

AGATA BĄK
ANETA PACHOLEWSKA
WIOLETTA PODGÓRSKA

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Wpływ surfaktantów niejonowych na koalescencję kropeł

Wprowadzenie

Na krople znajdujące się w polu burzliwym działają siły bezwładnościowe i lepkościowe. To, która z nich dominuje zależy od wielkości kropeł w porównaniu z mikroskalą przestrzenną *Kolmogorowa*. Dla kropeł większych od tej skali, rozważanych w prezentowanej pracy, można pominąć ścinające naprężenia lepkościowe. Deformacja i rozpad są wówczas zależne od naprężeń, których źródłem są fluktuacje ciśnienia dynamicznego. Siłom destabilizującym przeciwdziałają siły stabilizujące związane z napięciem międzyfazowym i lepkością fazy rozproszonej. Środki powierzchniowo czynne obniżają napięcie międzyfazowe, zmniejszając siły zapobiegające rozerwaniu krople. Ponadto usztywniają powierzchnie kropeł i przez to utrudniają wypływ cieczy z filmu, znajdującego się między nimi spowalniając znacząco koalescencję kropeł.

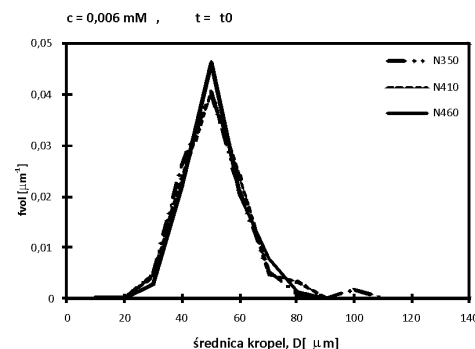
Surfaktanty są na ogół związkami chemicznymi o wydłużonym kształcie, w którym można wyróżnić dwie zasadnicze części: hydrofilową i hydrofobową. Grupa hydrofilowa stanowi kryterium podziału surfaktantów na jonowe, niejonowe i amfoteryczne. Zdolność do stabilizacji dyspersji zależy od typu środka powierzchniowo czynnego. Surfaktanty jonowe mogą nie być silnie adsorbowane na powierzchniach kropeł i przez to może dojść do ich desorpcji. Ograniczenie ich stosowania wynika również z tego, że mogą one nie tolerować wysokich stężeń elektrolitu, które występują w większości emulsji obecnych w przemyśle. Alternatywę stanowią surfaktanty niejonowe, które sprawdzają się w przypadku dużych stężeń elektrolitu, ale i one nie są silnie adsorbowane na powierzchniach międzyfazowych. Najbardziej efektywnym sposobem stabilizacji emulsji jest zastosowanie surfaktantów polimerycznych, które nie tylko silnie adsorbują się na powierzchniach kropeł, ale mogą być także stosowane w obecności wysokich stężeń elektrolitu i w wysokich temperaturach [1]. Dlatego też w niniejszej pracy zbadano wpływ obecności niejonowego środka powierzchniowo czynnego o niskiej masie molowej oraz obecności polimerycznej substancji stabilizującej na koalescencję kropeł.

Eksperymenty i dyskusja wyników

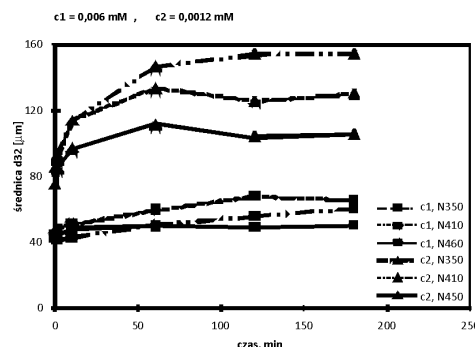
Doświadczenia były wykonane w zamkniętym i całkowicie wypełnionym cylindrycznym zbiorniku o średnicy $T = 0,15$ m i wysokości $H = T$, który był zaopatrzony w cztery przegrody o szerokości $T/10$ i mieszadło *Rushtona* z sześcioma łopatkami prostymi ($D = T/3$). Mieszadło było mocowane na poziomie $0,5 H$. Zbiornik znajdował się w sześciennym płaszczu, który służył z jednej strony do termostatowania układu, a z drugiej strony – poprawiał jakość nagrywanych sekwencji obrazów, zapobiegając optycznemu zniekształceniu. Szczegóły do-

tyczące układu do akwizycji obrazów kropeł podano w pracy [2]. Sekwencje były nagrywane w chwili redukcji obrotów oraz po 1 min, 10 min, 1 h, 2 h i 3 h od tej redukcji. Nagrane sekwencje obrazowały rozkłady wielkości kropeł w pobliżu ścianki zbiornika. Dla małej skali układu i dla niezbyt wysokiej zawartości fazy rozproszonej można przyjąć, że rozkłady kropeł w tym miejscu są reprezentatywne dla rozkładów z innych miejsc zbiornika [2].

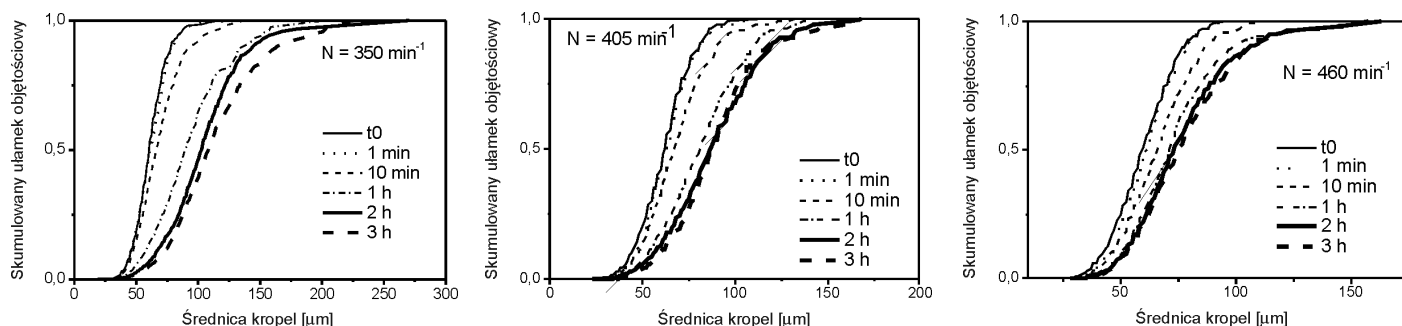
Pomiary prowadzono w temperaturze $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Fazą rozproszoną był toluen, który stanowił 5% objętości dyspersji. Natomiast fazę ciągłą w jednej serii eksperymentów stanowił roztwór niejonowego surfaktanta *Tweenu 20* w wodzie redetylowanej ($\text{CMC} = 0,06$ mM, masa molowa $M = 1228$ g/mol). Badania przeprowadzono dla różnych stężeń *Tweenu 20*. W drugiej serii eksperymentów fazę ciągłą stanowił 0,01% roztwór alkoholu poliwinylowego (PVA). Przed przystąpieniem do rejestracji obrazów fazy były mieszane przez 1 godzinę przy częstotliwości obrotów $N_0 = 700$ obr/min, a następnie częstotliwość obrotów redukowano ręcznie do zadanych wartości. Pomiary zostały wykonane przy nominalnych częstotliwościach



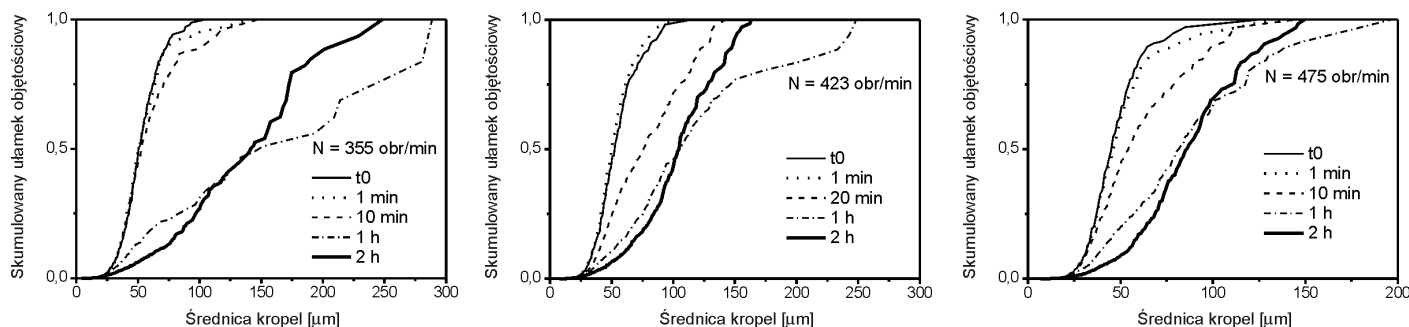
Rys. 1. Zmiany funkcji gęstości rozkładu objętości kropeł dla $t = t_0$, $c = 0,006$ mM (doświadczenia dla $N = 350, 410$ i 460 obr/min), *Tween 20*



Rys. 2. Zmiany średniej średnicy *Sautera* w czasie dla $c = 0,006$ ($N = 350, 410$ i 460 obr/min) i $0,0012$ mM ($N = 350, 410$ i 450 obr/min), *Tween 20*



Rys. 3. Rozkłady objętościowych ułamków skumulowanych dla roztworu *Tweenu 20* o stężeniu 0,003 mM ($N = 350, 405$ i 460 obr/min)



Rys. 4. Rozkłady objętościowych ułamków skumulowanych dla 0,01% PVA ($N = 355, 423$ i 475 obr/min)

obrotów mieszadła po redukcji równych: 350, 410 i 460 obr/min. Otrzymano rozkłady wielkości kropeł dla stężeń *Tweenu 20* równych 0,006 mM ($N = 350, 410$ i 460 obr/min), 0,003 mM ($N = 350, 405$ i 460 obr/min) i 0,0012 mM ($N = 350, 410$ i 450 obr/min) oraz dla 0,01% PVA ($N = 355, 423$ i 475 obr/min).

Rys. 1 przedstawia funkcje gęstości rozkładu objętości kropeł ($f_{vol} [\mu\text{m}^{-1}]$) dla stężenia *Tweenu 20* równego 0,006 mM w chwili przed redukcją częstości obrotów mieszadła z 700 obr/min do zadanej wartości nominalnej (350, 410 i 460 obr/min). Dobra zgodność otrzymanych rozkładów świadczy o poprawnym przygotowaniu roztworów i aparatury i uzyskaniu powtarzalności warunków, przy których badano proces koalescencji.

Na rys. 2 pokazano zmiany średniej średnicy *Sautera* ($d_{32} [\mu\text{m}]$) w czasie trwania eksperymentów w układzie z *Tweenu 20*. Pierwszą grupę krzywych, dla mniejszych wartości tej średnicy, uzyskano dla stężenia 0,006 mM ($N = 350, 410$ i 460 obr/min), a drugą – dla stężenia 0,0012 mM *Tweenu 20* ($N = 350, 410$ i 450 obr/min). Obecność w układzie surfaktanta niejonowego obniża napięcie powierzchniowe, powoduje powstanie gradientu stężenia surfaktanta na powierzchni międzyfazowej, co z kolei wywołuje powstanie gradientu napięcia międzyfazowego, generuje dodatkowe naprężenia styczne i spowalnia koalescencję. Zwiększenie stężenia *Tweenu 20* prowadzi do uzyskania mniejszych kropeł, bo w fazie ciągłej jest dostępna większa ilość cząsteczek tego surfaktanta, które adsorbując się na powierzchniach kropeł usztywniają je i utrudniają wypływ cieczy z filmu między nimi. Zmiana stężenia *Tweenu 20* z 0,0012 do 0,006 mM dla $N = 350$ obr/min wiąże się ze spadkiem średniej średnicy *Sautera* (dla $t = 3$ h) od 153,88 do 60,4 μm. Tymczasem średnica kropeł, d_{32} , w układzie bez surfaktanta [3] równa jest 236 μm (dla $N = 357$ obr/min).

Rys. 3 i 4 przedstawiają zmiany objętościowego ułamka skumulowanego w czasie prowadzenia eksperymentów odpowiednio dla *Tweenu 20* i PVA. W przypadku *Tweenu 20* rów-

nową dynamiczną między koalescencją i rozpadem kropeł została uzyskana po około 2 godzinach mieszania dla częstości obrotów równych 405 i 460 obr/min. Dla niższych częstości obrotów mieszadła rozkłady zmierzone po 2 i 3 h jeszcze wyraźnie się od siebie różnią. Rozkłady zachowują w przybliżeniu kształt rozkładu normalnego. Dla układu z 0,01% PVA obserwuje się inny kształt rozkładów. Tu dodatkowymi siłami stabilizującymi są siły steryczne. Po około 10 min pojawiają się duże krople, które następnie dość łatwo ulegają dalszej koalescencji z innymi dużymi kroplami. Przy czym szybsza koalescencja również małych kropeł następuje przy wyższych częstościach obrotów (porównaj rozkłady po 1 i 10 min dla najwyższych i najniższych częstości obrotów). Zdecydowanie szybszy wzrost dużych kropeł można tłumaczyć tym, że mimo obecności surfaktanta, powierzchnie kropeł większych są częściowo ruchliwe zaś małe krople są sztywne. Ponieważ wpływ filmu jest łatwiejszy pomiędzy powierzchni częściowo ruchliwych niż sztywnych, dwie duże krople łączyły się prawdopodobnie chętniej niż dwie małe krople. Dla układu z PVA zaobserwowano również przesunięcia rozkładów ułamków skumulowanych dla dłuższych czasów mieszania ($t = 2$ h) w stronę niższych wartości średnic kropeł (Rys. 4), co wynika z tego, że dla czasu wcześniejszego przed przesunięciem rozkładu w układzie były obecne nietrwale duże krople, które pod wpływem rzadkich gwałtownych zdarzeń burzliwych będą ulegały rozpadowi na mniejsze krople potomne.

LITERATURA

1. Th.F. Tadros, A. Vandamme, B. Leveck, K. Booten, C.V. Stevens: Adv. Colloid Interface Sci. **108-109**, 207 (2004).
2. W. Podgórska: Chem. Proc. Eng. **29**, 257 (2008).
3. A. Pacholewska: Układy dyspersyjne ciecz-ciecz. Praca magisterska, Politechnika Warszawska 2005.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008–2011 jako projekt badawczy.