

MARCIN GRABIAS
AGNIESZKA BRZESZCZAK
WIOLETTA PODGÓRSKA

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Koalescencja i rozpad kropeł w układzie ciecz-ciecz z udziałem surfaktantów jonowych

Wprowadzenie i opis badań

Procesy koalescencji i rozpadu kropeł występują często w przemyśle chemicznym w procesach ekstrakcji, emulsyfikacji i reakcji wielofazowych. Często występują tam też substancje powierzchniowo czynne w postaci dodatków lub zanieczyszczeń. W niniejszej pracy zbadano wpływ jonowych substancji powierzchniowo czynnych na zachowanie układu ciecz-ciecz podczas przepływu burzliwego w mieszalniku. W badaniach stosowano surfaktanty: SDS (siarczan dodecyłu sodu – surfaktant anionowy, CMC = 8 mM) i CTAB (bromek cetylotrimetyloamoniowy – surfaktant kationowy, CMC = 0,92 mM) o stężeniach 0,005 mM, 0,01 mM i 0,02 mM dla SDSu oraz 10-krotnie większych dla CTAB. Wykonano 2 serie badań z redukcją częstości obrotów mieszadła N dla każdego z surfaktantów (gdy początkowo po redukcji obrotów dominuje koalescencja). Wykonano również dodatkowe eksperymenty przy obrotach docelowych (bez redukcji), kiedy początkowo dominuje rozpad kropeł. Dodatkowo zbadano wpływ obecności elektrolitu (NaBr) na zachowanie kropeł w układzie z CTAB.

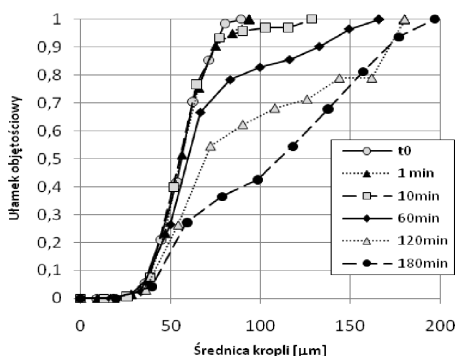
Badania prowadzono w termostатовanym zbiorniku ($T = 0,15$ m, $H = T$) z przegrodami i mieszadłem *Rushtona* ($D = 0,05$ m). W przypadku doświadczeń z redukcją obrotów mieszadła, zawartość zbiornika mieszana była przy obrotach wyjściowych (700 obr/min) przez godzinę, a następnie przez 3 godziny po redukcji do obrotów docelowych (350, 410 lub 470 obr/min dla SDS oraz 250, 340, i 420 obr/min dla CTAB). Przy użyciu kamery cyfrowej z obiektywem mikroskopu stereoskopowego rejestrowano obrazy kropeł w ustalonych chwilach czasowych (tuż przed redukcją obrotów oraz 1, 10, 60, 120 i 180 minut po redukcji), które następnie poddawano obróbce, uzyskując po ok. 1000 promieni kropeł na każdy rozkład. W eksperymentach bez redukcji obrotów obrazy kropeł rejestrowano dla czasów: 1, 5, 15, 30, 60, 120 i 180 minut od mo-

mentu wprowadzenia fazy rozproszonej. We wszystkich doświadczeniach ułamek objętościowy fazy rozproszonej równy był $\phi = 0,05$.

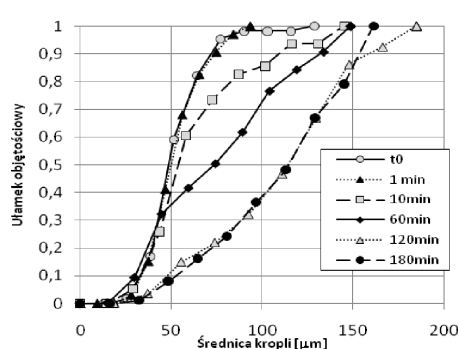
Dyskusja wyników doświadczeń i analiza teoretyczna zachodzących zjawisk

Wyniki przedstawiono głównie w formie wykresów rozkładów skumulowanych ułamków objętościowych kropeł, pozwalających lepiej zaobserwować zmiany zachodzące w wyniku przebiegu procesów koalescencji i rozpadu. Dane dla dłuższych czasów prowadzenia eksperymentu mogą być obciążone pewnym błędem, wynikającym z powstawania bardzo dużych kropeł występujących w niewielkiej liczbie, a mających duży wpływ na rozkłady wielkości. Obecność pojedynczych dużych kropeł świadczy o tym, że duże krople łączą się ze sobą chętniej, niż małe.

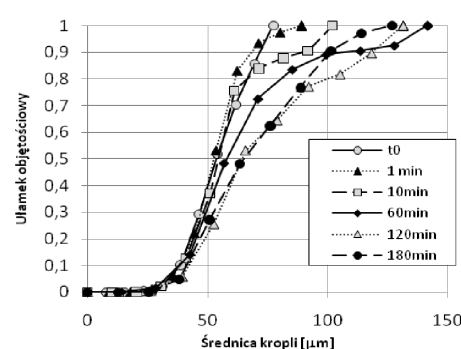
Na rys. 1–3 przedstawiono zmiany rozkładu wielkości kropeł w czasie dla układu z SDS. Jak widać, zmiany są bardzo powolne, co związane jest ze znaczną redukcją szybkości koalescencji. Przed aktem koalescencji dwóch kropeł dochodzi do ich zbliżania się pod wpływem sił hydrodynamicznych. W miarę zbliżania się do siebie, krople ulegają spłaszczeniu, a strumień konwekcyjny fazy ciągłej porywa ze sobą zaadsorbowane cząsteczki surfaktantu na zewnątrz pola kontaktu. Tam cząsteczki surfaktantu jonowego tworzą pierścień ładunków, utrudniających dalsze zbliżanie się kropeł. Jeżeli siła wywołująca koalescencję jest wystarczająca, po zmniejszeniu strumienia konwekcyjnego cząsteczki zaczną dyfundować w stronę środka powierzchni kontaktu, ułatwiając dalsze zbliżanie się kropeł i umożliwiając ich koalescencję [1]. Siła odpychająca krople od siebie zależy od stężenia jonów zaadsorbowanych na powierzchni. W badanym zakresie stężeń SDS, przy dwukrotnym zwiększeniu stężenia surfaktantu w układzie, jego stężenie na powierzchni międzyfazowej zwię-



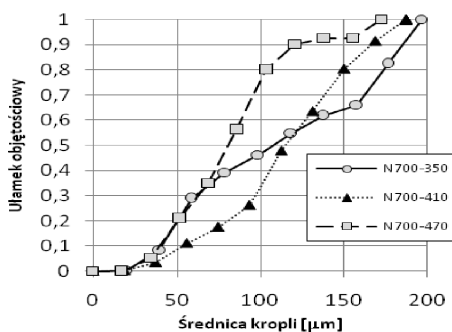
Rys. 1. Rozkłady skumulowane, 0,02 mM SDS, 700-350 obr/min



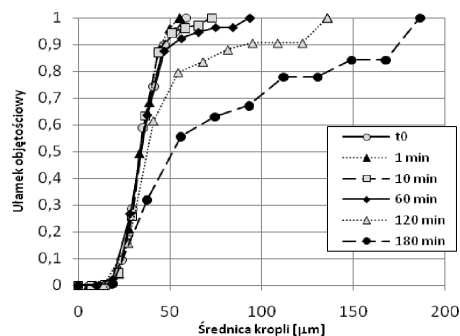
Rys. 2. Rozkłady skumulowane, 0,02 mM SDS, 700-410 obr/min



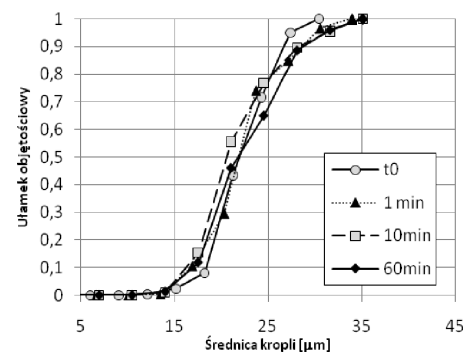
Rys. 3. Rozkłady skumulowane, 0,02 mM SDS, 700-470 obr/min



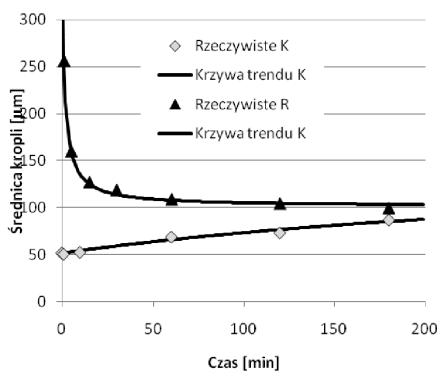
Rys. 4. Wpływ obrotów docelowych na rozmiary kropli. Stężenie SDS: 0,005 mM, $t = 2$ h



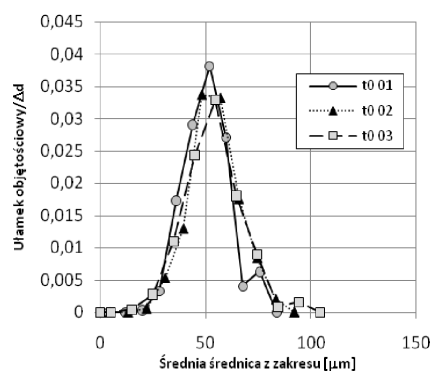
Rys. 5. Rozkłady skumulowane, 0,1 mM CTAB, 700-340 obr/min



Rys. 6. Rozkłady skumulowane, 0,1 mM CTAB, 700-340 obr/min, stężenie elektrolitu (NaBr) 0,01 M



Rys. 7. Średnica Sautera w zależności od czasu prowadzenia eksperymentu dla koalescencji i rozpadu kropli, Stężenie SDS 0,01 mM, 410 obr/min dla rozpadu, dla koalescencji redukcja od 700 do 410 obr/min.



Rys. 8. Porównanie rozkładów gęstości dla czasu początkowego dla stężenia SDSu 0,01 mM

kszy się około 1,7-krotnie (izoterma *Langmuira* wyznaczona przy użyciu danych literaturowych [2]). Odpowiedniemu zwiększeniu ulegnie również siła odpychająca od siebie krople, zależna od ładunków powierzchniowych i odległości, utrudniając zbliżanie się kropli.

Na początek rozważmy wpływ obrotów mieszadła na procesy zachodzące w układzie z SDS. W przypadku redukcji częstości obrotów z $N = 700$ obr/min do 470 obr/min (Rys. 3), rosnące w wyniku powolnej koalescencji krople wcześniej zaczynają być rozbijane przez wiry burzliwe, niż ma to miejsce przy większych redukcjach obrotów (Rys. 1 i 2). W związku z tym rozkład wielkości kropli, który po redukcji częstości obrotów zaczyna wraz z postępem koalescencji znacznie odbiegać od rozkładu normalnego, po 3 godzinach mieszania do rozkładu normalnego powraca. Kształty rozkładów po 2 godzinach mieszania i dla niższego stężenia SDS, $C = 0,005$ mM, pokazano na rys. 4.

Należy również zwrócić uwagę na bardzo silny wpływ surfaktantów na szybkość procesu koalescencji i czas dojścia układu do stanu równowagi. Z otrzymanych danych wynika, że układ nawet po 2 godzinach ulega zmianom, a proces koalescencji wciąż dominuje nad procesem rozpadu dla większych redukcji (700–350 obr/min) obrotów mieszadła. Wcześniej przeprowadzone badania koalescencji w układach bez surfaktantów [3] wykazały, że w takich układach już po czasie kilku minut dochodzi do równowagi między procesami rozpadu i koalescencji, nawet przy większych redukcjach częstości obrotów mieszadła. Porównując rys. 1 dla SDS

z rys. 5 dla CTAB możemy stwierdzić, że SDS ma silniejsze działanie, ponieważ daje podobne efekty przy 5-krotnie niższym stężeniu.

Wprowadzenie do układu elektrolitu (w badaniach stosowano bromek sodu) powoduje z jednej strony zwiększenie adsorpcji surfaktantu na powierzchni kropli i znaczne obniżenie napięcia międzyfazowego [1], z drugiej jednak strony redukcja grubości podwójnej warstwy elektrycznej pozwala kroplom bardziej się do siebie zbliżyć. Z porównania wykresów na rys. 5 i 6 wynika, że dodanie elektrolitu w ilości 0,01 M/dm³ powoduje znaczne obniżenie wielkości kropli. Jednakże

przy stężeniu elektrolitu 0,002 M zaobserwowano pojawienie się bardzo dużych kropli, przeważał więc drugi z wymienionych efektów.

Badania przy dominującym rozpadzie kropli (brak redukcji obrotów) pozwoliły na określenie stanu równowagi, czyli rozkładu docelowego, do którego układ powinien się zbliżyć podczas badania z dominującą koalescencją (po redukcji obrotów). Jest to widoczne na rys. 7, gdzie zestawiono zależności średniej średnicy od czasu, dla badań rozpadu i koalescencji kropli w takich samych warunkach. Dla większej redukcji obrotów czas wymagany do osiągnięcia równowagi procesów koalescencji i rozpadu kropli jest jeszcze dłuższy.

Zbadano również wiarygodność stosowanych metod badawczych. Na rys. 8 porównano rozkłady początkowe, tj. przed redukcją obrotów, dla układu z SDS o stężeniu 0,01 mM. Sprawdzone również maksymalne odchylenia średnicy D_{32} od jej średniej wartości z trzech powtórzeń. Wynoszą one odpowiednio: 4,58; 3,86 i 4,90% dla stężeń 0,005, 0,01 i 0,02 mM. Świadczy to o dobrej powtarzalności wyników i wiarygodności metody eksperymentalnej.

LITERATURA

1. M.K. Kumar, T. Mitra and P. Ghosh: Ind. Eng. Chem. Res.45, 7135 (2006).
2. J. Saien and S. Akbari: J. Chem. Eng. Data 51, 1832 (2006).
3. W. Podgórska: Trans IChemE, Part A, 85 (A5), 721 (2007).

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