или $\dot{\gamma} = 1/t$.

Для волокнистых суспензий с низкой концентрацией вероятность встречи двух волокон значительно ниже, чем для суспензий с высокой концентрацией. Поэтому время тиксотропного восстановления даже при одинаковой скорости восстановления увеличивается на величину, необходимую для сближения волокон друг с другом до их соприкосновения. Поэтому для суспензий с низкой концентрацией время тиксотропного восстановления увеличивается.

Как было сказано выше, время тиксотропного восстановления определяется размерами волокон, т. е. чем больше времени, которое может использовать волокно для тиксотропного восстановления, тем выше скорость восстановления структуры. Для длинноволокнистой суспензии с коагуляционной структурой характерно увеличение «кажущейся концентрации». При вращении волокон эффективный объем, занимаемый каждым волокном в движущейся суспензии, превосходит истинный объем на величину r^2 (r – отношение осей волокна в продольной и поперечной плоскостях). Поэтому вероятность встречи для длинных волокон в суспензии с низкой концентрацией выше, чем для коротких. Время тиксотропного восстановления структуры уменьшается.

Подставив выражение (16) в уравнение (1), получим

$$\tau = A_1 e^{-\alpha_1 \gamma} + A_2 e^{-a e^{-b/\gamma}} + \tau_{\text{пр}} . \quad (20)$$

Для жидкостей, подобных ньютоновским, соблюдается закон зависимости напряжения сдвига от градиента скорости:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} .$$

Заменим третий член в уравнении (20) на это выражение:

$$\tau = A_1 e^{-\alpha_1 \dot{\gamma}} + A_2 e^{-a e^{-b/\gamma}} + \mu_{\text{т}} \dot{\gamma} , \quad \mathbf{(21)}$$

где $\mu_{\text{т}}$ – коэффициент динамической вязкости диспергирования суспензии.

Для коротковолокнистых суспензий с низкой концентрацией уравнение (21) принимает вид реологического уравнения О.А. Терентьева

$$\tau = A_1 e^{-\alpha_1 \dot{\gamma}} + A_2 e^{-\alpha_2 \gamma} + \mu_{\text{т}} \dot{\gamma} . \quad (22)$$

Полученное уравнение (22) определяет напряжение сдвига внутри волокнистой суспензии в зависимости от градиента скорости.

Таким образом, реологическое уравнение (1) О.А. Терентьева может быть представлено в виде (22), если тиксотропными свойствами пренебречь нельзя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Бартенев Г.М., Ермилова Н.В. К теории реологических свойств дисперсных систем // Физико-химическая механика дисперсных структур. - 1966. - Вып. 11. - С. 371-378. [2]. Терентьев О.А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве. - М.: Лесн. пром-сть, 1980. - 247 с.

Поступила 22 мая 1995 г.