

Sylwia RÓŻAŃSKA, Lubomira BRONIARZ-PRESS

e-mail: sylwia.rozanska@put.poznan.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Wpływ dodatku soli na czas mieszania w roztworach polimerów

Wstęp

Powszechnie znaną właściwością polielektrolitów jest zmiana ich właściwości reologicznych pod wpływem dodatku do roztworu soli prostych. Zmiany te są związane z wpływem siły nowej roztworu na konfigurację łańcucha polimerowego. W przypadku, gdy mery w łańcuchu polimeru mają podstawione jonotwórcze grupy boczne, makrocząsteczka uzyskuje szereg charakterystycznych właściwości elektrycznych, konformacyjnych i hydrodynamicznych. W roztworach wodnych między merami powstają elektrostatyczne siły odpychania spowodowane dysocjacją grup karboksylowych. Siły te są tym większe, im wyższy jest stopień dysocjacji, który z kolei zależy od pH roztworu. W środowiskach kwaśnych ($\text{pH} < 7$), grupy karboksylowe pozostają niezdysonowane i makrocząsteczki zachowują się jak zwykłe polimery liniowe czyli występują w postaci zwiniętych kłębków. W środowiskach obojętnych i zasadowych ($\text{pH} \geq 7$) ujemnie naładowane grupy karboksylowe zaczynają się odpychać pod wpływem sił elektrostatycznych, przez co łańcuch cząsteczki polimeru rozprostowuje się i rozmiary statystycznego kłębka zaczynają się zwiększać. Powoduje to wzrost właściwości nienewtonowskich i lepkości roztworu polimeru [1]. Z badań nad przepływem roztworów polielektrolitów w rurach prostych [2] wynika, że konfiguracja łańcucha polimerowego w roztworze jest istotnym elementem prowadzącym do zmian w strukturze turbulencji. Ponieważ konfiguracja łańcuchów polimerowych w roztworze istotnie wpływa na ich właściwości przepływowe, można przypuszczać, iż dodatek soli do roztworu polimerów jonowych będzie miał wpływ na czas mieszania.

Tematyka wpływu dodatku soli na zmianę właściwości reologicznych roztworów wodnych polimerów jonowych i niejonowych, między innymi soli sodowej karboksymetylocelulozy oraz gumy guar była przedmiotem prac [3, 4].

W pracach [5, 6] czas mieszania t_m analizowano w postaci zależności od współczynnika rozpraszania energii:

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho V}, \quad (1)$$

gdzie: P – moc mieszania [W], ρ – gęstość [kg/m^3], V – objętość [m^3] lub w postaci zależności liczby przemieszania [7]:

$$t_m n = \text{const}, \quad (2)$$

od liczby *Reynoldsa*. Wykazano, że liczba przemieszania w zakresie burzliwym przyjmuje wartość stałą dla danych parametrów geometrycznych mieszalnika.

Czas mieszania w płynach nienewtonowskich był przedmiotem wielu prac [8, 9], jednak brak jest doniesień na temat wpływu dodatku soli.

Część doświadczalna

Badania przeprowadzono w mieszalniku ($T/D = 0,19$ m) zaopatrzonym w mieszadło turbinowe tarczowe z sześcioma łopatkami prostymi ($d = 0,065$ m). Doświadczenia wykonywano dla następujących parametrów geometrycznych mieszalnika cieczy: $H = T = 1$, $h/T = 1/3$, $D/T = 1/3$ i $b/D = 1/10$. Czas mieszania t_m wyznaczano opracowaną w tym celu metodą optyczną, wykorzystującą cyfrową analizę filmów. Jako traser użyto pigmentu – ultramarynę. Traser wprowadzany był do mieszalnika poprzez otwór w dnie, centralnie pod mieszadło.

W badaniach doświadczalnych wykorzystano wodne roztwory polimerów jonowych, sól sodową karboksymetylocelulozy (Na-CMC) o średniej masie cząsteczkowej $M_w = 700000$ i częściowo zhydrolizo-

wany poliakryloamid (*Rokrysol WF2*) oraz polimer niejonowy gumę guar. Jako dodatek stosowano chlorek sodu (NaCl).

Ponieważ zastosowane w badaniach płyny charakteryzują się właściwościami nienewtonowskimi, konieczne okazało się oszacowanie zakresu zmian szybkości ścinania w mieszalniku. W tym celu zastosowano koncepcję przedstawioną przez *Metznera* i *Otto* [10], według której średnia wartość γ_m jest opisana równaniem:

$$\gamma_m \propto n = Bn, \quad (3)$$

gdzie stała B jest wyznaczana doświadczalnie dla danego typu mieszadła. Według *Gluzi* i *Pawluszenki* [11] można przyjmować wartość wyznaczoną teoretycznie $B = 4\pi$. W badaniach doświadczalnych nad czasem mieszania częstość obrotową mieszadła zmieniano w zakresie od 2 do 12 [s^{-1}]. W tym przypadku zakres zmian szybkości ścinania określa przedział od 25,12 do 150,72 [s^{-1}]. W tym zakresie γ_m przeprowadzono pomiary reologiczne przy użyciu reometru rotacyjnego *Physica MCR 301* w układzie współosiowych cylindrów.

Przykładowe krzywe lepkości wodnych roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy w czystej wodzie i z dodatkiem soli przedstawiono na rys. 1. Można zaobserwować, że lepkość roztworów Na – CMC maleje ze wzrostem stężenia chlorku sodu. Dodatkowo roztwór Na-CMC o stężeniu 0,2% z 0,6% dodatkiem soli ma zbliżone właściwości reologiczne do roztworu Na-CMC w czystej wodzie o stężeniu 0,07%.

Wszystkie analizowane roztwory polimerowe należały do płynów rozrzedzanych ścinaniem, których właściwości reologiczne można opisać za pomocą równania *Ostwalda-de Waala*'e.

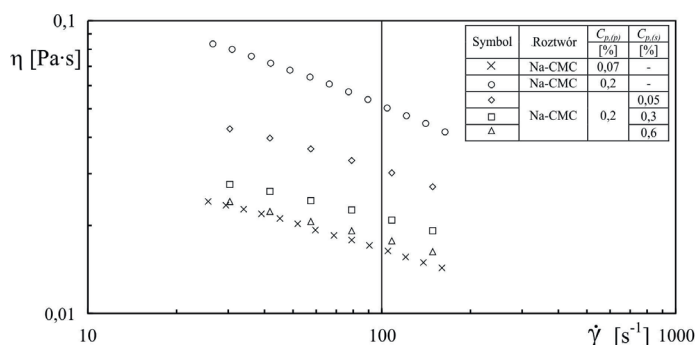
$$\tau = K\dot{\gamma}^n, \quad (4)$$

Właściwości reologiczne roztworów użytych w badaniach zestawiono w tab. 1.

Wyniki badań czasu mieszania analizowano w postaci zależności od współczynnika rozpraszania energii ε oraz liczby *Reynoldsa*, w ujęciu *Metznera* i *Otto* [10]:

$$\text{Re}_m = \frac{n^{2-m} d^2 \rho}{K} B^{1-m}, \quad (5)$$

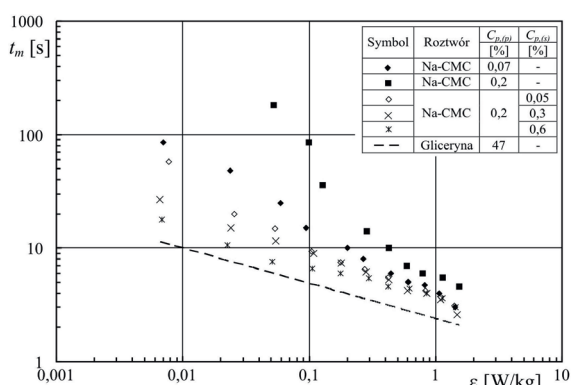
Na rys. 2 i 3 przedstawiono zależności czasu mieszania w funkcji współczynnika rozpraszania energii dla zastosowanych w badaniach płynów modelowych. Można zaobserwować, że w przypadku obu roztworów polielektrolitów dodatek soli do roztworu powoduje skrócenie czasu mieszania. W skrajnym przypadku przy wartości $\varepsilon = 0,052$ dla roztworu Na-CMC o stężeniu 0,2% czas mieszania wynosi 181 s, a dla roztworu polimeru o takim samym stężeniu, ale z 0,6% dodatkiem NaCl spada do poziomu 8 s. Znaczący spadek czasu mieszania po dodaniu soli można także zaobserwować dla wodnych roztworów *Rokrysolu*



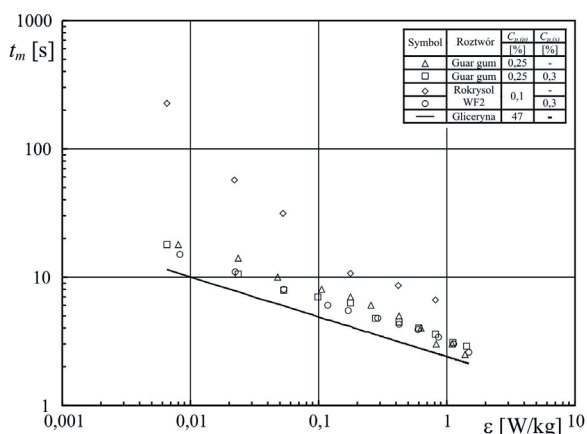
Rys. 1. Krzywe lepkości wodnych roztworów Na-CMC w czystej wodzie i z dodatkiem soli

Tab. 1. Charakterystyka roztworów użytych w badaniach

Roztwór	$C_{p,(p)}$ [%]	$C_{p,(s)}$ [%]	Lepkość $\eta \cdot 10^3$ [Pa·s]	m	K [Pa·s ^m]	Gęstość ρ [kg/m ³]
Woda destylowana	–	–	1	–	–	998,2
Gliceryna (47%)	–	–	4,640	1	–	1117
Na-CMC	0,07	–	–	0,7075	0,0636	1000
	0,2	–	–	0,6153	0,3009	1000
	0,2	0,05	–	0,7121	0,1158	999
		0,3	–	0,7693	0,0614	1000
0,2	0,6	–	0,7541	0,0558	1002	
	0,1	0,3	–	0,670	0,0537	1002
Rokrysol WF2	0,1	–	–	0,670	0,0537	1001
Guma Guar	0,25	0,3	–	0,656	0,0934	1001
Guma Guar	0,25	–	–	0,6505	0,0919	1000



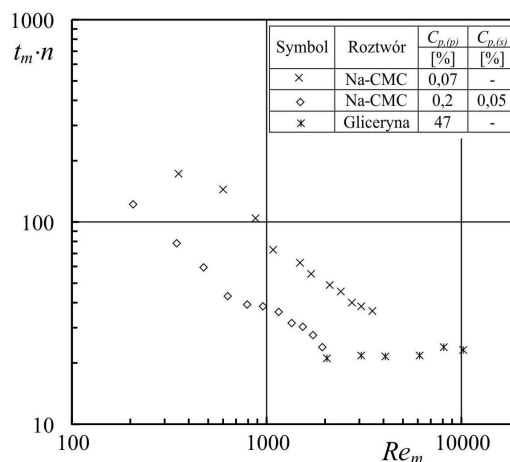
Rys. 2. Czas mieszania w funkcji współczynnika rozpraszania energii dla roztworów Na-CMC w czystej wodzie i z dodatkiem soli



Rys. 3. Czas mieszania w funkcji współczynnika rozpraszania energii dla roztworów Rokrysolu WF2 i gumy guar w czystej wodzie i z dodatkiem soli

WF2 (Rys. 3). Odmienne zachowanie zaobserwowano dla wodnych roztworów gumy guarowej (Rys. 3). W tym przypadku czas mieszania w wodnym roztworze polimeru i z dodatkiem soli jest praktycznie taki sam, co wiąże się z faktem, że mamy do czynienia z polimerem niejonowym. Oczywiście podstawowym wyjaśnieniem zaobserwowanych zmian są różnice w lepkości analizowanych roztworów. Dodatek soli znacząco obniża lepkość polielektrolitu i praktycznie nie zmienia lepkości roztworów polimerów niejonowych.

Więcej informacji odnośnie czasu mieszania roztworów polielektrolitów dają wyniki badań uzyskane dla roztworów Na-CMC o stężeniu 0,2% z dodatkiem NaCl i o stężeniu 0,07% w czystej wodzie. Oba roztwory, jak wspomniano wcześniej, charakteryzowały się zbliżoną lepkością w przebadanym zakresie zmian szybkości ścinania. Na rys. 4 przedstawiono wyniki badań czasu mieszania w obu roztworach soli sodowej karboksymetylocelulozy w postaci zależności liczby przemie-



Rys. 4. Zależność liczby przemieszania w funkcji liczby Reynoldsa

szania od liczby Reynoldsa. Można zaobserwować, że wartości liczby przemieszania są zdecydowanie wyższe dla roztworu polimeru o stężeniu 0,07% w czystej wodzie niż w roztworze 0,2% z dodatkiem soli.

Przyczyn zaobserwowanych różnic w czasie mieszania dla obu analizowanych roztworów może być kilka. Pierwsza dotyczy koncepcji szacowania średniej szybkości ścinania dla mieszalnika zaproponowanej przez Metznera i Otto [10]. W rzeczywistości, szybkość ścinania w mieszalniku w kierunku osiowym ma charakter skomplikowanego rozkładu. Wartość maksymalna występuje dla analizowanego aparatu na wysokości zawieszenia mieszańca, a minimalna przy zwierciadle cieczy i dnie zbiornika i jest nawet o rząd wielkości niższa. W tych obszarach lepkość płynu może być znacznie wyższa i tym samym będą tam panować odmienne warunki hydrodynamiczne.

Drugą przyczyną zaistniałych różnic można wiązać z odmienną konfiguracją makrocząstek polimeru w roztworze. W przypadku, gdy występują one w postaci rozciągniętej zostaje wytworzona przestrzenna sieć, która może mieć tłumiący wpływ na powstające wiry turbulentne i prowadzić do zakłócenia konwekcyjnego transportu masy.

Powyższe rozważania mają charakter hipotetyczny, a ostateczne rozstrzygnięcie przyczyn zaobserwowanych różnic wymaga prowadzenia dalszych badań.

Wnioski

Przedstawione w pracy wyniki badań doświadczalnych wskazują, że w przypadku roztworów polielektrolitów dodatek soli zdecydowanie obniża wartość czasu mieszania, nawet w przypadku gdy porównywane są roztwory o zbliżonych właściwościach reologicznych. Roztwory soli sodowej karboksymetylocelulozy są powszechnie stosowane jako płyny modelowe w badaniach doświadczalnych. Komercyjnie produkowane polimery zawierają różne ilości chlorku sodu. Przy korelowaniu wyników pomiarów czasu mieszania należy zwrócić uwagę, czy dodatki takie nie wpływają na jego wartość, a tym samym na ile uzyskane równanie ma charakter uniwersalny.

LITERATURA

- [1] W.N. Cwieterk, W.Je. Eskin, S. Ja. Frenkel: Struktura makrocząstek w roztworach. WNT, Warszawa 1968.
- [2] P.S. Virk: AIChE Journal. **21**, 4, 625 (1975).
- [3] L. Broniarz-Press, J. Różański, S. Różańska: Int. J. App. Mech. and Eng. **10**, 175 (2005).
- [4] W.M. Kulicket et. al: Polymer. **37**, 13, 2723 (1996).
- [5] J. Szoplik, J. Karcz: Chem. Pap. **59**, nr 6a, 373 (2005).
- [6] A.W. Nienow: Chem. Eng. Sci. **52**, nr 15, 2557 (1997).
- [7] F. Stręk: Mieszanie i mieszalniki. WNT, Warszawa 1981.
- [8] L. Slemenik, M. Zumer: Acta Chim. Slov. **48**, 265 (2001).
- [9] L. Broniarz-Press, S. Różańska, J. Różański: Chem. and Proc. Eng. **28**, 591 (2007).
- [10] A.B. Metzner, R.E. Otto: AIChE Journal. **3**, nr 1, 3 (1957).
- [11] I.S. Pawluszenko, M.D. Gluz: Żurn. Prikl. Chimii. **39**, 24 (1966).