

Karol ULATOWSKI<sup>1</sup>, Anna MACIEJEWSKA<sup>1</sup>, Andrzej MRÓZ<sup>2</sup>, Paweł SOBIESZUK<sup>1</sup>

e-mail: pawel.sobieszuk@pw.edu.pl

<sup>1</sup> Zakład Biotechnologii i Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa<sup>2</sup> NET Water Technologies, 05-806 Sokolów

## Badanie właściwości fizykochemicznych dyspersji mikro- i nanopęcherzyków azotu w cieczach

### Wstęp

Mikro- i nanopęcherzyki są kulistymi domenami gazu w cieczy, których średnica jest mniejsza odpowiednio od 50  $\mu\text{m}$  (mikropęcherzyki) i 1  $\mu\text{m}$  (nanopęcherzyki) [Tsuge, 2015]. Dyspersja takich pęcherzyków gazów jest nowym, coraz częściej stosowanym układem gaz-ciecz. Duża część badań na temat dyspersji pęcherzyków w tych skalach dotyczy ich aplikacji, zaś badania podstawowe, szczególnie w przypadku dyspersji nanopęcherzyków, nie są rozległe. Poznanie wpływu obecności mikro- lub nanopęcherzyków na właściwości makroskopowe dyspersji, takie jak lepkość, napięcie powierzchniowe i zwilżalność powierzchni jest kluczowe z punktu widzenia inżynierii chemicznej i procesowej szczególnie podczas prowadzenia obliczeń związanych z reżimem przepływu lub efektami przyściennymi.

Jedną z najpopularniejszych metod generacji dyspersji mikro- i nanopęcherzyków jest wykorzystanie ceramicznych lub szklanych membran porowatych. Po jednej stronie membrany płynie ciecz, zaś po drugiej znajduje się gaz pod ciśnieniem. Pod wpływem ciśnienia gaz przechodzi przez pory membrany i tworzy uwypuklenia, a płynąca ciecz wywiera na nie naprężenia ścinające. Elementy gazu są następnie odrywane od powierzchni membrany tworząc pęcherzyki. Im wyższa jest prędkość przepływu cieczy, tym większe są naprężenia ścinające i tym mniejsze objętości gazu mogą być odrywane od powierzchni membrany, tworząc mniejsze pęcherzyki [Kukizaki i Goto, 2006].

### Badania doświadczalne

#### Generacja nanodyspersji

Generacja pęcherzyków była prowadzona w układzie z trzema cylindrycznymi membranami porowatymi z węgla krzemowego. Pory membrany miały średnicę 200 nm. Jako gaz procesowy używany był azot, zaś fazę ciekłą stanowiła woda dejonizowana. Układ pracował w obiegu zamkniętym przez 1 godzinę, a przepływ cieczy wymuszony był za pomocą wirowej zanurzeniowej pompy KAYOBA 650-460. W ten sposób otrzymano 2 litry nanodyspersji pęcherzyków, zwanej dalej nanodyspersją.

#### Sporządzenie próbek

Sporządzono 5 mieszanin etanolu, wody i nanodyspersji, których składy przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Składy próbek

| Etanol [ml] | Woda [ml] | Nanodyspersja [ml] |
|-------------|-----------|--------------------|
| 0           | 50        | 50                 |
| 10          | 40        | 50                 |
| 20          | 30        | 50                 |
| 30          | 20        | 50                 |
| 40          | 10        | 50                 |

W podobny sposób sporządzono 5 roztworów odniesienia, przy czym objętość nanodyspersji została zastąpiona tą samą objętością wody dejonizowanej. Łącznie sporządzono 10 próbek o objętości 100 ml.

#### Pomiar średnic i rozkładu wielkości pęcherzyków

Pomiar średnic oraz rozkładów wielkości pęcherzyków wykonywany był przy użyciu aparatu Zetasizer Malvern Nano ZS, działają-

cego w oparciu o technikę dynamicznego rozproszenia światła DLS (*Dynamic Light Scattering*). Technika ta opiera się na pomiarze zmian intensywności światła rozproszonego na cząstkach zawieszonych w cieczy w wyniku ich ruchu. Światło lasera jest przepuszczane przez próbkę i rozprasza się na cząstkach. Fotony rozproszonego światła trafiają na światłoczułą matrycę. Na podstawie zmian intensywności światła rozproszonego odpowiednie oprogramowanie określa szybkość dyfuzji cząstek w cieczy. Znajac lepkość cieczy oraz szybkość dyfuzji można określić średnicę cząstki z zależności *Stokesa-Einsteina*

$$d = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (1)$$

gdzie:

 $d$  – średnica cząstki, [m] $D$  – współczynnik dyfuzji cząstki w cieczy, [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ] $k$  – stała Boltzmanna, [ $\text{JK}^{-1}$ ] $T$  – temperatura, [K] $\eta$  – lepkość dynamiczna ośrodka, [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]

Na podstawie wyznaczonych średnic cząstek program wykreśla rozkłady cząstek ze względu na intensywność rozproszonego światła (tzw. rozkład po intensywności). Ponieważ zgodnie z prawem *Rayleigha* intensywność światła rozproszonego jest proporcjonalna do  $d^6$ , program może wykreślić rozkład liczbowy lub objętościowy cząstek. Ze względu na założenia korelacji wykorzystywanych w oprogramowaniu użycie tej techniki jest ograniczone do cząstek, które poruszają się ruchami *Browna*.

Wyznaczanie rozkładu średnic pęcherzyków prowadzono dla dyspersji pęcherzyków bezpośrednio po ich generacji w układzie membranowym dla roztworów etanolu z nanodyspersją oraz dla roztworów, gdzie nanodyspersję zastąpiono wodą. Na podstawie liczbowego rozkładu rozmiarów pęcherzyków określono średnicę *Sautera* z zależności

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2)$$

gdzie:  $n_i$  – udział procentowy cząstek o średnicy  $d_i$ .

#### Pomiar lepkości

Mierzono lepkość sporządzonych roztworów w temperaturze 20°C za pomocą termostatowanego wiskozymetru *Ostwalda*. Stałą kapilary wyznaczono mierząc lepkość wody dejonizowanej.

#### Pomiar napięcia powierzchniowego

Napięcie powierzchniowe każdego ze sporządzonych roztworów określano metodą wiszącej kropli (*pendant drop*) za pomocą aparatu *Drop Shape eAnalyzer* firmy *Krüss*. Kropla roztworu była tworzona na końcu igły ustawionej pionowo strzykawką. Rozmiar kropli był zwiększany aż do momentu zerwania. Oprogramowanie aparatu na podstawie znajomości gęstości cieczy i objętości kropli obserwowanej w kamerze określało masę kropli i na jej podstawie wyznaczało napięcie powierzchniowe roztworu.

#### Pomiar kątów zwilżania

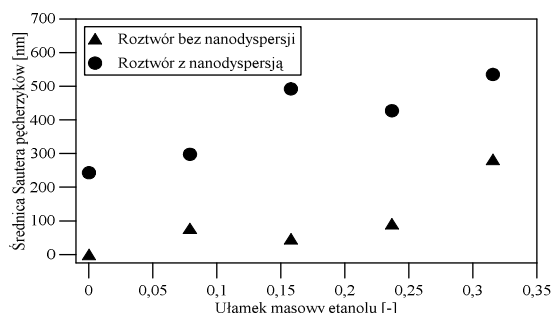
*Drop Shape Analyzer* firmy *Krüss* służył również do pomiaru kątów zwilżania na szkle w powietrzu atmosferycznym. Metoda pomiaru była oparta na osadzeniu kropli cieczy o określonej objętości na szkle i analizie krzywizny powierzchni międzyfazowej.

## Wyniki i dyskusja

### Średnica pęcherzyków

Nanopęcherzyki wygenerowane w układzie membranowym wodzie dejonizowanej miały średnicę Sautera równą  $243 \text{ nm} \pm 18 \text{ nm}$ .

Pomiary wykonane dla mieszanin etanolu i wody (bez dodatku nanodispersji) wykazały obecność pęcherzyków o wielkościach z zakresu 30–80 nm. Istnieją doniesienia literaturowe o samorzutnym tworzeniu się pęcherzyków podczas mieszania etanolu i wody [Qiu *in. al.*, 2017]. Podane tam wartości średnic pęcherzyków powstających w ten sposób są zbliżone do prezentowanych w niniejszej pracy. Dla roztworów z dodatkiem nanodispersji widoczny był wzrost wartości średnicy Sautera pęcherzyków wraz ze wzrostem stężenia etanolu, co widać na rys. 1.

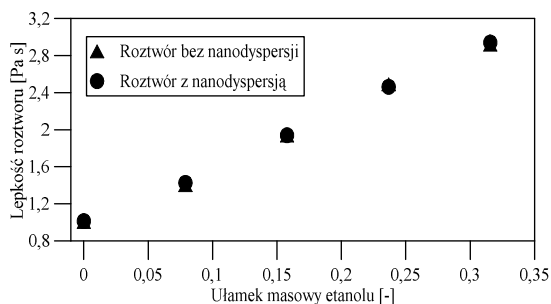


Rys. 1. Średnica Sautera pęcherzyków w funkcji ułamka masowego etanolu dla próbek bez dodatku i z dodatkiem dyspersji

Na uwagę zasługuje fakt, że zmierzone średnice pęcherzyków są różne w roztworach z dyspersją i bez dyspersji. Dla roztworów z dodatkiem dyspersji zaobserwowano wzrost średnicy pęcherzyków wraz ze wzrostem stężenia etanolu od wartości około 300 nm do wartości około 500 nm. Łatwo zauważyć, że przebieg wzrostu średnicy pęcherzyków jest podobny dla roztworów z dodatkiem i bez dodatku nanodispersji. Wzrost stężenia etanolu, a więc spadek napięcia powierzchniowego powoduje wzrost rozmiaru pęcherzyków.

### Lepkość roztworów

Porównanie lepkości roztworów z dodatkiem nanodispersji i bez tego dodatku przedstawiono na rys. 2. Zaobserwowano bardzo nieznaczne różnice w lepkości między roztworami o tym samym stężeniu etanolu, co świadczy o tym, że w stosowanym zakresie stężeń etanolu dodatek nanodispersji nie ma makroskopowego wpływu na lepkość całej dyspersji.

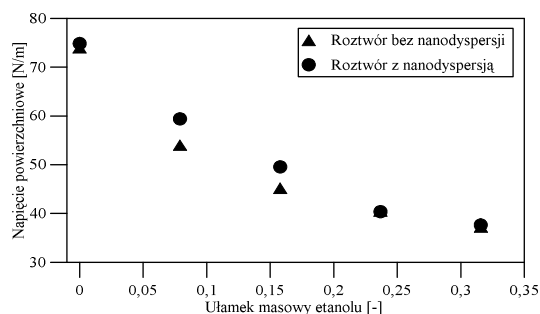


Rys. 2. Porównanie lepkości roztworów etanolu z dodatkiem i bez dodatku nanodispersji w funkcji ułamka masowego etanolu

### Napięcie powierzchniowe roztworów

Rys. 3 przedstawia porównanie napięcia powierzchniowego roztworów etanolu z dodatkiem nanodispersji i bez takiego dodatku. Na uwagę zasługuje wyraźna różnica między punktami dla niskich stężeń etanolu, gdzie roztwór z dodatkiem nanodispersji charakteryzuje się wyższym napięciem powierzchniowym niż roztwór bez takiego dodatku. Przy większych stężeniach etanolu zaobserwowano jedynie nieznaczny wpływ obecności nanodispersji na napięcie

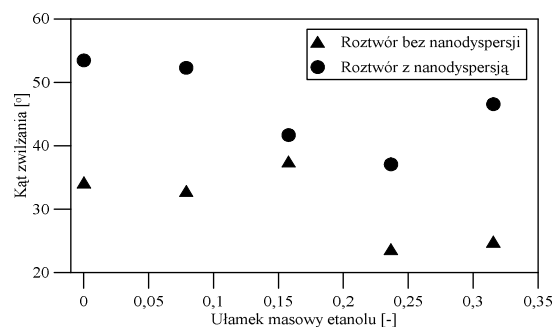
powierzchniowe roztworu. W metodzie wiszącej kropli kluczowym parametrem poprawności pomiaru jest gęstość badanej cieczy. W pracy założono, że obecność nanopęcherzyków azotu nie wpływa znacząco na zmianę gęstości cieczy. Założenie to potwierdzają wyniki doświadczeń przedstawione na rys. 3, ponieważ różnice napięcia powierzchniowego nie są obserwowane dla ułamków masowych etanolu większych od 20%.



Rys. 3. Porównanie napięcia powierzchniowego roztworów etanolu z dodatkiem nanodispersji i bez takiego dodatku w funkcji ułamka masowego etanolu

### Kąty zwilżania roztworów

Porównanie kątów zwilżania na szkle roztworów etanolu z dodatkiem nanodispersji i bez takiego dodatku przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Porównanie kątów zwilżania na szkle roztworów etanolu z dodatkiem nanodispersji i bez takiego dodatku w funkcji ułamka masowego etanolu

Łatwo zauważyć, że w całym zakresie stężeń kąty zwilżania dla roztworu z dodatkiem nanodispersji są wyższe od kątów dla roztworów bez takiego dodatku. Świadczy to o niższym powinowactwie takiego roztworu do szkła, co oznacza, że roztwór z dodatkiem nanodispersji jest bardziej hydrofobowy. Roztwór taki będzie łatwiej ścierny z powierzchni hydrofilowych oraz będzie miał większe powinowactwo do hydrofobowych zanieczyszczeń.

## Wnioski

Badania wpływu obecności nanodispersji pęcherzyków azotu były prowadzone w roztworach etanolu o ułamkach masowych 0–33%. Nanodispersja generowana była w układzie z membraną porowatą. W badanym zakresie stężeń, obecność nanodispersji nie wpływa na lepkość roztworu, podnosi jego napięcie powierzchniowe dla niskich stężeń etanolu (poniżej 20% mas.) oraz zwiększa kąty zwilżania na szkle w całym zakresie stężeń.

## LITERATURA

- Kukizaki M., Goto M., (2006). Size control of nanobubbles generated from Shirasu-porous-glass (SPG) membranes. *Journal of Membrane Science*, 281, 386–396. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.007
- Qiu J., Zou Z., Wang S., Wang X., Wang L., Dong Y., Zhao H. et al., (2017). Formation and Stability of Bulk Nanobubbles Generated by Ethanol–Water Exchange. *ChemPhysChem*, 18, 1345–1350. DOI: 10.1002/cphc.201700010
- Tsuge H., (2015). *Micro- and Nanobubbles. Fundamentals and applications*. Pan Stanford Publishing, Boca Raton