

# Methode zur Bestimmung rheologischer Parameter an Frischbetonen während des Rüttelvorgangs

Rudolf Röck<sup>1</sup>, Christian Pichler<sup>1</sup>, Markus Astner<sup>2,3</sup>, Saskia Bernstein<sup>3</sup>, Roman Lackner<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Arbeitsbereich für Materialtechnologie, Universität Innsbruck, Technikerstraße 13, 6020 Innsbruck, Österreich

<sup>2</sup> Ruperti Beton GmbH, Griesen 46, 5771 Leogang, Österreich

<sup>3</sup> Betoserv GmbH, Sinning 1, D-83101 Rohrdorf, Deutschland

## Kurzfassung

In diesem Beitrag wird eine neuartige Prüfmethode zur Messung rheologischer Parameter von Frischbeton auf Basis eines Kugelviskosimeters vorgestellt. Dabei wird eine Stahlkugel mit konstanter Geschwindigkeit durch den Frischbeton gezogen und der dabei auftretende Stationärwert für die Widerstandskraft gemessen. Diese Messung wird bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten wiederholt und die gemessenen Widerstandskräfte, bzw. die daraus resultierende Schubspannung in Beziehung zu den jeweiligen Geschwindigkeiten bzw. Scherraten gesetzt. Im Unterschied zu den üblicherweise eingesetzten Rotationsviskosimetern ist bei dieser Messvorrichtung eine Messung auch während des Rüttelvorgangs möglich. Dabei zeigt sich, dass das rheologische Verhalten während des Rüttelvorgangs eine grundlegende Änderung erfährt. Verhält sich ruhender Beton in erster Näherung nach dem Bingham-Gesetz, so zeigt gerüttelter Beton scherverdünnendes Verhalten, das sich hinreichend gut auf Basis eines sog. Power-Law Fluidmodells beschreiben lässt. Bei sehr niedrigen Ziehgeschwindigkeiten machen sich im ungerüttelten Zustand Strukturbrucheffekte bemerkbar, deren Ursache noch nicht zufrieden stellend geklärt werden konnte. Die Schubspannungs-/Scherraten-Beziehung ist bei diesen niedrigen Geschwindigkeiten durch ein (lokales) Minimum gekennzeichnet, das mit keiner der gängigen konstitutiven Beziehungen beschrieben werden kann. Auf Basis von Datensätzen an gerüttelten/ungerüttelten Betonen wurde versucht, Materialparameter im Rahmen einer Beschreibung als Power-Law Fluid rückzurechnen.

## 1. Technische Fragestellung

Ein Nachteil der auf dem Markt befindlichen Rheometer besteht darin, dass die Messung rheologischer Parameter von Beton während des Rüttelvorgangs nicht möglich ist. Für die Sichtbetonqualität ist aber das Verhalten des Betons während des Rüttelvorgangs ausschlaggebend. So hat es wenig Sinn das ungerüttelte Material rheologisch zu charakterisieren (mit der Ausnahme selbstverdichtende Betone). Ziel der präsentierten Forschungsarbeit war die Entwicklung eines Messsystems, das die Bestimmung rheologischer Parameter während des Rüttelvorgangs erlaubt.

## 2. Messprinzip

Die Widerstandskraft  $\mathbf{F}_{\text{drag}}$ , die eine bewegte Kugel (Masse  $m$  [kg], Radius  $R$  [m], Dichte  $\rho_s$ , bei den durchgeführten Versuchen Stahl mit  $\rho_s=7874 \text{ kg/m}^3$ ) in einem Fluid (Dichte  $\rho$ ) erfährt, ist ein Beispiel für eine nicht-konservative Kraft.  $\mathbf{F}_{\text{drag}}$  wirkt in Gegenrichtung zum Geschwindigkeitsvektor  $\mathbf{v}$ , der die Bewegung der Kugel beschreibt [Lewin 1999].  $\mathbf{F}_{\text{drag}}$  kann in zwei Anteile aufgespalten werden, wobei der erste Term von der dynamischen Viskosität des Fluids  $\eta$  [Pa s] abhängt (Regime 1, starke Temperaturabhängigkeit) und der

zweite Term als "Druckterm" bezeichnet wird (Regime 2, wobei  $c_2 = f(\rho) \approx \rho$ ):

$$|\mathbf{F}_{\text{drag}}| = c_1 Rv + c_2 R^2 v^2. \quad (1)$$

Für die sog. "schleichende Strömung" (Stokes flow) ist ausschließlich das viskose Regime (Regime 1) maßgeblich mit  $c_1 = 6\pi\eta$ .

$$|\mathbf{F}_{\text{drag}}| = 6\pi\eta Rv \quad (2)$$

wird als Gesetz von Stokes [Batchelor 1967] bezeichnet und ist die Lösung der Navier-Stokes Gleichungen für kleine Reynoldszahlen<sup>1</sup>  $Re \ll 1$ . Stokes flow ist für  $v \ll v_{\text{crit}}$  gegeben<sup>2</sup> mit

$$v_{\text{crit}} = \frac{c_1}{c_2 R} = \frac{6\pi\eta}{\rho R}. \quad (4)$$

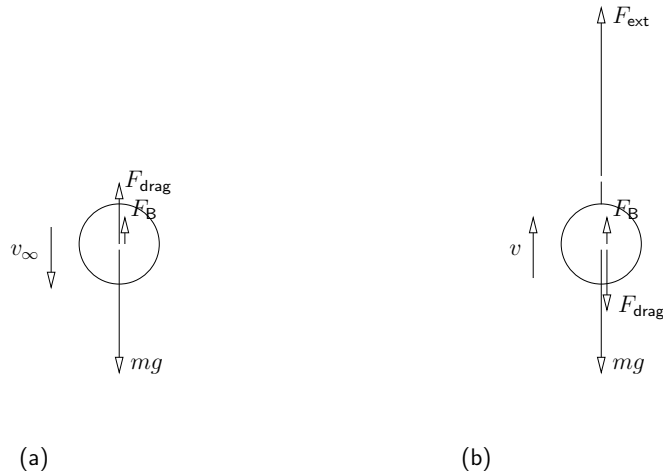


Figure 1. Kräfte im (a) klassischen Stokes Versuch, (b) Kugelviskosimeter

Der klassische Stokes Versuch – Kugelfallversuch in einem viskosen Fluid (siehe Abbildung 1(a)) – ist durch

1. Messung der konstanten Endgeschwindigkeit  $v_\infty$  (terminal velocity);
2. keine externe Kraft; Kräfte: Auftrieb  $F_B = \rho_s 4/3\pi R^3 g$ , Gewichtskraft  $mg = \rho_s 4/3\pi R^3 g$ , Widerstandskraft  $F_{\text{drag}} = 6\pi\eta Rv_\infty$
3. Rückrechnung der dynamischen Viskosität des Fluids aus dem Kräftegleichgewicht  

$$\eta = 2/9(\rho_s - \rho)R^2 g/v_\infty;$$

<sup>1</sup>Die Reynoldszahl  $Re$  [-], welche die Bewegung einer Kugel mit Geschwindigkeit  $v$  im Fluid charakterisiert, ist durch

$$Re = \frac{\rho(2R)v}{\eta} \quad (3)$$

gegeben.

<sup>2</sup>Andererseits ist für  $v \gg v_{\text{crit}}$  nur der zweite Term in Gleichung (1), der Druckterm, relevant.

gekennzeichnet. Im gegenständlichen Forschungsprojekt wurde dieser Versuch im Hinblick auf die Anwendung in Frischbeton adaptiert (siehe Abbildung 1(b)). In Frischbeton ist die optische Bestimmung der Fallgeschwindigkeit aufgrund der fehlenden Transparenz des Fluids nicht möglich. Ausserdem ergäben sich aufgrund der hohen dynamischen Viskosität nur sehr geringe Fallgeschwindigkeiten. Die Erweiterung des klassischen Versuches erfolgt durch

1. Einprägung einer konstanten Geschwindigkeit  $v$ ;
2. Monitoring der dafür notwendigen extern aufgebracht Kraft  $F_{\text{ext}}$ : [Nullung der Kraftmessung im Ausgangszustand mit  $v = 0 \rightarrow F_{\text{drag}} = 0$ :  $F_{\text{ext}} = mg - F_{\text{B}}$  wird auf Null gesetzt  $\rightarrow$  während des Versuchs wird  $F_{\text{drag}}$  direkt gemessen]
3. Rückrechnung der aktuellen (geschwindigkeitsabhängigen) dynamischen Viskosität des Fluids  $\eta = \eta(R, v)$ .

Im entwickelten Viskometer (Abbildung 2) wird eine Stahlkugel über ein Stahlseil mit konstanter Geschwindigkeit durch den Beton gezogen und die dabei auftretende Widerstandskraft gemessen. Die Messung wird mit sechs verschiedenen Geschwindigkeiten, 2, 5, 10, 20, 50 und 100 mm/s durchgeführt. Das Viskometer wird mit einem Linearmotor betrieben, der einen konstanten Vorschub mit verschiedenen Geschwindigkeiten erlaubt. Wegen der dargestellten Seilführung wird an der Kraftmessdose die doppelte Widerstandskraft gemessen. Als

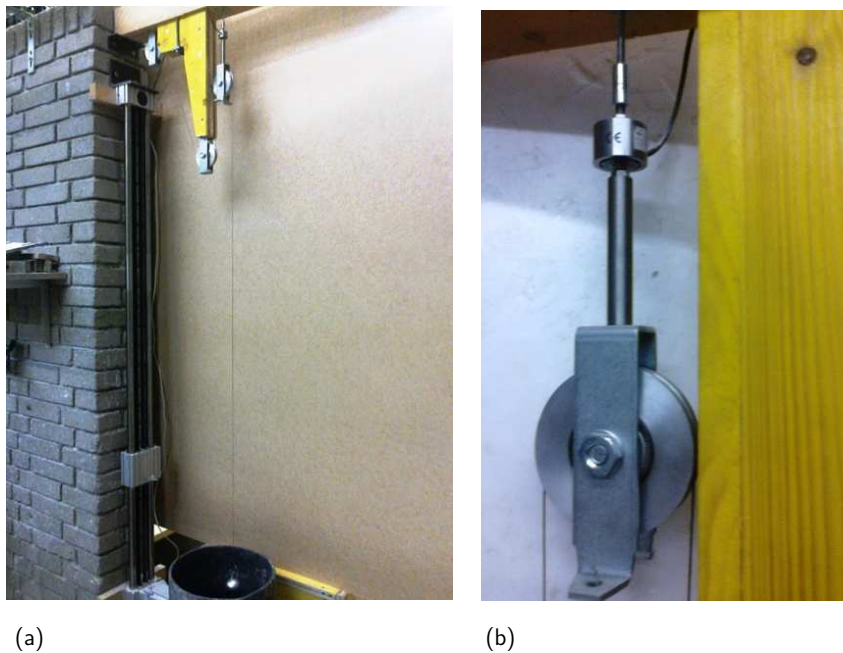


Figure 2. (a) Gesamtansicht der Messvorrichtung, (b) Widerstandsmessung mittels Kraftmessdose

Behälter für den Beton kann jede beliebige Schalung verwendet werden. Im gegenständlichen Fall kam ein Zylinder mit 30 cm Durchmesser und 60 cm Höhe zum Einsatz, der mit jeweils 30 Liter Beton gefüllt wurde. Für weiterführende Untersuchungen mit verschiedenen Rüttlerentfernungen und Rüttelintensitäten wurde eine 120 cm lange und 50 cm hohe Schalung mit unterschiedlicher Breite konstruiert (Abbildung 3(a)).



(a)



(b)

Figure 3. (a) Schaltung für Versuche mit verschiedenen Rüttlerentfernungen und Rüttelintensitäten und (b) Datenerfassung am PC

### 3. Konstitutive Modelle

Konstitutive Fluidmodelle stellen den Zusammenhang zwischen Scherrate und Scherspannung über Materialparameter, z.B. der dynamischen Viskosität, her. Mit steigender Komplexität, beispielweise bei Nichtlinearität des Zusammenhangs, steigt auch die Anzahl der zur Beschreibung notwendigen Materialparameter. Beispiele für solche Fluidmodelle sind<sup>3</sup>

- Newtonsches Fluid (NF):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (5)$$

mit  $\tau$  [Pa] Scherspannung,  $\dot{\gamma}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] Scherrate und  $\eta$  [Pa s] dynamische Viskosität;

- Bingham'sches Fluid (BF):

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

mit  $\tau_y$  [Pa] Fließspannung;

- Power-Law Fluid:

$$\tau = m (\dot{\gamma})^n, \quad (7)$$

mit  $m$  [ $\text{Pa s}^n$ ] Konsistenzparameter und  $n$  [-] Fließexponent; für  $n < 1$  strukturviskoses Verhalten (shear thinning), für  $n > 1$  dilatantes Verhalten (shear thickening)

<sup>3</sup>Die angegebenen Gleichungen beziehen sich auf eine ebene Couette Strömung, d.h. Fluidfluss zwischen zwei parallel liegenden Platten, wobei eine stationär ist und sich die andere mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt wird; mit  $\tau$  [Pa] als Scherspannung und  $\dot{\gamma}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] als Scherrate.

- Herschel-Bulkley Fluid (H-BF):

$$\tau = \tau_y + m (\dot{\gamma})^n \quad (8)$$

#### 4. Interpretation der Versuchsergebnisse

Beispielhaft sind hier die Versuchsergebnisse eines relativ weichen Betons mit einem  $w/b$ -Wert von 0,6, einem Bindemittelgehalt von  $470 \text{ kg/m}^3$  und einem Ausbreitmaß von 72 cm angeführt (siehe Abbildung 4), wobei eine Messserie ungerüttelt und eine gerüttelt durchgeführt wurde. Der ungerüttelte Beton (Abbildung 4(a))

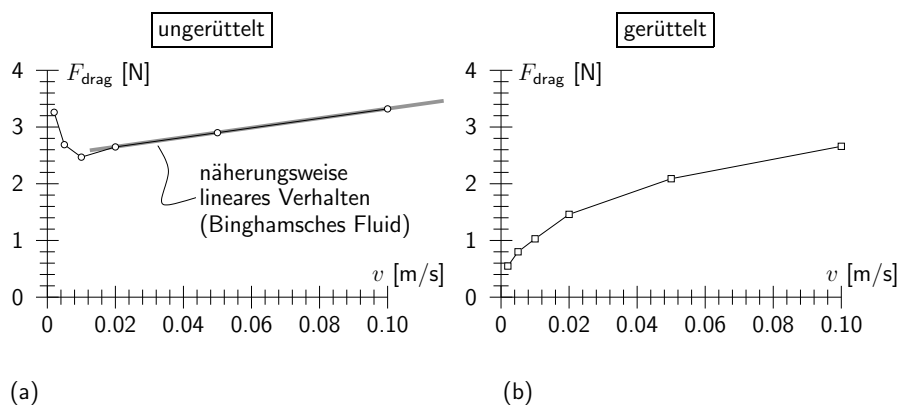


Figure 4. Messdaten an ungerüttelten und gerüttelten Betonproben

zeigt bei niedrigen Ziehgeschwindigkeiten ein stark nichtlineares Verhalten (Minimum der Widerstandskraft), welches mit keinem der angeführten rheologischen Modelle beschrieben werden kann. Bei höheren Geschwindigkeiten ist der Zusammenhang  $F_{\text{drag}}(v)$  näherungsweise linear, d.h. in diesem Geschwindigkeitsbereich ließe sich das rheologische Verhalten des ungerüttelten Betons gut als Bingham'sches Fluid beschreiben. Auf der anderen Seite zeigen die gerüttelten Proben scherverdünnendes Verhalten (Abbildung 4(b)). Zur Interpretation der Versuchsergebnisse wird auf Untersuchungen, die sich mit der Bewegung von Kugeln in einem Power-Law Fluid beschäftigen, zurückgegriffen [Missirlis et al. 2001; Renaud et al. 2004; Song et al. 2009; Tripathi et al. 1994; de Besses et al. 2004; Merkak et al. 2006; Chhabra and Uhlherr 1979]. Im stationären Zustand und bei Voraussetzung von Inkompressibilität sind die Kontinuitäts- und die Impulsgleichung (Navier-Stokes Gleichungen) zu

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (9)$$

und

$$\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (10)$$

gegeben, wobei  $\mathbf{v}$  den Geschwindigkeitsvektor,  $\rho$  die Massendichte des Fluids und  $\boldsymbol{\sigma}$  den Spannungstensor bezeichnet. Letzterer wird in in den isotropen Druck  $p$  und den Spannungsdeviator  $\mathbf{s}$  aufgespalten:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + \mathbf{s} \quad (11)$$

Nach Renaud et al. [2004] und Song et al. [2009] kann die konstitutive Beziehung für nicht-Newtonsche Fluide (unter Annahme von Inkompressibilität) zu

$$\mathbf{s} = 2\eta^* \dot{\boldsymbol{\epsilon}} \quad (12)$$

angeschrieben werden, mit  $\eta^*$  als nicht-Newtonsche Viskosität und  $\dot{\boldsymbol{\epsilon}}$  als Tensor der Verzerrungsrate. Letzterer wird auf Basis des Geschwindigkeitsvektors bestimmt:

$$\dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) \quad (13)$$

Für das Power-Law Fluid ist die nicht-Newtonsche Viskosität eine Funktion der Materialparameter

- Power-Law Exponent  $n$  [-] (für strukturviskose Fluide gilt  $0 < n < 1$ , "shear thinning") und
- Konsistenzparameter  $m$  [Pa s<sup>*n*</sup>].

und zu

$$\eta^* = m \left( \frac{I_2^{\dot{\boldsymbol{\epsilon}}}}{2} \right)^{\frac{n-1}{2}} \quad (14)$$

gegeben, wobei  $I_2^{\dot{\boldsymbol{\epsilon}}}$  [s<sup>-2</sup>] die zweite Invariante des Tensors der Verzerrungsrate ist. Bei einer sog. ebenen Couette Strömung (Fluidfluss zwischen zwei parallel liegenden Platten, wobei eine stationär ist und sich die andere mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt) reduziert sich die konstitutive Beziehung auf

$$\tau = m (\dot{\gamma})^n, \quad (15)$$

wobei  $\tau$  die Scherspannung und  $\dot{\gamma}$  die Scherrate bezeichnet.

### Dimensionslose Zahlen zur Problembeschreibung: Reynoldszahl und Widerstandsbeiwert

Die Reynoldszahl, welche die Bewegung einer Kugel mit Geschwindigkeit  $v$  im Newtonschen Fluid charakterisiert, ist zu

$$\text{Re} = \frac{\rho v (2R)}{\eta}, \quad (16)$$

gegeben, jene für die Bewegung im Power-Law Fluid zu

$$\text{Re}_n = \frac{\rho v^{2-n} (2R)^n}{m}; \quad (17)$$

für  $n = 1$  folgt  $m = \eta$  und  $\text{Re}_n = \text{Re}$ . Der Widerstandsbeiwert  $C_{\text{drag}}$

$$C_{\text{drag}} = \frac{F_{\text{drag}}}{\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right) (\pi R^2)} \quad (18)$$

beinhaltet sowohl eine Druck- als auch eine Reibungskomponente. Bei "schleichender Strömung" (Stokes flow) im Newtonschen Fluid, d.h. für kleine Reynoldszahlen ist  $F_{\text{drag}} = 6\pi\eta Rv$  und der Widerstandsbeiwert vereinfacht sich auf  $C_{\text{drag}} = 24/\text{Re}$ . Diese Beziehung wird für das Power-Law Fluid zu

$$C_{\text{drag}} = \frac{24}{\text{Re}_n} X \quad (19)$$

angeschrieben, wobei  $X = X(n)$ ; für eine Kugel in einem unendlich ausgedehnten Medium [siehe Gl. (13) in Renaud et al. [2004], siehe Abbildung 5] gilt

$$X(n) = (0.992 \pm 0.041) 6^{\frac{n-1}{2}} \left( \frac{3}{n^2 + n + 1} \right)^{n+1}; \quad (20)$$

für ein räumlich begrenztes Medium, d.h. die Kugel bewegt sich entlang der Achse einer zylinderförmigen Röhre mit Radius  $R_{\text{cyl}}$ , gilt

$$X = X(n, R_{\text{cyl}}/R), \quad (21)$$

was ab  $n \gtrsim 0,1$  zu einer Abweichung von Gleichung (20) führt.

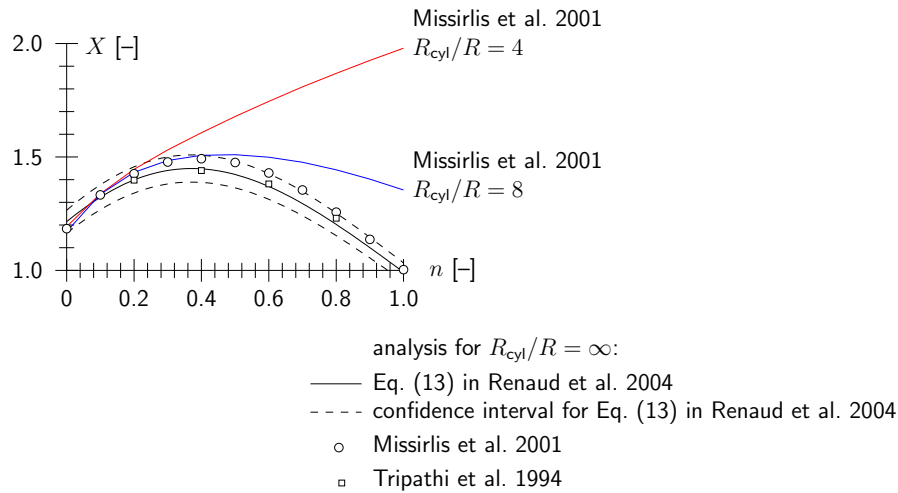


Figure 5. Funktion  $X = X(n, R_{cyl}/R)$  [die durchgeführten Experimente waren durch  $R_{cyl}/R=15 \text{ cm} / 2.5 \text{ cm} = 6$  gekennzeichnet]

### Durchschnittliche Scherrate

In Renaud et al. [2004] wird die durchschnittliche Scherrate für eine Kugel, die sich mit der Geschwindigkeit  $v$  in einem Newtonsches Fluid bewegt,  $\bar{\gamma}$ , angegeben. Mit einer Dissipationsrate von  $\eta (\bar{\gamma})^2$  folgt

$$\bar{\gamma} = \sqrt{6} \frac{v}{2R}. \quad (22)$$

Für das Power-Law Fluid gilt analog [Renaud et al. 2004]

$$\bar{\gamma} = \alpha \sqrt{6} \frac{v}{2R} \quad (23)$$

mit  $\alpha = \alpha(n) = \alpha(X(n))$  als

$$\alpha(n) = \left(6^{\frac{1-n}{2}} X(n)\right)^{\frac{1}{n+1}}. \quad (24)$$

#### 4.1. Bestimmung des Materialparameters $n$

Trägt man die Messdaten (Abbildung 4) mit  $F_{\text{drag}}/R^2$  als Maß für die Scherspannung und  $v/R$  als Maß für die Scherrate in einem doppelt-logarithmischen Diagramm auf (siehe Abbildung 6), so läßt sich der Materialparameter  $n$  aus der Steigung der experimentellen Daten bestimmen. Dabei wurden beim ungerüttelten Beton (Abbildung 6(a)) die niedrigen Ziehgeschwindigkeiten nicht berücksichtigt.

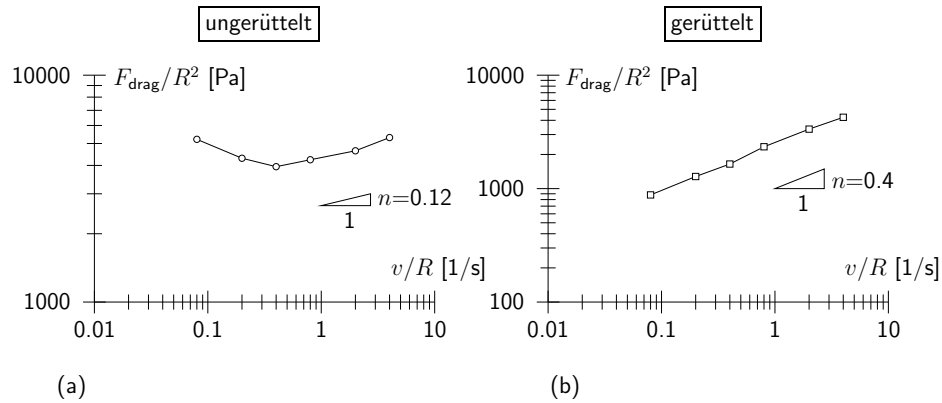
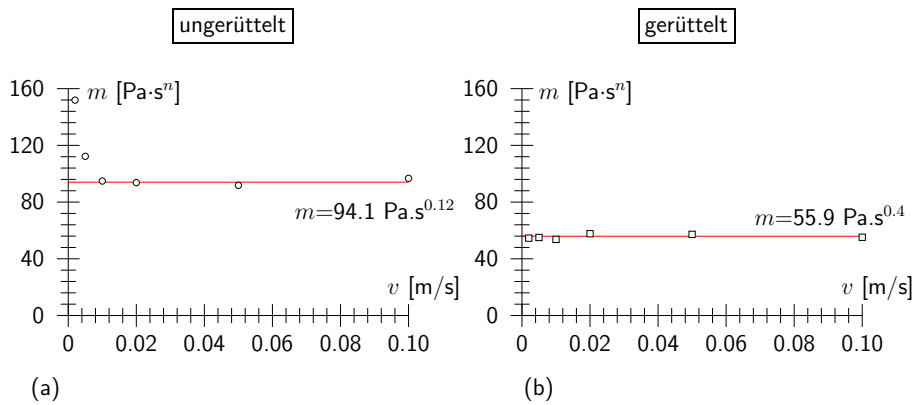
#### 4.2. Rückrechnung des Materialparameters $m$

Laut Merkak et al. [2006] und Missirlis et al. [2001] errechnet sich die Widerstandskraft einer Kugel, die durch ein Power-Law Fluid bewegt wird, zu

$$F_{\text{drag}} = 3\pi m v^n (2R)^{2-n} X(n) \quad (25)$$

was im Fall  $n = 1 \rightarrow m = \eta$  auf  $F_{\text{drag}} = 6\pi\eta Rv$  vereinfacht werden kann (Newtonsches Fluid, siehe Gleichung (2)). Mit den zuvor bestimmten Werten von  $n = 0,12$  für den ungerüttelten und  $n = 0,4$  für den gerüttelten Beton kann aus Gleichung (25) der Materialparameter  $m$  bestimmt werden (siehe Abbildung 7) Dabei wurde

- im ungerüttelten Beton  $X(n = 0,12)=1,34$  auf Basis von Gleichung (20) bestimmt und

Figure 6. Bestimmung des Materialparameters  $n$ Figure 7. Bestimmung des Materialparameters  $m$ 

- im gerüttelten Beton  $X(n=0,4)=1,55$  gesetzt (siehe Abbildung 5,  $R_{\text{cyl}}/R=6$ ).

Mit den so bestimmten Materialparametern  $n$  und  $m$  können jetzt auch die Messdaten  $F_{\text{drag}}(v)$  modellmäßig (basierend auf Gleichung (25)) erfasst werden, siehe Abbildung 8.

#### 4.3. Geschwindigkeitsabhängige Viskosität

Zu guter Letzt scheint es möglich eine (apparente) geschwindigkeitsabhängige Viskosität für das Power-Law Fluid anzugeben. Dazu formen wir die für Newtonsche Fluid gültige Beziehung für die Widerstandskraft,  $F_{\text{drag}} = 6\pi\eta Rv$  (siehe Gleichung 2) um,

$$\eta = \frac{F_{\text{drag}}}{3\pi(2R)v}. \quad (26)$$

Kürzt man andererseits die für das Power-Law Fluid gültige Gleichung (25) durch  $[3\pi(2R)v]$ , so ergibt sich

$$\frac{F_{\text{drag}}}{3\pi(2R)v} = \frac{3\pi m v^n (2R)^{2-n} X(n)}{3\pi(2R)v} = m v^{n-1} (2R)^{1-n} X(n). \quad (27)$$



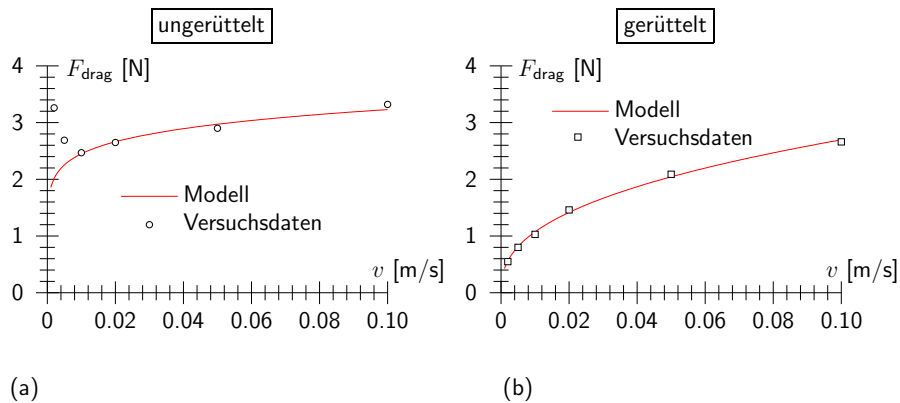


Figure 8. Messdaten an ungerüttelten und gerüttelten Betonproben, Vergleich mit Materialmodell (Power-Law Fluid)

Bezeichnet man diesen Wert als apparente Viskosität der Power-Law Fluids,

$$\eta_{\text{apparent}}(v) = mv^{n-1}(2R)^{1-n}X(n), \quad (28)$$

so ergibt sich der in Abbildung 9 dargestellte Vergleich mit den Messergebnissen,  $F_{\text{drag}}/(6\pi Rv)$ . Dabei wurde

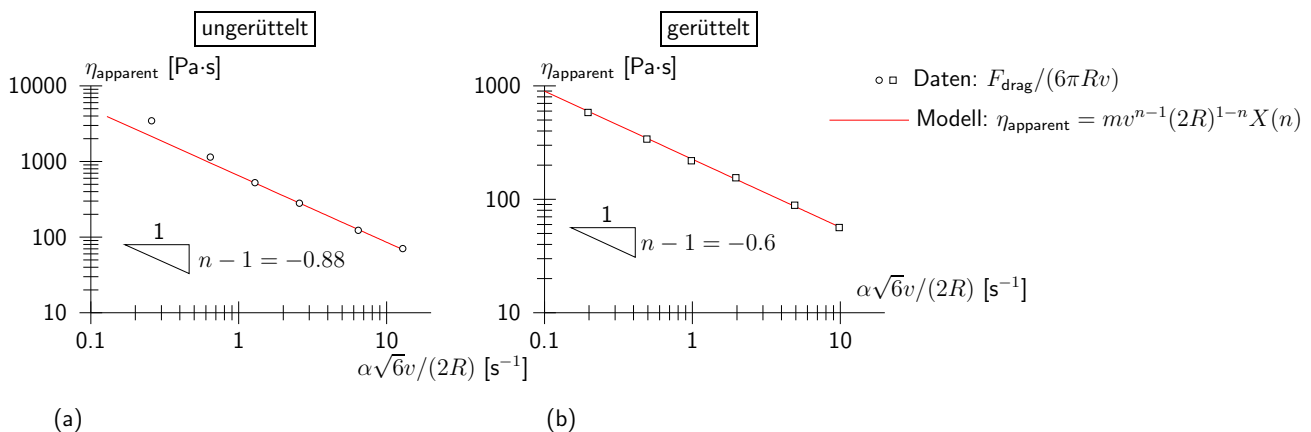


Figure 9. Apparente, geschwindigkeitsabhängige Viskosität für das Power-Law Fluid

$\alpha(n)$  nach Gleichung (24) für den ungerüttelten Beton zu  $\alpha(n = 0, 12) = 2, 63$ , für den gerüttelten Beton zu  $\alpha(n = 0, 4) = 2, 01$  bestimmt.

## 5. Zusammenfassung, Ausblick und Danksagung

Im diesem Beitrag wurde eine Prüfmethode zur Bestimmung rheologischer Parameter von Frischbeton präsentiert. Mit dem entwickelten Kugelviskosimeter können die rheologischen Eigenschaften auch während des Rüttelvorgangs charakterisiert werden. Im gerüttelten Zustand kann das beobachtete scherverdünnende

Verhalten gut mit einem Power-Law Fluidmodell beschrieben werden. Die aktuellen Forschungsarbeiten fokussieren (i) auf dem Einfluss der in Betonrezepturen verwendeten Gesteinskörnungen auf die rheologischen Materialparameter  $n$  und  $m$ , sowie (ii) auf die Korrelation dieser Materialparameter mit normativ festgelegten Kenngrößen für die Frischbetonrheologie (Ausbreitmaß).

Der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) gebührt Dank für die Zuerkennung finanzieller Mittel im Rahmen des Projektes "CompacCon" (841282).

### Literatur

- Batchelor, G. K. (1967). *An Introduction to Fluid Mechanics*. Cambridge University Press.
- Chhabra, R. P. and Uhlherr, P. H. T. (1979). Estimation of zero-shear viscosity of polymer solutions from falling sphere data. *Rheologica Acta*, 18(5):593–599.
- de Besses, B. D., Magnin, A., and Jay, P. (2004). Sphere drag in a viscoplastic fluid. *American Institute of Chemical Engineers AIChE Journal*, 50(10):2627–2629.
- Lewin, W. (1999). Non-conservative forces, drag forces. *MIT 8.01 Lectures: Classical Mechanics*.
- Merkak, O., Jossic, L., and Magnin, A. (2006). Spheres and interactions between spheres moving at very low velocities in a yield stress fluid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 133:99–108.
- Missirlis, K. A., Assimacopoulos, D., Mitsoulis, E., and Chhabra, R. P. (2001). Wall effects for motion of spheres in power-law fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 96(3):459–471.
- Renaud, M., Mauret, E., and Chhabra, R. P. (2004). Power-law fluid flow over a sphere: average shear rate und drag coefficient. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 82:1066–1070.
- Song, D., Gupta, R. K., and Chhabra, R. P. (2009). Wall effects on a sphere falling in quiescent power law fluids in cylindrical tubes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48:5845–5856.
- Tripathi, D., Chhabra, R. P., and Sundararajan, T. (1994). Power law fluid flow over spheroidal particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33:403–410.