

Piotr MARŁĘGA, Weronika BARANOWSKA, Agata BĄK, Wioletta PODGÓRSKA

e-mail: wioletta.podgorska@pw.edu.pl

Zakład Inżynierii i Dynamiki Reaktorów Chemicznych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Wpływ rodzaju elektrolitu na stabilizację lub destabilizację dyspersji olej-woda w przepływie burzliwym w zbiorniku z mieszadłem

### Wstęp

W pracy zbadano wpływ rodzaju elektrolitu na stabilizację dyspersji burzliwej zawierającej surfaktant jonowy.

Surfaktanty stosowane są w celu obniżenia napięcia międzyfazowego i usztywnienia powierzchni kropeł, co utrudnia koalescencję, przyspiesza rozpad kropeł i pozwala uzyskać większą powierzchnię międzyfazową kropeł emulsji. Szybszy rozpad kropeł wynika z obniżenia sił napięcia międzyfazowego, przeciwstawiających się rozrywającą siłom burzliwym oraz w przypadku surfaktanta łatwo usuwanego z powierzchni kropeł (w trakcie ich deformacji pod wpływem naprężeń burzliwych) z generacji dodatkowego naprężenia rozrywającego, związanego z różnicą napięcia międzyfazowego między odsłoniętą świeżą powierzchnią i powierzchnią pokrytą surfaktantem [Bąk i Podgórska, 2012]. Wpływ zaadsorbowanego na powierzchni kropeł surfaktanta na koalescencję związany jest ze zwiększeniem czasu wypływu filmu fazy ciągłej spomiędzy kropeł. Ponieważ w dyspersjach poddawanych mieszaniu czas kontaktu kropeł jest krótki (zależny od wielkości kropeł i charakterystycznej różnicy prędkości determinowanej przez lokalną szybkość dyssypacji energii), więc jeśli czas wypływu filmu będzie dłuższy krople nie ulegną koalescencji. W trakcie wypływu filmu powierzchniowy strumień konwekcyjny surfaktanta generuje gradienty stężenia surfaktanta, co przekłada się na generację gradientów napięcia międzyfazowego i naprężeń stycznych powodujących unieruchomienie powierzchni.

W przypadku surfaktanta jonowego koalescencję utrudniają dodatkowo siły odpychające związane z wytworzeniem podwójnej warstwy elektrycznej [Valkovska i Danov, 2001]. Obecność elektrolitu z jednej strony ułatwia adsorpcję jonowego surfaktanta [Saien i in., 2013], z drugiej zmniejsza grubość podwójnej warstwy elektrycznej i ułatwia zbliżenie się kropeł na odległość, kiedy siły van der Waalsa są wystarczająco silne, by spowodować rozerwanie filmu i koalescencję [Podgórska i Marchisio, 2016].

W niniejszej pracy zbadano wpływ rodzaju elektrolitu na stabilizację/destabilizację dyspersji.

### Badania doświadczalne

**Aparatura.** Eksperymenty przeprowadzono w zbiorniku z mieszadłem *Rushtona* wyposażonym w cztery przegrody ( $T = 0,15$  m,  $D = 0,05$  m,  $H = T$ ) i umieszczonym w zbiorniku o przekroju kwadratowym (wypełnionym wodą redestylowaną i podłączonym do termostatu) pozwalającym uniknąć zniekształcenia obrazu kropeł.

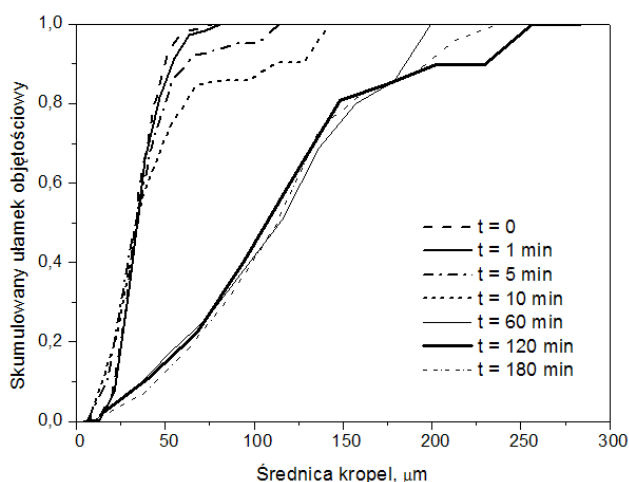
**Materiały.** Zbiornik był całkowicie wypełniony dyspersją toluen/wodny roztwór surfaktanta i elektrolitu. Zastosowano anionowy surfaktant dodecylsulfonian sodu (SDS) o masie molowej 288,38 M i stopniu czystości 99,6% z firmy *Calbiochem*. Jako elektrolit stosowano symetryczny elektrolit NaBr (o stopniu czystości > 99,5% firmy *Sigma-Aldrich* lub niesymetryczny elektrolit zawierający dwuwartościowy przeciwion,  $MgCl_2$  (BioXtra >99% firmy *Sigma-Aldrich*). Stosowano stężenia SDS w zakresie od 0,1 mM do 1 mM oraz stężenia elektrolitu w zakresie od 0,01 M do 0,04 M (w przypadku NaBr do 0,1 M). Woda była podwójnie destylowana i dejonizowana przy użyciu dejonizatora *Millipore System Synergy 185 UV*. Fazę rozproszoną stanowił toluen (ułamek objętościowy 0,05).

**Metodyka.** Pomiary dynamicznego napięcia międzyfazowego wykonano stosując tensjometr DVA (*Drop Volume Analyzer*) firmy *SINTEFACE*. Napięcia statyczne wyznaczono metodą ekstrapolacji zmierzonych napięć dynamicznych na wykresie  $\sigma$  versus  $t^{-1/2}$ .

Dyspersja kropeł była monitorowana *on-line* przy użyciu kamery cyfrowej *Retiga EX* (czas ekspozycji 15  $\mu$ s) zamontowanej na obiektywie mikroskopu stereoskopowego. Dla każdego układu przeprowadzono dwie serie eksperymentów bez redukcji i z redukcją częstości obrotów mieszadła. Obrazy kropeł rejestrowano w określonych momentach czasu. Rozkłady wielkości kropeł zmierzono wykorzystując oprogramowanie *Image ProPlus* zaznaczając co najmniej 1000 kropeł [Baranowska, 2016; Marłęga, 2017].

### Wyniki i dyskusja

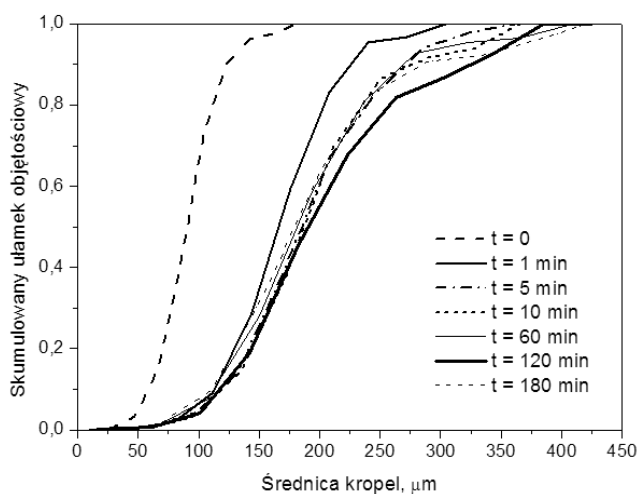
Z przeprowadzonych pomiarów napięcia międzyfazowego wynika, że adsorpcja SDS jest znacznie większa w obecności  $MgCl_2$  niż w obecności NaBr. Dla stężenia SDS równego 0,1 mM i stężenia  $MgCl_2$  równego 0,02 M napięcie międzyfazowe zostało obniżone do 0,013 N/m. Przy tym samym stężeniu NaBr napięcie międzyfazowe równe jest 0,0248 N/m. W przypadku wyższego stężenia SDS, równego 1 mM, i stężenia elektrolitu 0,02 M wartości napięcia międzyfazowego równe są odpowiednio 0,00261 N/m (dla  $MgCl_2$ ) i 0,0104 N/m (dla NaBr). Należałoby oczekiwać, że przy tak dużej różnicy w redukcji napięcia międzyfazowego dyspersja powinna być lepiej stabilizowana w obecności  $MgCl_2$ . Jest tak istotnie w przypadku wyższego stężenia SDS, mimo że przy tym samym stężeniu  $MgCl_2$  i NaBr siła jonowa roztworu jest wyższa w przypadku  $MgCl_2$  i bardziej zmniejsza się grubość podwójnej warstwy elektrycznej, co powinno pozwolić kroplom bardziej się do siebie zbliżyć i umożliwić siłom *van der Waalsa* destabilizację i rozerwanie filmu. W przypadku niskiego stężenia SDS obecność NaBr nadal zapewnia stabilizację dyspersji. Obserwuje się wprawdzie pojawianie się pojedynczych dużych kropeł po redukcji częstości obrotów mieszadła, znacznie większych o reszty populacji, ale nawet po kilku godzinach mieszania jest ich niewiele. Wpływ  $MgCl_2$  jest znacznie trudniejszy do przewidzenia. Przy niższych stężeniach  $MgCl_2$  zachowanie układu jest początkowo podobne, jak w przypadku obecności NaBr. Jednak po długim czasie populacja stosunkowo dużych kropeł rośnie, a rozkład wielkości kropeł jest taki sam, jak w doświadczeniu bez redukcji częstości obrotów mieszadła. Na rys. 1 przedstawiono zmiany rozkładu wielkości kropeł w czasie dla stężenia SDS równego 0,1 mM i stężenia  $MgCl_2$  równego 0,01 M.



Rys. 1. Zmiany rozkładu wielkości kropeł po redukcji częstości obrotów mieszadła,  $C_{SDS} = 0,1$  mM,  $C_{MgCl_2} = 0,01$  M,  $N_0 = 700$  obr/min,  $N = 350$  obr/min

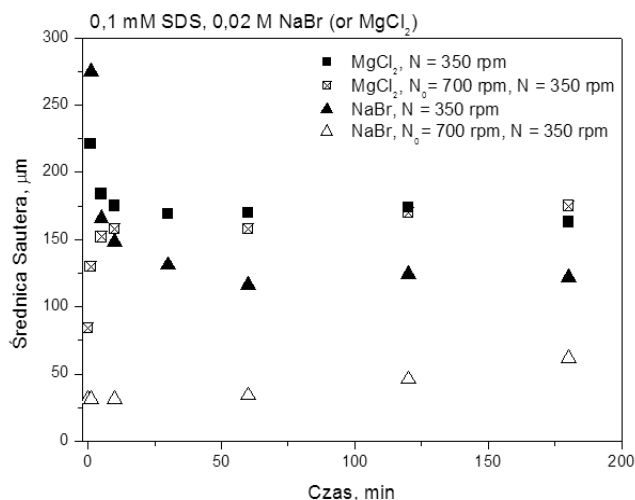
Jak widać w ciągu pierwszych minut najmniejsze krople w ogóle nie rosną. Dopiero po pojawieniu się pojedynczych dużych kropeł następuje wzrost kropeł w całej populacji. Zachowanie takie można przewidzieć biorąc pod uwagę, że efektywność koalescencji kropeł zdeformowanych (większych) i niezdeformowanych zmienia się inaczej z wielkością kropeł, szybkością dyssypacji energii i napięciem międzyfazowym. Małe sztywne krople ulegają koalescencji łatwiej w strefie mieszadła (strefie dużych szybkości dyssypacji energii), w której czas przebywania jest krótki. Efektywność koalescencji takich kropeł maleje bardzo szybko ze zmniejszaniem się rozmiaru kropeł. Z kolei krople zdeformowane ulegają łatwiej koalescencji w strefie cyrkulacji. Efektywność ich koalescencji maleje szybko ze wzrostem rozmiaru kropeł [Podgórska i Marchisio, 2016].

Na rys. 2 przedstawiono zmiany rozkładu wielkości kropeł w czasie po redukcji częstości obrotów mieszadła dla stężenia SDS równego 0,1 mM i stężenia  $MgCl_2$  równego 0,04 M. W tym wypadku obserwuje się szybką koalescencję (cała krzywa przesuwa się w kierunku większych rozmiarów już po 1 minucie).



Rys. 2. Zmiany rozkładu wielkości kropeł po redukcji częstości obrotów mieszadła,  $C_{SDS} = 0,1 \text{ mM}$ ,  $C_{MgCl_2} = 0,04 \text{ M}$ ,  $N_0 = 700 \text{ obr/min}$ ,  $N = 350 \text{ obr/min}$

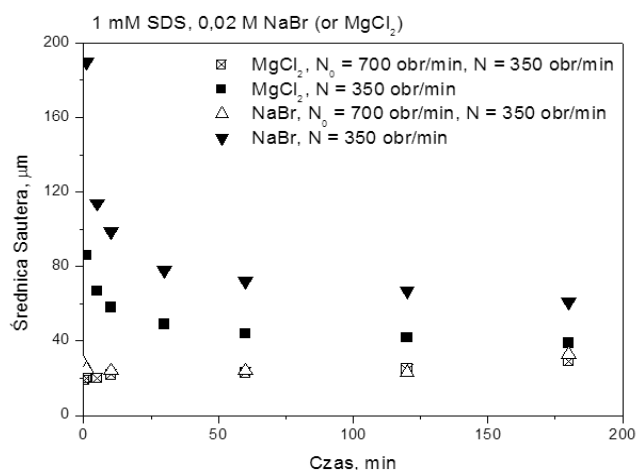
Na rys. 3 porównano wpływ obecności elektrolitu symetrycznego i niesymetrycznego na stabilizację dyspersji dla niskiego stężenia SDS. Jak widać w przypadku układu zawierającego dwuwartościowy przeciwjon po redukcji częstości obrotów mieszadła następuje bardzo szybka koalescencja i osiągnięta jest równowaga dynamiczna pomiędzy koalescencją i rozpadem kropeł.



Rys. 3. Zmiany średniej średnicy Sautera w czasie – wpływ rodzaju elektrolitu

W przypadku symetrycznego elektrolitu, NaBr, krzywe przedstawiające zmiany średniej średnicy w czasie dla serii z redukcją i bez redukcji częstości obrotów mieszadła nie zbiegają się nawet po 3 godzinach mieszania. Oznacza to, że bardzo małe krople można uzyskać przy wysokich częstościach obrotów mieszadła, a następnie obniżyć częstość obrotów mieszadła bez obawy, że dojdzie do koalescencji. Tak różne zachowanie układów zawierających  $MgCl_2$  i NaBr może oznaczać, że w przypadku obecności dwuwartościowych przeciwjonów oprócz odpychających sił związanych z istnieniem podwójnej warstwy elektrycznej istotne są również siły przyciągania (inne niż siły *van der Waals*).

Na rys. 4 przedstawiono wpływ obecności elektrolitu symetrycznego i niesymetrycznego na stabilizację dyspersji dla wysokiego stężenia SDS równego 1 mM.



Rys. 4. Zmiany średniej średnicy Sautera w czasie – wpływ rodzaju elektrolitu

W tym wypadku surfaktant zachowuje swoje własności stabilizacyjne zarówno w obecności NaBr, jak i  $MgCl_2$ . Przy wysokiej częstości obrotów mieszadła wytwarzane są tak małe i sztywne krople, że nie ulegają koalescencji po redukcji częstości obrotów mieszadła.

## Wnioski

Elektrolit ułatwia adsorpcję jonowego surfaktantu, co umożliwia większe obniżenie napięcia międzyfazowego (a więc i szybszy rozpad kropeł) oraz większe usztywnienie powierzchni kropeł, co przeciwdziała koalescencji. Z drugiej strony obecność elektrolitu przyczynia się do zmniejszenia zasięgu podwójnej warstwy elektrycznej, co zmniejsza odpychanie się kropeł. W zależności od tego, który z efektów dominuje dyspersja może być stabilizowana lepiej niż w przypadku, kiedy jest sam surfaktant, lub może ulec całkowitej destabilizacji. W przypadku elektrolitu zawierającego dwuwartościowy przeciwjon może pojawić się siła przyciągająca skuteczniejsza od odpychające siły związanej z utworzeniem podwójnej warstwy elektrycznej.

## LITERATURA

- Baranowska W., (2016). Koalescencja kropeł stabilizowanych przez surfaktant jonowy. Praca magisterska. Politechnika Warszawska, Warszawa
- Bąk A., Podgórska W., (2012). Investigation of drop breakage and coalescence in the liquid-liquid system with nonionic surfactants Tween 20 and Tween 80. *Chem. Eng. Sci.*, 74, 181-191. DOI: 0.1016/j.ces.2012.02.021
- Marłęga P., (2017). Wpływ surfaktantu jonowego i elektrolitów na dyspersję ciecz-ciecz. Praca magisterska. Politechnika Warszawska, Warszawa
- Podgórska W., Marchisio D.L., (2016). Modeling of turbulent drop coalescence in the presence of electrostatic forces. *Chem. Eng. Res. Des.*, 108, 30-41. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.11.025
- Saien J., Moghaddamnia F., Mishi M., (2013). Simultaneous influence of univalent salt aqueous solutions and sodium dodecyl surfactant on interfacial tension of toluene-water. *Korean J. Chem. Eng.*, 30, 1125-1130. DOI: 10.1007/s11814-013-0001-3
- Valkovska D.S., Danov K.D., (2001). Influence of ionic surfactants on the drainage velocity of thin liquid films. *J. Colloid Int. Sci.*, 241, 400-412. DOI: 10.1006/jcis.2001.7757