CZASOPISMO TECHNICZNE M
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

z. 2-M/2008
ISSN 0011-4561
ISSN 1897-6328

ZBIGNIEW MATRAS*

STREFY REDUKCJI OPORÓW PRZEPŁYWU WYWOŁANEJ DODATKIEM WIELKOCZĄSTECZKOWYCH POLIMERÓW, SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH I SOLI

ZONES OF DRAG REDUCTION BY HIGH POLYMER, SURFACTANT AND SALT ADDITIVES

Streszczenie

Przedstawiono, porównano i przedyskutowano charakterystyczne strefy krzywych oporów przepływu roztworów wielkocząsteczkowych polimerów, substancji powierzchniowo czynnych, micelarnych i zmieszanych roztworów polimerowo-micelarnych. Stwierdzono, że stabilna strefa przejściowa między ruchem laminarnym i turbulentnym, w przypadku roztworu polimerowo-micelarnego, jest znacznie wydłużona w kierunku większych liczb Reynoldsa w porównaniu z podobną strefą występującą przy przepływie cieczy micelarnych. Ponadto, zauważono anormalną redukcję oporów w zakresie w pełni rozwiniętego ruchu turbulentnego wywołaną złożonymi dodatkami polimeru, substancji powierzchniowo czynnej i pewnych soli.

Słowa kluczowe: redukcja oporów, dodatki polimerowe, substancja powierzchniowo czynna, roztwór polimerowo-micelarny, strefy oporów tarcia wewnętrznego

Abstract

The diagrams of typical zones of friction factor curves for drag reducing high molecular polymer, surfactant, micellar and blended polymer – micellar solutions were presented, compared and discussed. It was determined that the stable transition zone between the laminar and the turbulent flow, in case of polymer – micellar solution is substantially extended towards larger Reynolds numbers, compared to the one occurring in case of the flow of micellar liquids. Abnormal drag reduction by mixed polymer – surfactant – salt additives was also noted in the fully developed turbulent flow range.

Keywords: drag reduction, polymer additives, surfactant, polymer-micellar solutions, zones of frictional drag

* Prof. dr hab. inż. Zbigniew Matras,
Politechnika Krakowska.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1. Wstęp

Zjawisko anormalnej redukcji oporów przepływu (ang. *drag reduction*) za pomocą dodatków substancji powierzchniowo czynnych SPC (ang. *surfactants*) lub polimerów jest intensywnie badane i opisywane w literaturze przedmiotu. Podobne zjawisko wywołują również drobne cząsteczki ciała stałego oraz pewne rodzaje włókien dodane do cieczy lub gazu w bardzo małych ilościach. Do połowy lat osiemdziesiątych największym zainteresowaniem cieszyło się tzw. zjawisko Tomsa [1], w którym substancją powodującą obniżenie strat ciśnienia jest dodatek polimeru o dużej masie cząsteczkowej. Podstawowym czynnikiem ograniczającym zastosowanie dodatków wielkocząsteczkowych polimerów jako czynnika ograniczającego zużycie energii – szczególnie w systemach zamkniętych (np. centralnego ogrzewania) – jest ich nieodwracalna degradacja mechaniczna i termiczna w roztworze. Szczególnie interesujące z punktu widzenia poznawczego, jak również potencjalnych możliwości praktycznego wykorzystania, jest zjawisko redukcji za pomocą dodatków substancji powierzchniowo czynnych (SPC). Zjawisko to, zwane „zjawiskiem White'a" [2], w przeciwieństwie do zjawiska Tomsa, nie ulega osłabieniu na skutek długotrwałego przetłaczania cieczy. Jest to szczególnie korzystne przy transporcie cieczy na duże odległości i w systemach zamkniętych. Zjawisko redukcji za pomocą SPC zanika po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości liczby Reynoldsa, zależnej nie tylko od własności przepływającego roztworu, ale również od średnicy (przekroju) przewodu.

Jak dotąd nie podjęto próby zbadania zjawiska redukcji oporów wywołanego jednoczesnym dodaniem do rozpuszczalnika substancji powierzchniowo czynnej i wielkocząsteczkowego polimeru. Jest to zjawisko nowe i mało znane. W nielicznych opublikowanych dotąd pracach dotyczących tego zagadnienia [3–6] zwrócono głównie uwagę na tworzenie się struktury wewnętrznej oraz reakcje chemiczne zachodzące wewnątrz roztworów polimerowo-micelarnych. Zjawisko to łączy w sobie i nasila pozytywne cechy redukcji oporów za pomocą wielkocząsteczkowych polimerów oraz za pomocą substancji powierzchniowo czynnych. Pierwsze, pilotażowe próby zbadania wpływu jednoczesnego dodania polimeru i SPC do wody na opory przepływu roztworu polimerowo-micelarnego podjęto w pracach [7–9].

Pomysł zbadania nowego zjawiska oraz identyfikacji stref anormalnej redukcji oporów, w wyniku jednoczesnego dodania śladowych ilości wielkocząsteczkowych polimerów i substancji powierzchniowo czynnych, uzupełnionych pewnymi solami lub (i) alkoholami, jest oryginalny i nowy. W literaturze przedmiotu brak jest opracowań, których celem byłaby ilościowa i jakościowa analiza reologicznego zachowania się takiego wieloskładnikowego roztworu podczas jego przepływu w rurach. Nieznany jest również mechanizm zjawiska. Koncentrowano się dotąd głównie na aspektach fizykochemicznych wzajemnego oddziaływania polimerów z SPC w roztworach. Brak jest natomiast informacji odnośnie do wpływu jednoczesnego dodania wielkocząsteczkowego polimeru i substancji powierzchniowo czynnej na wielkość i zasięg redukcji oporów. W związku z tym nie badano złożonych reologicznie własności takich cieczy, pomijając ewidentnie nienewtonowski ich charakter. Ze względu na fakt, że zjawisko jest po raz pierwszy rozpoznawane, jego interpretacja fizykalna, hipotetyczny mechanizm oraz kierunki dalszych badań naukowych wymagają przeprowadzenia obszernych badań doświadczalnych.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

2. Identyfikacja stref redukcji oporów przepływu cieczy w rurach

Celem tej pracy była identyfikacja i porównanie charakterystycznych stref redukcji strat ciśnienia przy przepływie cieczy wykazujących zjawisko Tomsa, zjawisko White'a oraz zjawisko wywołane jednoczesnym dodaniem do rozpuszczalnika substancji powierzchniowo czynnej i wielkocząsteczkowego polimeru.

Głównym celem pracy było potwierdzenie tezy, że jednoczesne dodanie wielkocząsteczkowego polimeru i substancji powierzchniowo czynnej do rozpuszczalnika (uzupełnionych dodatkami specyficznych soli) powoduje istotne rozszerzenie i pogłębienie strefy redukcji oporów w turbulentnym zakresie przepływu w rurach. Była to zarazem wiodąca przesłanka skłaniająca autora do podjęcia tego tematu. Dodatkowym atutem wspierającym podjęte w tej pracy badania jest ich potencjalny, aplikacyjny charakter. Duża ilość istniejących w przyrodzie i w przemyśle wodnych roztworów polimerowo-micelarnych zawiera jeden lub więcej z tych składników. Należą do nich płyny biologiczne, np. krew, gdzie polimerem jest białko zaś substancją powierzchniowo czynną – cholesterol, produkty żywnościowe, np. mleko, w strukturze którego jest również białko, natomiast substancją powierzchniowo czynną jest cholesterol. Warto również wspomnieć o innych zastosowaniach układów polimerowo-micelarnych, przy produkcji kosmetyków, farb oraz w przemyśle naftowym (regeneracja oleju), w transporcie ścieków komunalnych, itp.

Celem przeprowadzenia ilościowo-jakościowej analizy wyników badań doświadczalnych przedstawiono je w układzie pseudoreostabilnych liczb kryterialnych (1) i (2). Jak wiadomo krzywe oporów reostabilnych cieczy nienewtonowskich w tak zdefiniowanym układzie zmiennych bezwymiarowych sprowadzają się do pojedynczej krzywej w całym zakresie zmodyfikowanych liczb Reynoldsa (1), identycznej z klasyczną, newtonowską krzywą, opisaną w zakresie laminarnym równaniem Fanninga i w zakresie turbulentnym równaniem Blasiusa. Dlatego m.in. każde odchylenie krzywej oporów wykazującej anormalnie zmniejszone opory od pseudoreostabilnej krzywej Blasiusa pozwala na jednoznaczną identyfikację wpływu dodatków polimerowych, SPC i soli na zakres i zasięg badanego zjawiska.

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

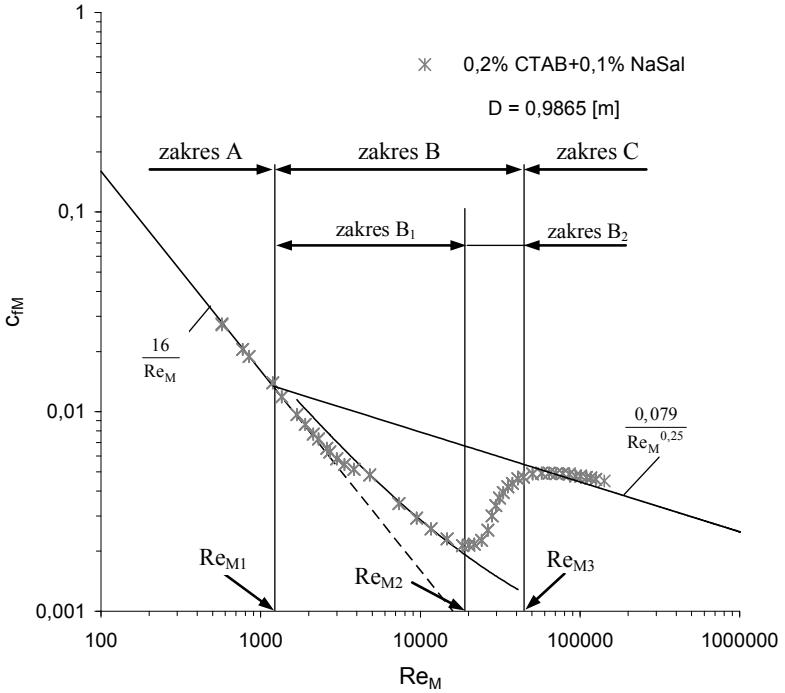
$$\mathbf{c}_{\mathrm{fM}} = \frac{\frac{D \cdot \Delta p}{4 \cdot L}}{\frac{\rho \cdot u_m^2}{2}} \cdot \left[\frac{2 \cdot (n+1)}{3 \cdot n + 1}\right]^{2,5} \tag{2}$$

Wybór takiego układu współrzędnych podyktowany był ponadto tym, że znacznie ułatwił rozpoznanie i opis charakterystycznych dla zjawiska stref przepływu. Do badań wykorzystano nowoczesny reometr kapilarno-rurowy własnej konstrukcji, opisany szczegółowo w pracy [10]. Reprezentatywne wyniki przeprowadzonych badań doświadczalnych przedstawiono na rys. 1–4, gdzie pokazano charakterystyczne strefy redukcji oporów roztworów o różnym składzie chemicznym. Jako dodatki redukujące opory przepływu wody wybrano następujące substancje:

– niejonowy polimer (PEO) – poly(ethylene oxide) $(-CH_2CH_2O-)_n$, $M_V = 8 \cdot 10^6$,

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

– kationowy środek powierzchniowo czynny (CTAB), $C_{19}H_{42}BrN$, $M_r = 364{,}46$ – bromek heksadecylotrójmetyloamoniowy,
– sól (NaSal) – salicylan sodu $C_7H_5NaO_3$, $M_r = 160{,}11$.



Rys. 1. Schemat charakterystycznych stref krzywej oporów przepływu cieczy micelarnej; roztwór CN: A – zakres laminarny, B – zakres przejściowy, B_1 – stabilna strefa przejściowa, B_2 – niestabilna strefa przejściowa, C – zakres turbulentny

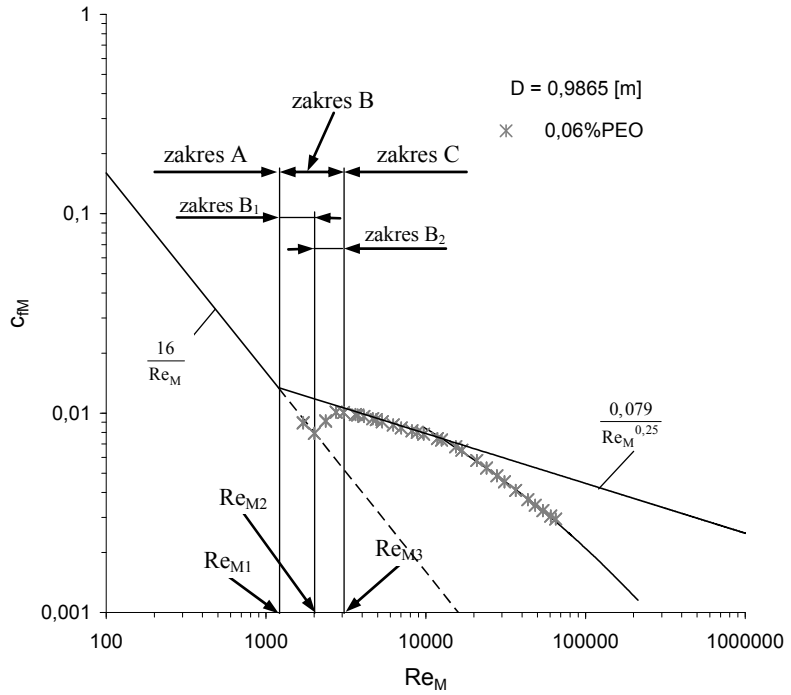
Fig. 1. Diagram of characteristic zones of friction factor curve for micellar liquid; solution CN: A – laminar flow range, B – transition zone, B_1 – stable transition zone, B_2 – unstable transition zone, C – turbulent flow range

Roztwory o różnym składzie dodatków oznaczono następującymi, umownymi symbolami:
– roztwór PEO (polimerowy) – symbolem „P”,
– roztwór CTAB (substancji powierzchniowo czynnej) – symbolem „C”,
– roztwór CTAB+PEO (substancja powierzchniowo czynna z dodatkiem polimeru) – symbolem „CP”,
– roztwór CTAB+NaSal (micelarny) – symbolem „CN”,
– roztworów CTAB+NaSal + PEO (polimerowo-micelarny) – symbolem „CNP”.

Ważnym punktem wyjściowym analizy jest stwierdzony eksperymentalnie fakt, że dodanie do wody czystej substancji powierzchniowo czynnej CTAB nie wywołuje redukcji oporów w zakresie turbulentnym oraz nie prowadzi do zmiany newtonowskiego zachowania się roztworu „C” w sensie reologicznym. Świadczą o tym typowo

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

newtonowskie krzywe oporów, które, bez względu na wielkość średnicy rury, opisane są w zakresie laminarnym równaniem Fanninga i w zakresie turbulentnym równaniem Blasiusa. W tym przypadku nie stwierdzono żadnych anormalnych efektów. Dopiero dodanie soli NaSal do roztworu CTAB, w wyniku czego tworzy się roztwór typu „CN", wywołuje niezwykle efektowną redukcję oporów przepływu. Dotyczy to zwłaszcza wydłużonej, stabilnej strefy przejściowej (por. rys. 1), tj. $Re_{Mkr1} < Re_M < Re_{Mkr2}$.



Rys. 2. Schemat charakterystycznych stref krzywej oporów przepływu cieczy polimerowej; roztwór P: A – zakres laminarny, B – zakres przejściowy, B_1 – stabilna strefa przejściowa, B_2 – niestabilna strefa przejściowa, D – zakres turbulentny

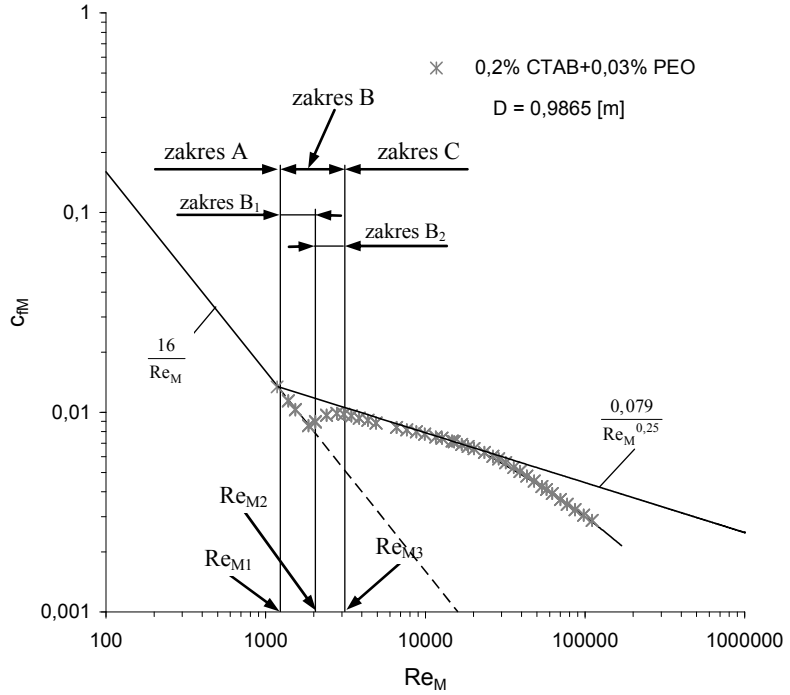
Fig. 2. Diagram of characteristic zones of friction factor curve for drag reducing polymeric liquid; solution P: A – laminar flow range, B – transition zone, B_1 – stable transition zone, B_2 – unstable transition zone, C – turbulent flow

Warto przy tym zauważyć, że krytyczna wartość liczby Reynoldsa Re_{M1} jest wyraźnie mniejsza od jej wartości w przypadku reostabilnej cieczy nienewtonowskiej i wynosi w przybliżeniu 1200, natomiast utrata stabilności ruchu laminarnego narasta bardzo łagodnie w miarę wzrostu liczby Reynoldsa. W tej strefie względna redukcja oporów jest największa.

Po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości liczby Re_{M2} następuje gwałtowny zanik zjawiska redukcji oporów i po przekroczeniu Re_{M3} ciecz zachowuje się jak klasyczna reostabilna ciecz nienewtonowska. W zakresie laminarnym krzywa oporów opisana jest takim samym jak w przypadku reostabilnych cieczy nienewtonowskich równaniem

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Fanninga, przy czym – co warte jest szczególnego podkreślenia – obserwuje się efektywny wzrost strat ciśnienia w zakresie laminarnym przy zadanej liczbie Re, odniesionej do rozpuszczalnika. Wynika to ze wzrostu lepkości pozornej roztworu „CN" w porównaniu z lepkością rozpuszczalnika.

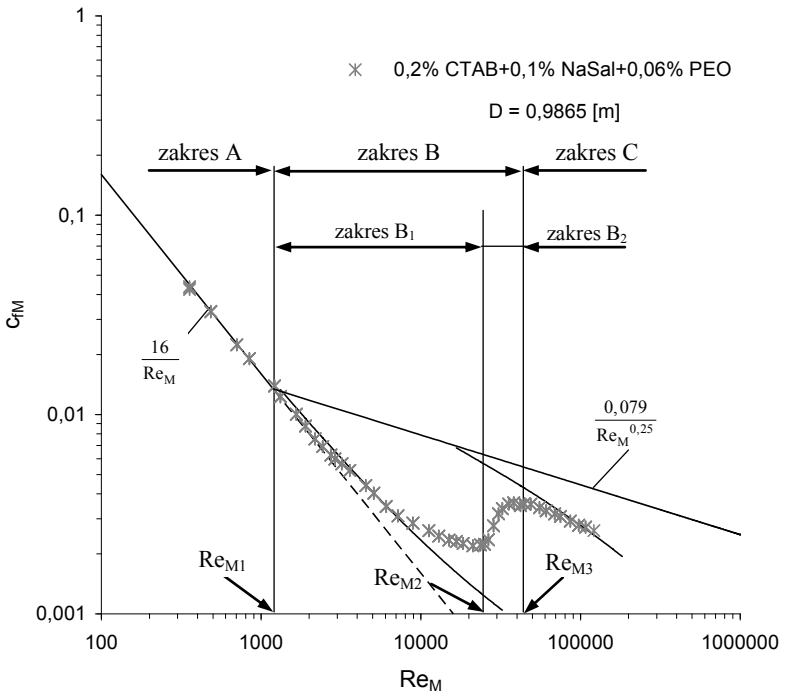


Rys. 3. Schemat charakterystycznych stref krzywej oporów przepływu roztworu substancji powierzchniowo czynnej z dodatkiem polimeru; roztwór CP: A – zakres laminarny, B – zakres przejściowy, B_1 – stabilna strefa przejściowa, B_2 – niestabilna strefa przejściowa, C – zakres turbulentny

Fig. 3. Diagram of characteristic zones of friction factor curve for drag reducing surfactant/polymeric liquid; solution CP: A – laminar flow range, B – transition zone, B_1 – stable transition zone, B_2 – unstable transition zone, C – turbulent flow

Podobną, spektakularną redukcję oporów przepływu wywołuje dodanie do wody wielkocząsteczkowego PEO. Zasadnicza różnica między roztworami typu „CN" i „P" polega na tym, że wyraźne zmniejszenie oporów obserwuje się w zakresie turbulentnym, tj. po przekroczeniu Re_{M3}, podczas gdy w zakresie laminarnym krzywa oporów nie różni się od krzywej Fanninga cieczy reostabilnej oraz zasięg i charakter strefy przejściowej $Re_{M1} < Re_M < Re_{M3}$ jest zbliżony do typowego dla cieczy reostabilnych przedziału zmienności pseudonewtonowskiej liczby Reynoldsa (1). Zilustrowano to na rys. 2, gdzie na przykładzie 0,06% roztworu PEO zaznaczono charakterystyczne dla zjawiska Tomsa zakresy przepływu.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 4. Schemat charakterystycznych stref krzywej oporów przepływu roztworu polimerowo--micelarnego; roztwór CNP: A – zakres laminarny, B – zakres przejściowy, B_1 – stabilna strefa przejściowa, B_2 – niestabilna strefa przejściowa, C – zakres turbulentny

Fig. 4. Diagram of characteristic zones of friction factor curve for drag reducing polymer/micellar liquid; solution CNP: A – laminar flow range, B – transition zone, B_1 – stable transition zone, B_2 – unstable transition zone, C – turbulent flow

Analogiczny przebieg krzywej oporów ma miejsce w przypadku roztworów „CP". Dodanie polimeru PEO do roztworu substancji powierzchniowo czynnej CTAB wywołuje identyczny, w sensie jakościowym i ilościowym, efekt obniżenia strat ciśnienia w zakresie przepływu turbulentnego jak w przypadku wodnych roztworów polimeru. Świadczą o tym m.in. przykładowe dane przytoczone na rys. 3.

Szczególnie interesująco zachowują się wieloskładnikowe roztwory utworzone w wyniku jednoczesnego dodania do rozpuszczalnika dodatku substancji powierzchniowo czynnej, soli i wielkocząsteczkowego polimeru „CNP". Stwierdzono, że dodanie polimeru do roztworu „CN" wzmaga zjawisko redukcji oporów, charakterystyczne dla roztworów „CN", nie tylko w strefie przejściowej $Re_{M1} < Re_M < Re_{M2}$, ale szczególnie w zakresie turbulentnym, tj. po przekroczeniu Re_{M3}. Daje się również zauważyć wyraźny wzrost wartości krytycznych liczb Reynoldsa Re_{M2} i Re_{M3} w porównaniu z odpowiednimi wartościami tych liczb w przypadku „CN". Wyniki badań przedstawione na rys. 4 potwierdzają postawioną w p. tezę o istotnym rozszerzeniu i nasileniu się anormalnej redukcji oporów, zwłaszcza w turbulentnym zakresie przepływu w rurach, w wyniku

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

zmieszania roztworu polimerowego z roztworem micelarnym. Charakterystyczne dla roztworów „CNP” zakresy przepływu zaznaczono na ryc. 4, gdzie posłużono się przykładem wodnego roztworu 0,2% CTAB, 0,1% NaSal i 0,06% PEO.

3. Wnioski

Dokonano porównania wpływu rodzaju dodawanych substancji na wielkość i zasięg zjawiska redukcji oporów dla trzech wybranych średnic rur. Z analizy uzyskanych danych doświadczalnych wynika, że:

- dodatek polimeru wywołuje wyraźną redukcję oporów w zakresie turbulentnym,
- dodatek SPC nie wywołuje żadnych anormalnych efektów klasycznej krzywej oporów,
- dodatek SPC i soli powoduje pojawienie się stabilnej strefy przejściowej, w której ma miejsce spektakularna redukcja oporów, z reguły większa od tej obserwowanej w przypadku „P”,
- jednoczesne dodanie SPC, soli i polimeru powoduje wydłużenie stabilnej strefy przejściowej w porównaniu z przypadkiem „CN” oraz pojawienie się dodatkowo strefy anormalnej redukcji oporów w zakresie turbulentnym.

Oznaczenia

c_{fM}	–	modified Fanning friction factor	
D	–	pipe diameter	[m]
K	–	consistency constant	[kgs^{n-2}/m]
L	–	pipe length	[m]
n	–	non-Newtonian flow index	
Re_M	–	modified Reynolds number	
ρ	–	density	[kg/m^3]

Literatura

[1] Toms B. A.: Proceedings of the International Congress of Rheology, vol. II, Powder Technology, Amsterdam, 1949, 135.
[2] White A.: Nature, **214**, 1967, 585.
[3] Hou Z., Li Z., Wang H.: Colloid Polym. Sci., **277**, 1999, 1011.
[4] Panmai S., Prud R. K., Peiffer D. G., Jockusch S., Turro N. J.: Langmuir, **18,** 2002, 3860.
[5] Witte F. M., Engberts J. B. F. N.: Colloid Surfaces, **36**, 1989, 417.
[6] Colby R. H.: *Rheology of polymer / surfactant aqueous mixtures*, Royal Society of Chemistry and British Society of Rheology Joint Research Conference, Durham, UK, Book of Abstract, 2000.
[7] Matras Z., Malcher T.: Czasopismo Techniczne z. 5-M/2001, 137.
[8] Matras Z., Walczak S.: Inż. Chem. Proces., **27**, 2006, 965.
[9] Matras Z., Walczak S.: Inż. i Ap. Chem. **4–5**, 2007, 87.
[10] Matras Z.: Inż. Chem. i Proces., **24**, 2003, 139.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ