

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE WODNYCH ROZTWORÓW KARBOKSYMETYLOCELULOZY STOSOWANYCH JAKO LEPISZCZE DO OTRZYMYWANIA FORMOWANYCH WĘGLI AKTYWNYCH

Zdzisław Czechowski, Marek Kielczewski

Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademia Rolnicza w Poznaniu

Andrzej Chodyński, Krystyna Olejniczak

Główny Instytut Górnictwa w Katowicach

Dyrektor Instytutu Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu:
prof. dr hab. inż. Zdzisław Czechowski

Określono właściwości reologiczne wodnych roztworów karboksymetylocelulozy o średnim i wysokim stopniu podstawienia łańcucha. W pracy zastosowano uogólniony model matematyczny cieczy opracowany przez Schulmana. Wyznaczono parametry reologiczne równania Ostwalda i de Waele'a, takie jak współczynnik konsystencji k oraz wskaźnik potęgowy charakterystycznego płynięcia n w zależności od temperatury (293 - 363°K) i stężenia roztworu (3 - 7%), a także w odniesieniu do past węglowo-lepiszczowych.

WPROWADZENIE

W Polsce podstawowym lepiszczem używanym w produkcji formowanych węgli aktywnych jest preparowana smoła drzewna. Ograniczone jej zasoby i rosnące w świecie zapotrzebowanie na formowane węgle aktywne stwarzają konieczność poszukiwania nowych środków wiążących i opracowania technologii ich otrzymywania, między innymi w oparciu o produkty uboczne przemysłu petrochemicznego [1, 11, 12, 13].

Wstępne badania wykazały, że jako czynnik wiążący przy produkcji formowanych węgli aktywnych można wykorzystać z dobrym efektem wodne roztwory niektórych pochodnych celulozy, w szczególności karboksymetylocelulozy [5]. Dla uczynienia tego w sposób prawidłowy niezbędne jest skupie-

nie uwagi na określeniu reologicznych właściwości odnośnych pochodnych celulozy, a także past węglowych wytworzonych z ich udziałem. Właściwości te odgrywają bowiem istotną rolę przy sporządzaniu i wytłaczaniu past węglowych. Wyniki najnowszych badań układów zawierających lepiszcza o różnych punktach mięknięcia wskazują na dużą rolę ich reologicznych właściwości dla praktyki przemysłowej [3, 4, 9, 14].

CHARAKTERYSTYKA BADANYCH SUROWCÓW

Badaniom poddano roztwory wodne karboksymetylocelulozy o nazwie „Relatin 700 PF” firmy Henkel (RFN) oraz analogiczne roztwory technicznego produktu krajowego o nazwie handlowej „Glikocel”. Produkty te, będące solą sodową karboksymetylocelulozy, wytwarzane są w kilku odmianach, charakteryzujących się różnym stopniem czystości i różnym stopniem podstawienia i w związku z tym różną rozpuszczalnością. Rozpuszczalność glikocelu w wodzie, a także jego lepkość uzależnione są m. in. od stopnia polimeryzacji, stopnia podstawienia, symetryczności rozmieszczenia grup karboksymetylowych w łańcuchu celulozowym. Symbole produkowanych w Polsce glikoceli określają w pierwszym członie literowym stopień ich podstawienia, np. glikocel o średnim stopniu podstawienia „AS”, alkaliczny o wysokim

Tabela 1

Charakterystyka użytych do badań próbek soli sodowej karboksymetylocelulozy
Characteristics features of carboxymethyl cellulose sodium salt samples used in the course of investigations

Oznaczenie Determination	Glikocel							Relatin 700 PF
	AS ₂ -30	AS ₂ -60	AS ₂ -90	AW-10	AW-30	AW-60	AW-90	
Zawartość substancji czynnej S _c % Active substance content S _c %	60,7	62,2	67,5	78,0	57,4	61,1	70,8	90,9
Stopień podstawienia łańcucha D _s % Degree of chain substitution D _s %	67,0	65,8	61,0	50,0	73,6	72,8	61,2	69,8
Zawartość chlorków Cl % Chlorides content Cl %	16,9	16,9	17,9	17,9	18,3	19,2	18,0	0
Zawartość substancji żelujących Z % Gelating substance content Z %	10,5	n.o*	8,5	5,2	0,9	7,7	4,6	n.o.

* Nie oznaczono, non investigated

stopniu podstawienia „AW”, a w drugim członie liczbowym lepkość, np. 10, 30, 60, 90.

Produkty o wysokim stopniu podstawienia i małej lepkości są łatwiej rozpuszczalne. Dla celów porównawczych wykonano doświadczenia związane

z zachowaniem się „reologicznym” relatinu 700 PF oraz roztworów glikocelu AW-30 o stężeniach 3 oraz 5 i 7%, natomiast pozostałe glikocele z serii AW 10, 60 i 90 i AS₂ badano jako roztwory 3%. Tabela 1 zawiera charakterystykę użytych do badań glikoceli [10]. W końcowej fazie doświadczeń, wykonano również analogiczne badania, w których surowcami były pasty sporządzone z udziałem 3 oraz 5 i 7% roztworów relatinu 700 PF oraz 3, a także 5 i 7% roztworów glikocelu AW-30 i pyłu węgla kamiennego typ 34 z kopalni „Dębieńsko”. Zawartość pyłu węglowego w odpowiednich mieszankach wynosiła 40 g na 60 g roztworu środka wiążącego.

METODYKA BADAŃ

Badania reologiczne wykonano na urządzeniu rotacyjnym „Rheotest 2”, produkcji NRD. Jest to przyrząd o współosiowych cylindrach, przy czym zewnętrzny jest nieruchomy, a wewnętrzny wykonuje ruch obrotowy. Proces ścinania badanej próbki następuje w szczelinie między tymi dwoma cylindrami. Zasada pomiaru oparta jest na równoczesnym określeniu prędkości katowej wirującego cylindra i momentu skręcającego, związanego z tym obrotem. Zmieniając częstość obrotów cylindra wirującego zebrano dane doświadczalne, z których przez odpowiednie przeliczenia wyznaczono krzywą płynięcia badanej próbki. W pracy zastosowano dwa zestawy cylindrów o następujących zakresach szybkości ścinania: od 0,1667 do $1,3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Dla dokonania opisu reologicznych właściwości badanych układów przyjęto uogólniony model Schulmana [8] w postaci:

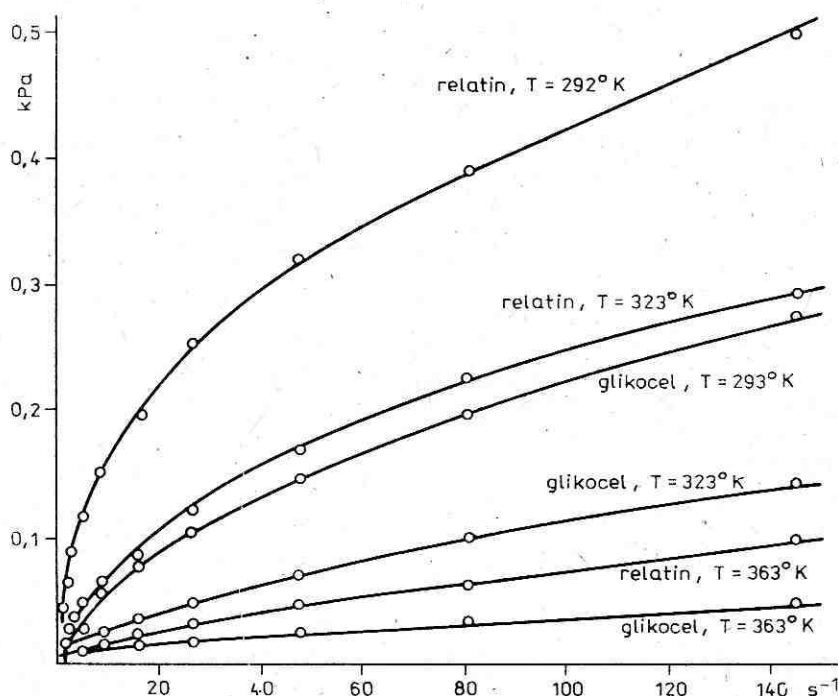
$$\tau^{1/n} = \tau_y^{1/n} + [\eta_p^* \dot{\gamma}]^{1/m},$$

w którym τ — naprężenie styczne, $\dot{\gamma}$ — szybkość ścinania, τ_y — granica płynięcia, η_p^* — lepkość plastyczna, n i m — parametry charakteryzujące właściwości reologiczne układu.

W oparciu o pomiary wstępne stwierdzono, iż w badanych układach ich właściwości reologiczne nie zależą od czasu, lecz od szybkości ścinania.

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Na rysunkach 1 do 3 zestawiono przykładowo wyznaczone z danych doświadczalnych krzywe płynięcia badanych roztworów i past. Kształt tych krzywych upoważnia do wysunięcia stwierdzenia, iż badane roztwory karboksymetylocelulozy o średnim i wysokim stopniu podstawienia łańcucha (glikocele AS i AW) można zaliczyć do grupy płynów reostabilnych nie mających wyraźnie zaznaczonych granic płynięcia. Obserwacja ta pozwala na



Rys. 1. Krzywe płynięcia 7% roztworów relatinu 700 PF oraz glikocelu AW-30

Fig. 1. Flow curves of 7% Relatin and Glikocel AW-30 solutions

Tabela 2

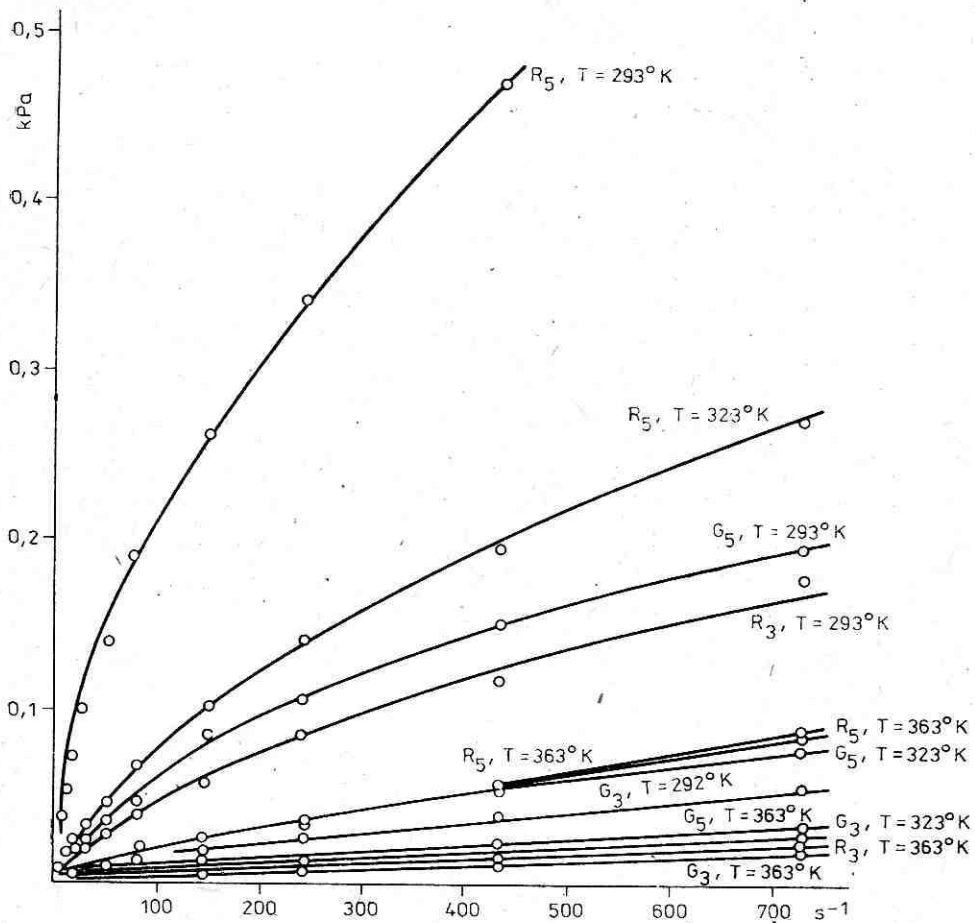
Parametry reologiczne równania potęgowego Ostwalda i de Waele'a 3%-owych wodnych roztworów glikocelu o średnim stopniu podstawienia łańcucha celulozowego

Rheological parameters of Ostwald and de Waele power equation for water solutions of Glikocel with mean degree of cellulosic chain substitution

Glikocel	Temperatura roztworu Solution temperature T, °K	Parametry reologiczne Rheological parameters	
		Wykładnik potęgowy Power index n	Współczynnik konsystencji Consistence ratio K, Pa. s ⁿ
1	2	3	4
Glikocel AS ₁ -10	293	0,92	0,06
	323	0,78	0,08
	363	0,47	0,02
Glikocel AS ₁ -30	293	0,86	0,35
	323	0,83	0,16
	363	0,67	0,14

cd. tab. 2

1	2	3	4
Glikocel AS ₂ -60	293	0,78	2,86
	323	0,84	1,29
	363	0,78	0,56
Glikocel AS ₂ -90	293	0,77	0,28
	323	0,65	0,45
	363	0,51	0,44

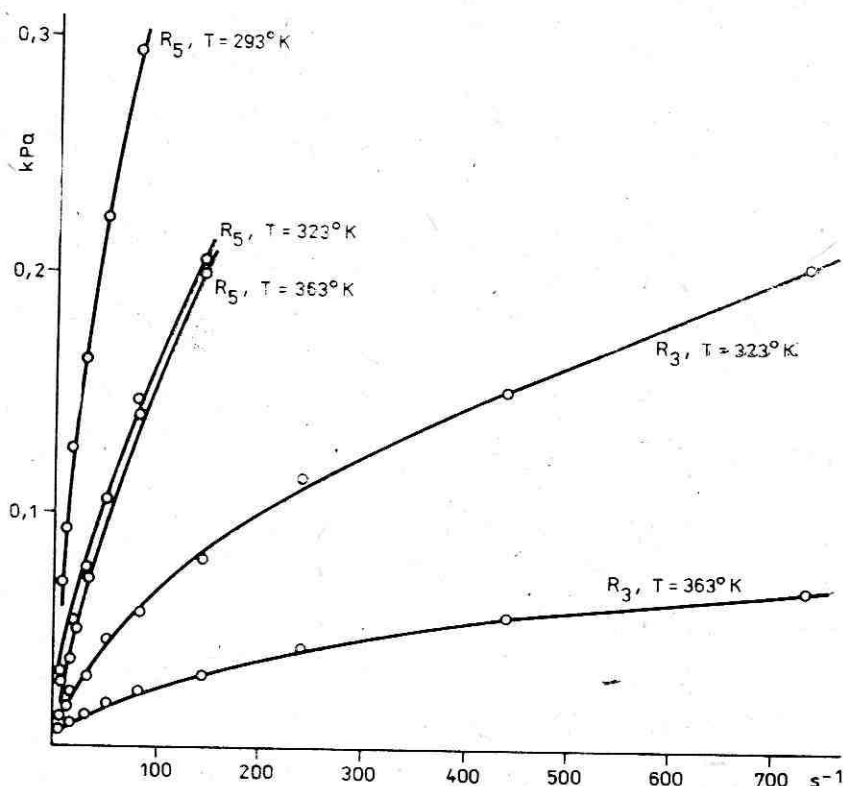


Rys. 2. Krzywe płynięcia roztworów 3% (R₃), 5% (R₅) relatinu 700 PF oraz 3% (G₃) i 5% (G₅) roztworów glikocelu AW-30

Fig. 2. Flow curves of 3% (R₃) and 5% (R₅) Relatin 700 PF solutions and 3% (G₃) and 5% (G₅) Glikocel AW-30 solutions

przyjęcie w odniesieniu do badanych próbek reologicznego modelu matematycznego opisu układu nienewtonowskiego zaproponowanego przez Ostwalda i de Waele'a [7].

Wartości parametrów reologicznych tego modelu, takie jak współczynnik konsystencji k oraz wskaźnik potęgowy charakterystycznego płynięcia n wyznaczonego poprzez zlogarytmowanie wartości naprężenia stycznego τ i szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ uzyskując funkcję $\log \tau = f[\log \dot{\gamma}]$. Uzyskano w ten sposób postać liniową tegoż równania, a wyliczone wartości parametrów reologicznych modelu podano w tabeli 2 do 6. Jak wynika z tych danych wartości wykładnika potęgowego równania $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$ mają wartości $n < 1$ i leżą w przedziale 0,4 - 0,9. Dowodzi to, iż badane roztwory zaliczyć należy ponadto do układów rozrzedzonych ścinaniem, których lepkość pozorna winna maleć wraz z podwyższaniem szybkości ścinania.



Rys. 3. Krzywe płynięcia mieszanek relatinu 700 PF z pyłem węglowym: z dodatkiem 3% roztworu relatinu (R_3) oraz 5% roztworu relatinu (R_5)

Fig. 3. Flow curves of mixtures of Relatin 700 PF with coal dust with the addition of 3% Relatin (R_3) and 5% (R_5) Relatin solutions

Tabela 3

Parametry reologiczne równania potęgowego Ostwalda i de Waele'a 3%-owych wodnych roztworów glikocelu o wysokim stopniu podstawienia łańcucha celulozowego

Rheological parameters of Ostwald and de Waele power equation for 3% water solutions of Glikocel with high degree of cellulosic chain substitution

Glikocel	Temperatura roztworu Solution temperature T, °K	Parametry reologiczne Rheological parameters	
		Wykładnik potęgowy Power index n	Współczynnik konsystencji Consistence ratio K, Pa. s ⁿ
Glikocel AW-10	293	0,68	0,14
	323	0,46	0,21
	363	0,54	0,09
Glikocel AW-30	293	0,81	0,30
	323	0,80	0,12
	363	0,72	0,11
Glikocel AW-90	293	0,64	0,33
	323	0,84	0,04
	363	0,79	0,03

Tabela 4

Parametry reologiczne równania potęgowego Ostwalda i de Waele'a wodnych roztworów glikocelu AW-30 o wysokim stopniu podstawienia łańcucha celulozowego

Rheological parameters of Ostwald and de Waele power equation for water solutions of Glikocel AW-30 with high degree of cellulosic chain substitution

Stężenie roztworu Mass concentration of the solution C, % masowe	Temperatura roztworu Solution temperature T, °K	Parametry reologiczne Rheological parameters	
		Wykładnik potęgowy Power index n	Współczynnik konsystencji Consistence ratio K, Pa. s ⁿ
5	293	0,70	2,17
	303	0,77	2,31
	313	0,84	0,52
	323	0,82	0,38
	333	0,78	0,28
	343	0,79	0,28
	353	0,79	0,18
	363	0,79	0,18
7	293	0,57	16,05
	303	0,43	20,40
	313	0,62	7,99
	323	0,52	9,18
	343	0,51	5,89
	353	0,49	5,01
	363	0,42	5,15

Tabela 5

Parametry reologiczne równania potęgowego Ostwalda i de Waele'a wodnych roztworów relatinu 700 PF w zależności od stężenia i temperatury

Rheological parameters of Ostwald and de Waele power equation for Relatin 700 PF water solutions in dependence on concentration and temperature

Stężenie roztworu Mass concentration of the solution C, % masowe	Temperatura roztworu Solution temperature t, °K	Parametr reologiczny Rheological parameters	
		Wykładnik potęgowy Power index n	Współczynnik konsystencji Consistence ratio K, Pa. s ⁿ
3	293	0,72	1,52
	303	0,74	1,02
	313	0,76	0,51
	323	0,55	0,85
	333	0,87	0,19
	343	0,82	0,24
	353	0,87	0,14
	363	0,85	0,08
5	293	0,78	7,92
	323	0,65	3,40
	363	0,80	0,49
7	293	0,46	52,82
	323	0,55	19,25
	363	0,62	4,20

Tabela 6

Parametry reologiczne równania Ostwalda i de Waele'a past o zmiennym składzie karboksymetyloceluloza-pył węglowy-woda

Rheological parameters of Ostwald and de Waele power equation for pastes composed of carboxymethyl cellulose, coal dust and water

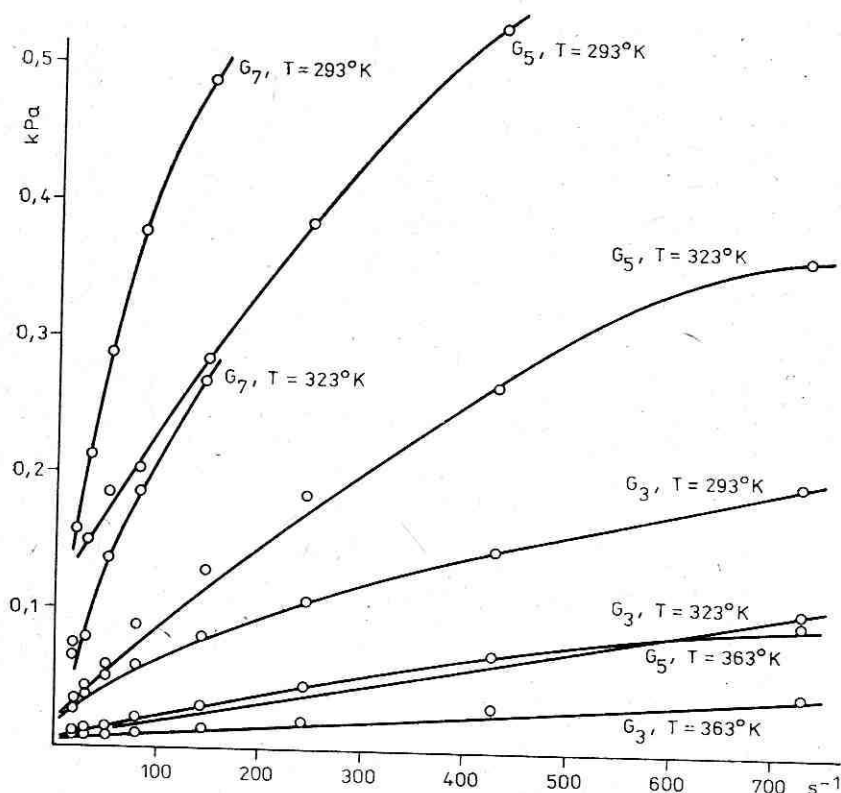
Skład pasty (części masowe) Paste composition (mass parts)	Temperatura pasty Paste temperature T, °K	Parametry reologiczne Rheological parameters	
		Wykładnik potęgowy Power index n	Współczynnik konsystencji Consistence ratio K, Pa. s ⁿ
1,8 cz. glikocel AW-39 40,8 cz. pył węglowy — coal dust 58,2 cz. woda — water	300	0,57	4,79
1,8 cz. relatin 700 PF 40,0 cz. pył węglowy — coal dust 58,2 cz. woda — water	323	0,57	4,79
3,0 cz. relatin 700 PF 40,0 cz. pył węglowy — coal dust 57,0 cz. woda — water	293	0,52	28,75
	323	0,64	8,76
	363	0,57	11,07

Zaobserwowano, że badane roztwory wodne glikoceli i relatinu, zwłaszcza w niższych przedziałach stężeń, nie wykazują wyraźnej granicy płynięcia [$\tau_y=0$] dla modelu uogólnionego Schulmana.

Wprowadzenie natomiast cząstek ciała stałego do tych roztworów (cząstki pyłu węglowego), jak wykazują dane zawarte na rysunku 4 i w tabeli 6, wpływa na zmianę właściwości reologicznych zawiesiny. Przebieg krzywych przedstawionych na rysunku 4 wskazuje, iż zawiesiny te podporządkować można reologicznemu modelowi Bingham'a [7], w postaci

$$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \dot{\gamma}.$$

Analiza zmian współczynnika konsystencji k w zależności od stężenia roztworu wskazuje na pewną korelację pomiędzy obu zmiennymi. Zwiększenie stężenia roztworów karboksymetylocelulozy w badanym przedziale wpływa

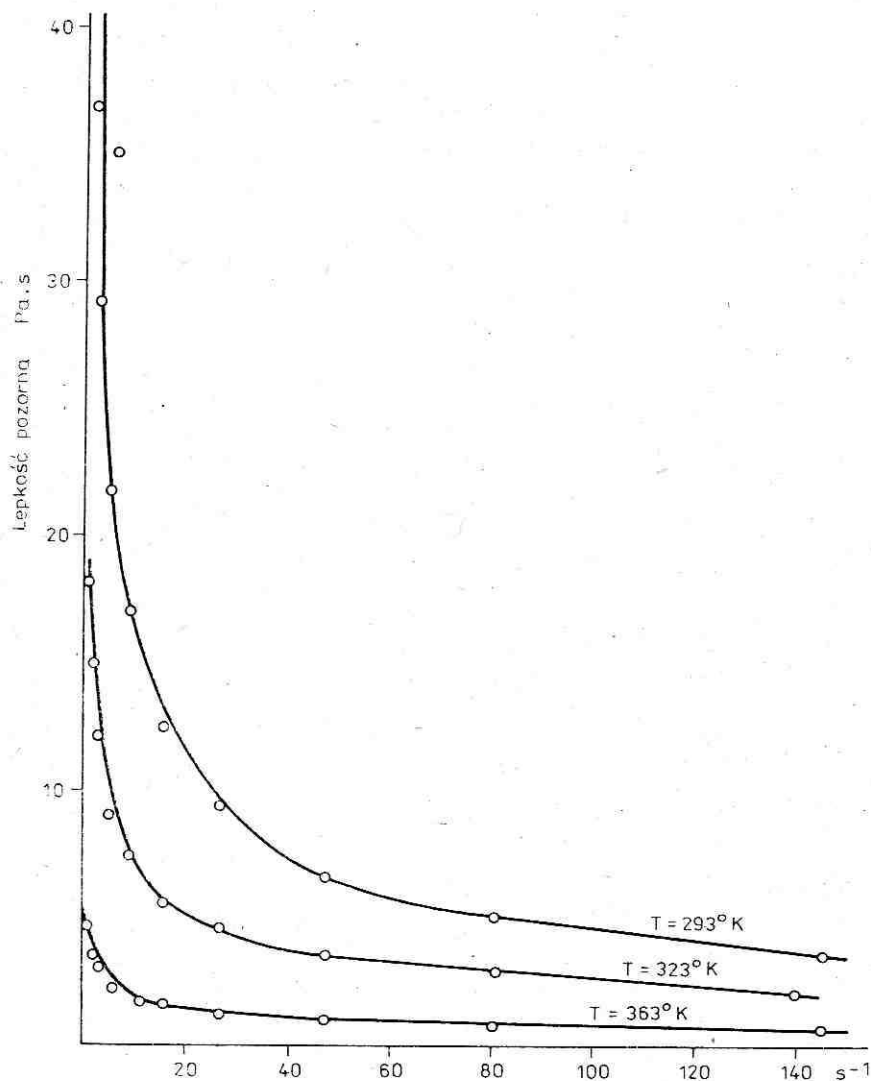


Rys. 4. Krzywe płynięcia mieszanek glikocelu AW-30 z pyłem węglowym: z dodatkiem 3% roztworu glikocelu (G_3), 5% roztworu glikocelu (G_5) oraz 7% roztworu glikocelu (G_7)

Fig. 4. Flow curves of mixtures of Glikocel AW-30 with coal dust with the addition of 3% and 7% (G_3 , G_5 , and G_7) Glikocel solutions

na zwiększenie wartości współczynnika konsystencji występującego w równaniu potęgowym Ostwalda i de Waele'a.

Odwrotnie natomiast oddziałuje na wartości tego parametru podwyższenie temperatury roztworu.



Rys. 5. Zależność lepkości pozornej od szybkości ścinania 7% roztworów relatinu 700 PF

Fig. 5. Dependence of apparent viscosity of the shearing rate of 7% Relatin 700 PF solutions

W zakończeniu podsumowania stwierdza się, iż:

1. Roztwory wodne glikoceli technicznych AS i AW o średnim i wysokim stopniu podstawienia łańcucha celulozowego w badanym przedziale stężeń należy zaliczyć do nienewtonowskich płynów reostabilnych, nie posiadających wyraźnie zaznaczonej granicy płynięcia, wykazujących zjawisko rozrzedzania ścinaniem w zakresie szybkości ścinania $1,66 \cdot 10^{-1} + 1,33 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

2. Zawiesiny pyłu węglowego o udziale około 40% masowych ciała stałego w badanych roztworach glikoceli posiadają granicę płynięcia. Można je zatem zaliczyć do grupy układów reologicznych odpowiadających modelowi Binghama. Badane układy zwłaszcza dla wyższych temperatur posiadają zbliżony do liniowego przebieg krzywych płynięcia.

3. Zaobserwowano, że obniżanie stężenia badanych roztworów karboksymetylocelulozy przy równoczesnym podwyższaniu temperatury sprzyja przekształcaniu się nienewtonowskich właściwości układów w układy zbliżone do roztworów newtonowskich.

Praca wpłynęła do Redakcji w październiku 1982.

LITERATURA

1. Babel K., Czechowski Z., Dębowski Z., Kiełczewski M.: Nowe środki wiążące do produkcji granulowanych węgli aktywnych. Biuletyn Wojskowego Instytutu Chemii i Radiometrii, 1979, 2: 158 - 169.
2. Chodyński A., Sonelski M.: Rola i dobór lepiszcz do otrzymywania formowanych węgli aktywnych. Koks-Smoła-Gaz, 1977, 22, 10: 256 - 263.
3. Chodyński A., Olejniczak K.: Własności reologiczne smół drzewnych i węglowych jako składników lepiszcz do otrzymywania węgli aktywnych. Koks-Smoła-Gaz, 1980, 24, 1: 6 - 9.
4. Chodyński A.: Własności reologiczne past smołowo-węglowych. Koks-Smoła-Gaz, 1981, 26, 1: 15 - 17.
5. Чеховски З., Келчэвски М., Бабэл К.: Использование карбоксиметилцеллюлозы как связующего при получении формованных активных углей. Международный симпозиум учебных стран — членов СЭВ. Тезисы докладов с. 140 - 142. Рига, Зинатне 1982.
6. Dębowski Z., Czechowski Z.: Badania własności węgli aktywnych formowanych przy użyciu smoły drzewnej. Prace GIG, Seria Dodatkowa, Katowice 1974.
7. Kemblowski Z.: Reometria płynów nienewtonowskich. Warszawa 1973.
8. Лыков А. В., Шульман З. П.: Реофизика и реодинамика текучих систем. Москва 1970.
9. Мирошниченко И. Б., Рахманбердыев Г., Иссадзанов Б.: Реологические свойства концентрированных растворов водоростворимой ацетилцеллюлозы. Ж. Прикл. Химии 1978, 51, 3: 713 - 718.
10. Norma Branżowa: nr BN — 75/6069-05.
11. Patent PRL nr 106 480.
12. Patent PRL nr 113 162.
13. Rusin E., Pilch-Kowaleczyk A., Hulisz S., Czechowski Z., Kiełczewski M., Turonek M., Grzywaczewska D.: Zastosowanie produktów upłynniania węgla do otrzymywania sorbentów. Przegl. Gór. 1982, 38 (69): 11 - 12 (711 - 712), 207 - 210.

14. Seves A.: Rheologische Aspekten beim spinnen aus celluloselösungen: rheometrie. Cellulose Chem. Technol. 1981, 15, 4; 446 - 453.

З. Чеховски, М. Келчевски, А. Ходыньски, К. Олейничак

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ
СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМИРОВАННЫХ
АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Резюме

Работа содержит результаты исследований реологических свойств водных растворов (3 - 7%-ных) карбоксиметилцеллюлозы со средней и высокой степенью замещения цепи, а также некоторых каменноугольных паст, изготовленных на их основе. Реологические испытания были проведены с применением ротационного устройства типа Реотест-2 в области температур 293 - 363°K со скоростью скалывания $1,66 \cdot 10^{-1}$ — $1,33 \cdot 10^4$ S⁻¹. Для описания реологических свойств испытуемых композиций была использована математическая модель Шульмана. На основании этой модели установлено, что испытуемые растворы можно отнести к группе неньютоновских реостабильных жидкостей, не имеющих заметного предела текучести. Это позволило принять для испытуемых растворов натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы реологическую степенную модель системы, предложенную Оствальдом и де Ваелем, а также вычислить такие реологические параметры этой модели как коэффициент консистенции k и степенной показатель характерной текучести n .

Z. Czechowski, M. Kielczewski, A. Chodyński, K. Olejniczak

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE CARBOXYMETHYL
CELLULOSE USED AS A BONDING AGENT IN THE PRODUCTION OF SHAPED
ACTIVE CARBON

Summary

Research concerning the determination of rheological properties of water-soluble carboxymethyl cellulose (3 — 7% solutions) with mean and high chain substituting degree, as well as properties of produced from this material carbonic pastes is reported in the paper. Rheological investigations were carried out at 293 - 363°K temperature and shearing rate $1.66 \cdot 10^{-1}$ — $1.33 \cdot 10^4$ S⁻¹ using the rotary device of Rheostat — 2 type.

In order to obtain the description of rheological properties of investigated systems, generalizing mathematical Szulman's model was accepted. It was found on the basis of this model, that investigated solutions can be classified as belonging to a group of rheostatic non-newtonian fluids without clearly defined flow limit. This assumption allowed for the acceptance — in regard to investigated carboxymethyl cellulose solutions — non-newtonian rheological model suggested by Ostwald and de Waele and for the calculation of this model rheological parameters such as consistence ratio k and power index of characteristic flow n .