Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem. 2010, 49, 1, 71-72

Zbigniew MATRAS

e-mail: zmatras@mech.pk.edu.pl

Instytut Inżynierii Cieplnej i Procesowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

Przepływ wieloskładnikowych roztworów polimerowo-micelarnych w rurach

Wstęp

Układy wodne polimer – substancja powierzchniowo czynna (SPC) występujące w przyrodzie i w przemyśle zawierają jeden lub więcej polimerów oraz SPC w tym samym roztworze lub zawiesinie. Należą do nich różnorodne układy biologiczne, np. membrany. Ponadto mieszaniny polimer – SPC występują w żywności, stosowane są także w produkcji kosmetyków, farb oraz w przemyśle naftowym (regeneracja oleju) [1, 2]. W wielu przypadkach użycie ich jest nieświadome w tym sensie że są dodawane raczej dla ich niezależnych (indywidualnych funkcji), niż dla tych powstających w wyniku ich wzajemnych oddziaływań. Polimery są często używane dla kontroli reologii roztworów i zawiesin i dla zmiany międzyfazowych (powierzchniowych) właściwości ciał stałych. Środki powierzchniowo czynne są używane dla zmiany zwilżalności oraz dla właściwości solubilizacyjnych [3]. Kiedy polimery i środki powierzchniowo czynne obecne są razem, mogą oddziaływać ze sobą, prowadząc do znacznych zmian swoich właściwości. Ponadto polimer i środek powierzchniowo czynny mogą wpływać na wzajemną rozpuszczalność [4]. W układach tych wszelkie oddziaływania pomiędzy polimerem i środkiem powierzchniowo czynnym prowadzące do zmiany ich właściwości w wyniku tworzenia kompleksu (tzw. agregatów) mogą mieć ogromne znaczenie. Ponieważ znaczna liczba produktów przemysłowych zawierających mieszaniny polimer – SPC wciąż tworzona jest metodą prób i błędów, wiedza na temat oddziaływań pomiędzy składnikami znacznie ułatwiłaby optymalizację właściwości tych produktów.

Wpływ stężenia składników roztworu na redukcję oporów przepływu

Obszerne i wielowątkowe badania właściwości fizykochemicznych rozpuszczonych polimerów, SPC i wieloskładnikowych roztworów polimerowo-micelarnych świadczą o bardzo złożonej ich strukturze. Niejednorodna w sensie mikroskopowym struktura częściowo rozpuszczonych makrocząsteczek, micel lub agregatów wpływa na niewyjaśnione w pełni zachowanie się reologiczne tego rodzaju roztworów.

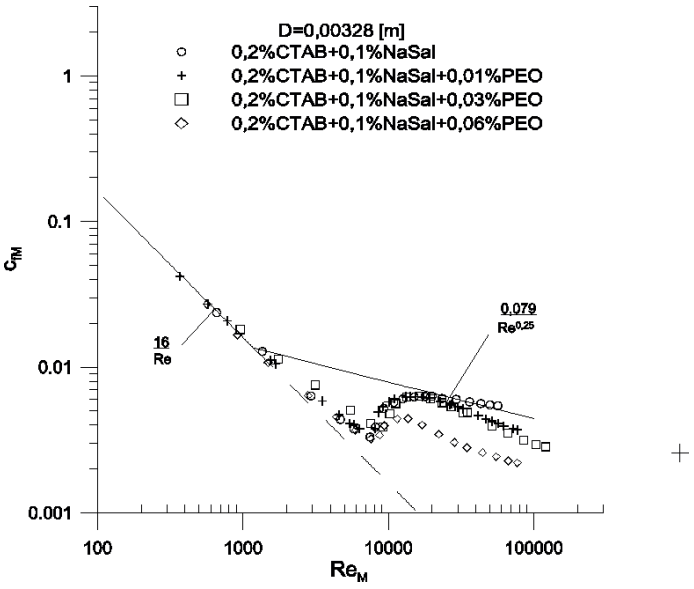
Głównym celem pracy było zbadanie wpływu składu roztworu, udziału masowego poszczególnych jego składników oraz wzajemnej proporcji dodawanych substancji na wielkość i zasięg redukcji oporów przy przepływie wieloskładnikowego roztworu polimerowo–micelarnego w rurach.

Drugim ważnym celem było przeprowadzenie analizy wpływu mechanicznej degradacji agregatów polimerowo-micelarnych na kształt i położenie krzywej oporów w strefie przejściowej i w zakresie przepływu turbulentnego.

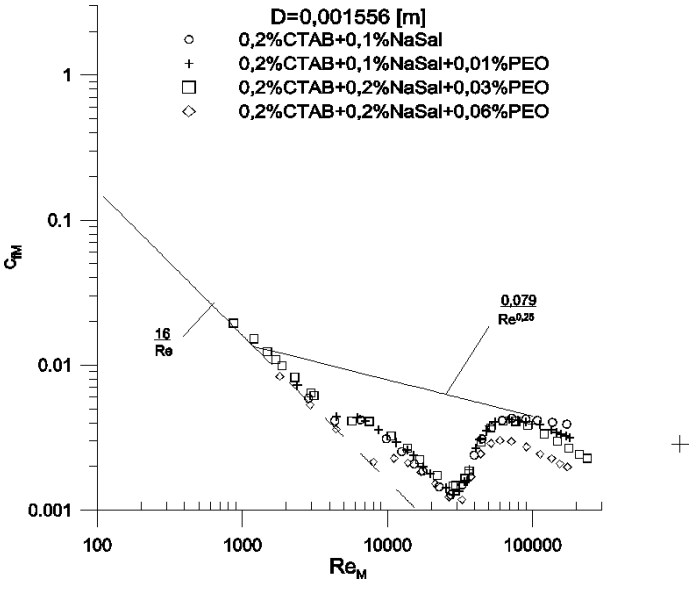
Przedmiotem badań były wodne roztwory, którego składnikami były: wielkocząsteczkowy polimer PEO, substancja powierzchniowo czynna CTAB i sól NaSal. Istotny wpływ na kształt i położenie krzywej oporów ma skład roztworu, udział masowy poszczególnych jego składników oraz wzajemne proporcje dodawanych substancji.

Do badań wykorzystano reometr kapilarno-rurowy własnej konstrukcji opisany szczegółowo w pracy [5]. Reprezentatywne wyniki przeprowadzonych badań doświadczalnych przedstawiono na rys. 1 i 2, w formie bezwymiarowych zależności $c_{fM} = f(Re_M)$, gdzie

$$Re_M = \frac{D^n u_m^n \rho}{K\left(\frac{3n+1}{4n}\right)^n 8^{n-1}}\left[\frac{2(n+1)}{3n+1}\right]^{-2,5} \qquad (1)$$



Rys. 1. Wpływ udziału masowego składników roztworu na redukcję oporów



Rys. 2. Wpływ udziału masowego składników roztworu na redukcję oporów

$$c_{fM} = \frac{D\Delta p}{2L\rho u_m^2}\left[\frac{2(n+1)}{3n+1}\right]^{2,5} \qquad (2)$$

W pracy [6] dokonano porównania wpływu rodzaju dodawanych substancji na wielkość i zasięg zjawiska redukcji oporów dla trzech wybranych średnic rur. Z analizy przytoczonych tam danych doświadczalnych wynika, że:

- dodatek polimeru (roztwór P) wywołuje wyraźną redukcję oporów w zakresie turbulentnym,
- dodatek SPC nie wywołuje żądnych anormalnych efektów klasycznej krzywej oporów,
- dodatek SPC i soli (roztwór CN) powoduje pojawienie się stabilnej strefy przejściowej, w której ma miejsce spektakularna redukcja oporów, z reguły większa od tej, obserwowanej w przypadku P,

Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem. 2010, 49, 1, 71-72

– jednoczesne dodanie SPC, soli i polimeru (roztwór CNP) powoduje wydłużenie stabilnej strefy przejściowej w porównaniu z przypadkiem CN oraz pojawienie się dodatkowo strefy anormalnej redukcji oporów w zakresie turbulentnym.

Istotny wpływ na kształt i położenie krzywej oporów ma skład roztworu, udział masowy poszczególnych jego składników oraz wzajemne proporcje dodawanych substancji. W każdym z badanych przypadków roztworów z udziałem polimeru, tj. P, CP, CNP wzrost stężenia polimeru powoduje intensyfikacje zjawiska redukcji oporów przepływu. Wpływ ten jest szczególnie zauważalny w zakresie turbulentnym i w mniejszym stopniu w strefie przejściowej (Rys. 1 i 2). W przypadku CNP Zaobserwowano ponadto wydłużenie stabilnej strefy przejściowej i pojawienie się dodatkowej strefy redukcji oporów w zakresie turbulentnym.

Analiza danych przedstawionych na rys. 1 i 2 pozwala na sformułowanie ważnych wniosków. Dodatek polimeru do dwuskładnikowego roztworu SPC i soli wywołuje nie tylko rozszerzenie stabilnej strefy przejściowej, ale również dodatkowe zwiększenie redukcji oporów w tej strefie oraz pojawienie się zjawiska redukcji oporów w zakresie turbulentnym. Wzrost udziału masowego, dodatku wielkocząsteczkowego polimeru w wieloskładnikowym roztworze CNP, prowadzi do istotnego zwiększenia stopnia redukcji oporów DR zarówno w zakresie przejściowym jak i turbulentnym.

W rozważanych przypadkach CN i CNP zauważono wprawdzie degradację struktury wewnętrznej, wpływającą na osłabienie zjawiska redukcji oporów przepływu w zakresie turbulentnym, ale w tym przypadku zjawisko degradacji było niemal całkowicie odwracalne. Stwierdzono, bowiem, że bez względu na czas ścinania i liczbę powtórzonych serii pomiarowych tej samej próbki cieczy, krzywe oporów w zakresie turbulentnym były, za każdym razem, takie same. Na szczególną uwagę zasługuje zaobserwowany eksperymentalnie fakt, że przebieg krzywej oporów w obszarze przejściowym wskazuje trudną do zinterpretowania wieloetapową i niemal skokową zmianę w stabilnej strefie przejściowej. Zdaniem autora, dodatek substancji powierzchniowo czynnej i soli oraz polimeru uwydatnia rzeczywistą naturę strefy przejściowej między ruchem laminarnym i turbulentnym cieczy. Krzywa oporów w tej strefie , opisana może być ogólnym równaniem o postaci

$$c_{fM} = \frac{16}{Re_M} + \frac{0{,}79}{Re^{-0{,}25}}(1+\alpha)^{-0{,}75} \qquad (3)$$

Składa się ona z kilku podstref, w których wartości stałej α stopniowo, skokowo maleją z wzrostem liczby *Reynoldsa*.

W pierwszym i trzecim etapie przebiegu całej krzywej stała α dla krzywej opisującej trzeci etap podstrefy przejściowej ma mniejszą wartość od wartości tej stałej w etapie pierwszym. Pomiędzy podstrefą pierwszą i trzecią zaobserwowano występowanie podstrefy drugiej, w której następuje gwałtowny przyrost oporów w miarę wzrostu liczby *Reynoldsa*. Po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości liczby *Reynoldsa*, znamionującej górny kres podstrefy trzeciej, rozpoczyna się niestabilna strefa przejściowa, w której zjawisko redukcji oporów przepływu gwałtownie zanika i w miarę dalszego wzrostu liczby *Reynoldsa* przyjmuje charakter podobny do zjawiska *Tomsa*.

Problemem, który wymaga dalszych badań i studiów jest zauważalny wpływ średnicy rury na wartość parametru α w równaniu (3). Jedyną – zdaniem autora – racjonalną przyczyną zmiany parametru α, charakteryzującego odmienne własności reologiczne wieloskładnikowego roztworu, jest postępująca w trakcie ścinania, nieodwracalna degradacja roztworów P oraz CP i w mniejszym stopniu CN oraz CNP, która wpływa na osłabienie zjawiska redukcji oporów w zakresie przejściowym i turbulentnym. W przypadku roztworów P i CP narastające odchylenie rzeczywistej krzywej oporów w zakresie turbulentnym, w kierunku większych wartości współczynnika oporów c_{fM}, od teoretycznej [7]

$$c_{fM} = \frac{16}{Re_M} + \frac{0{,}079}{Re_M^{0{,}25}}\left\{1 + A\left[\frac{8K}{\rho}\left(\frac{3n+1}{4n}\right)^n\left[\frac{2(n+1)}{3n+1}\right]^{2{,}5}\left(\frac{Re_M}{D^2}\right)\right]^{\frac{n}{2-n}}\right\}^{-0{,}75} \qquad (4)$$

wytłumaczyć można doraźną degradacją struktury cząsteczkowej polimeru postępującą w miarę wzrostu szybkości ścinania. W strefie wyraźnej degradacji roztworu (końcowy fragment krzywej przy największych wartościach Re_M) następuje stopniowe zmniejszanie się wartości stałej lepkosprężystości A. Przy wystarczająco dużych liczbach *Reynoldsa* należy spodziewać się zaniku zjawiska *Tomsa*. Tezę tę potwierdza dodatkowo fakt, że efekt związany z degradacją struktury wewnętrznej roztworu pogłębia się w miarę zmniejszania się średnicy rury. Wtedy, jak wiadomo [7], w rurach o mniejszych średnicach, szybkości ścinania są znacznie większe. Powrót do stanu spoczynku powoduje częściową odbudowę struktury makrocząsteczkowej cieczy i sprawia, że wartość stałej A powraca do stanu niemal pierwotnego. Dopiero długotrwałe ścinanie roztworu w rurze powoduje nieodwracalne zniszczenie struktury wewnętrznej cieczy i wyraźne zmniejszenie się wartości stałej A. Nieco inaczej zachowują się dwuskładnikowe roztwory CN (Rys. 1) oraz trójskładnikowe roztwory CNP (Rys. 1, 2). Dodatek polimeru do dwuskładnikowego roztworu SPC i soli wywołuje nie tylko rozszerzenie stabilnej strefy przejściowej, ale również dodatkowe zwiększenie redukcji oporów w tej strefie oraz pojawienie się zjawiska redukcji oporów w zakresie turbulentnym.

Istotny wpływ na stopień oraz zasięg zjawiska mierzony wartościami ma dodatek soli. Zauważono, że wzrost stosunku stężeń $\frac{c_{\mathrm{NaSal}}}{c_{\mathrm{CTAB}}}$ w roztworze CN prowadzi do pogłębienia się zjawiska redukcji w stabilnej strefie laminarno-turbulentnej (Rys. 1 i 2), ogranicza w niewielkim stopniu zasięg tej strefy (Re_{M2} maleje) i nieznacznie tłumi redukcję oporów roztworu CNP w zakresie turbulentnym.

Wnioski

Wzrost dodatku CTAB + NaSal w roztworze przy stałym stężeniu PEO powoduje wzrost stałej konsystencji K i wskaźnika płynięcia n w modelu *Ostwalda-de Waele*, tj. nasilania się nienewtonowskich cech roztworu. Obserwuje się przy tym wzrost wartości stałej α i związany z tym nasilenie się stopnia redukcji oporów w stabilnej strefie przejściowej. Z kolei wzrost stężenia polimeru przy stałym udziale masowym CTAB + NaSal wpływa wyraźnie na zwiększenie redukcji oporów w zakresie turbulentnym i wzrost stałej lepkosprężystości A. Dwuskładnikowy dodatek CTAB + NaSal nie wywiera zauważalnego wpływu na obniżenie strat ciśnienia w turbulentnym zakresie przepływu roztworu CNP. Wręcz przeciwnie, wzrost stężenia roztworu micelarnego powoduje osłabienie zjawiska redukcji oporów w tym zakresie.

LITERATURA

[1] *B. Lindman, K. Thalberg*: Interactions of surfactants with polymers and proteins, CRC Press, Inc., 1993.
[2] *A. Sarrazin-Cartalas, I. Iliopoulos, R. Audebert, U. Olsson, Langmuir*: 10, 1421 (1994).
[3] *J.C. T. Kwak*: Polymer – surfactant systems, Marcel Dekker, Inc., (1998).
[4] *I.Ł. Povch, B. G. Pogrebnjak, A. I. Torjanik*: Inż. Żurn., 37(5), 793 (1979).
[5] *Z. Matras*: Inż. Chem. Proces., 24, 139 (2003).
[6] *Z. Matras*: Inż. Ap. Chem, **48**, nr 6, 121 (2009).
[7] *Z. Matras*: Przepływ cieczy *Tomsa* w przewodach kołowych, Politechnika Krakowska. Monografia 29 (1984).