

Agata BĄK, Wioletta PODGÓRSKA

e-mail: a.bak@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Wpływ niejonowego surfaktantu Tweenu 20 na rozpad i koalescencję kropeł

### Wstęp

Na krople rozproszonej cieczy działają siły wywierające w nich naprężenia. Krople znajdujące się w polu burzliwym są poddawane działaniom sił bezwładnościowych i lepkościowych, przy czym to która z nich dominuje i determinuje odpowiednie zachowanie kropeł zależy od ich wielkości w porównaniu z mikroskalą przestrzenną *Kolmogorowa*. Dla kropeł o rozmiarach większych od tej skali można pominąć ścinające naprężenia lepkościowe, a mechanizm deformacji i rozpadu jest wówczas zależny od naprężeń, których źródłem są fluktuacje ciśnienia dynamicznego. Siłom destabilizującym, powodującym rozpad kropeł, przeciwdziałają siły stabilizujące związane z napięciem międzyfazowym i lepkością fazy rozproszonej. Aby mógł nastąpić rozpad siły generowane przez burzliwość muszą być większe od sił stabilizujących. Rozpad kropeł ma miejsce głównie w bliskim otoczeniu mieszadła, ze względu na dysypowanie w tej strefie największej części doprowadzanej do układu energii.

Surfaktant, rozpuszczony w fazie ciągłej, obniża napięcie międzyfazowe, usztywnia powierzchnie kropeł i utrudnia wypływ cieczy z filmu znajdującego się między zbliżającymi się kroplami, co znacząco spowalnia ich koalescencję. Większość przemysłowych zastosowań surfaktantów sprowadza się do stabilizacji emulsji i pian, która bezpośrednio zależy od szybkości koalescencji kropeł lub pęcherzy. W przypadku stabilizacji emulsji dobrze dobrany surfaktant powinien prowadzić do otrzymania długich czasów koalescencji nawet przy niewielkich jego stężeniach w fazie ciągłej. Środki powierzchniowo czynne można podzielić na jonowe (kationowe i anionowe), niejonowe i amfoteryczne. W niniejszej pracy zbadano rozpad i koalescencję kropeł z rozpuszczonym w fazie ciągłej surfaktantem *Tweenem 20*, czyli niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym o niskiej masie molowej. Surfaktanty niejonowe są stosowane między innymi w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, chemicznym i petrochemicznym. Ich główną zaletą jest obojętność elektryczna, dlatego w porównaniu z surfaktantami jonowymi są mniej wrażliwe na rozpuszczone w roztworze elektrolity takie jak sole mineralne [1].

### Układ doświadczalny i przebieg eksperymentów

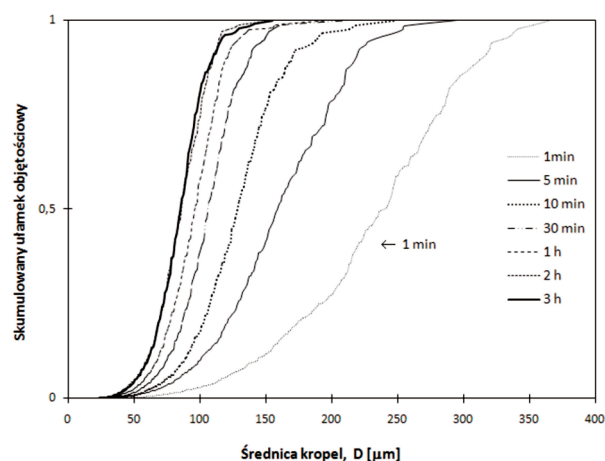
Rozpad i koalescencję kropeł zbadano w układzie dwufazowym ciecz – ciecz z rozpuszczonym surfaktantem niejonowym *Tweenem 20* ( $CMC = 0,06$  mM;  $M = 1228$  g/mol;  $\rho = 1,105$  g/ml). Faza ciągła składała się z wody redestylowanej i środka powierzchniowo czynnego, a faza rozproszona z toluenu, stanowiącego 5% objętości dyspersji ( $\varphi = 0,05$ ). *Tween 20* rozpuszcza się zarówno w wodzie jak i w toluenie, ale jego rozpuszczalność w fazie wodnej jest dużo większa niż w fazie organicznej [1]. Aby uchwycić zmiany wielkości kropeł zachodzące w wyniku ich rozpadu, doświadczenia prowadzono w taki sposób, że po ustaleniu się temperatury fazy ciągłej w jak najkrótszym czasie dolewano toluen i jednocześnie włączano kamerę. Sekwencje nagrywano dla czasów (licząc od momentu wiania toluenu): 1 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h i 3 h. Seria pomiarowa, w której na początku dominował rozpad kropeł, składała się z dziewięciu doświadczeń. Pomiarów wykonano dla trzech stężeń *Tweenu 20* i trzech częstości obrotów mieszadła: 0,0012 mM ( $N = 350, 410$  i  $450$  obr/min); 0,003 mM ( $N = 350, 405$  i  $460$  obr/min); 0,006 mM ( $N = 350, 410$  i  $460$  obr/min). Stosując stężenia 0,0012 mM, 0,003 mM i 0,006 mM, uzyskano rozkłady wielkości kropeł dla stężeń surfaktanta odpowiednio 50, 20 i 10 razy mniejszych od CMC. Częstości obrotów mieszadła  $N$  dobrano tak, aby zgadzały się z częstościami obrotów dla wcześniej przeprowadzonej serii doświadczeń,

w której na początku mieszania obu faz (po redukcji częstości obrotów z  $N_0 = 700$  obr/min do  $N$ ) przeważała koalescencja kropeł [2].

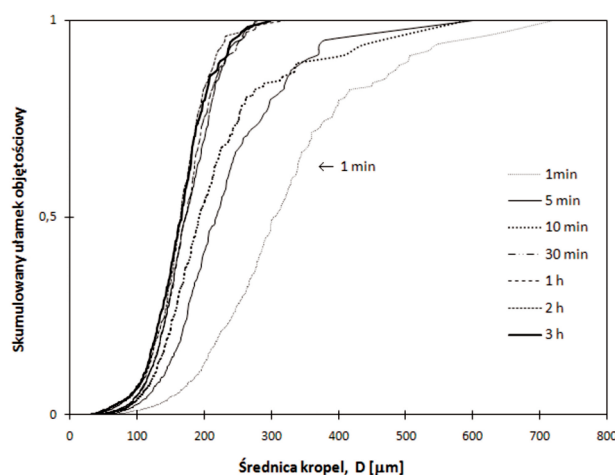
Eksperymenty wykonywano w zamkniętym i całkowicie wypełnionym cylindrycznym zbiorniku o średnicy  $T = 0,15$  m i wysokości  $H = T$ , który był zaopatrzony w cztery przegrody o szerokości  $T/10$  i w mieszadło *Rushtona* z sześcioma łopatkami prostymi ( $D = T/3$ ). Mieszadło znajdowało się w połowie wysokości zbiornika. Cylindryczny zbiornik był umieszczony w szklanym akwarium o przekroju kwadratu, który służył z jednej strony do termostatowania układu, a z drugiej – umożliwiał obserwowanie dyspersji bez zniekształceń wywołanych cylindrycznymi ściankami reaktora. Pomiarów prowadzono w stałej temperaturze  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Szczegóły dotyczące układu do akwizycji obrazów kropeł podano w pracy [3].

### Dyskusja wyników

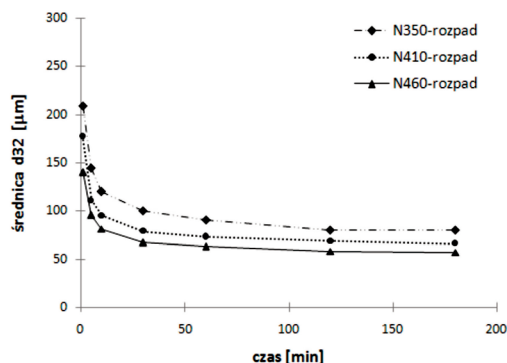
Uzyskane rozkłady dla częstości obrotów  $N = 350$  obr/min oraz dla 0,006 mM i 0,0012 mM roztworu *Tweenu 20* przedstawiają odpowiednie rysunki 1 i 2.



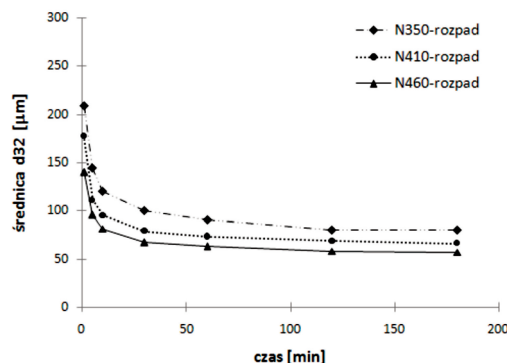
Rys. 1. Rozkłady skumulowanego ułamka objętościowego dla  $c = 0,006$  mM i  $N = 350$  [obr/min]



Rys. 2. Rozkłady skumulowanego ułamka objętościowego dla  $c = 0,0012$  mM i  $N = 350$  [obr/min]



Rys. 3. Zmiany średniej średnicy Sautera dla  $c = 0,006$  mM oraz dla  $N = 350, 410$  i  $460$  [obr/min]



Rys. 4. Zmiany średniej średnicy Sautera dla rozpadu i koalescencji dla  $c = 0,003$  mM oraz  $N = 350$  i  $460$  [obr/min]

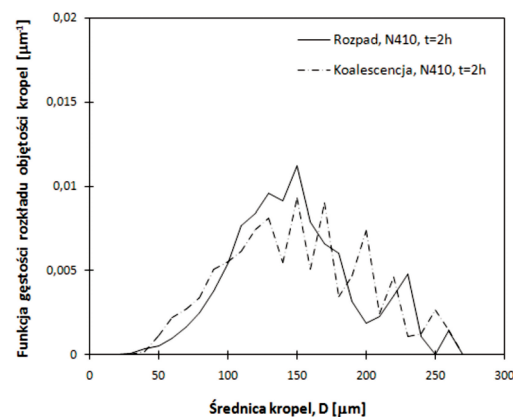
Największe zmiany wielkości kropeł zachodzą w ciągu pierwszych 30 minut mieszania. Początkowe duże krople są podatne na naprężenia rozrywające generowane przez burzliwość, w wyniku czego szybko rozpadają się na mniejsze krople potomne. W miarę zmniejszania się wielkości kropeł rozpad zachodzi wolniej ze względu na coraz mniejszą różnicę między siłami rozrywającymi i stabilizującymi związanymi z napięciem międzyfazowym. Siły stabilizujące, które są proporcjonalne do napięcia międzyfazowego i odwrotnie proporcjonalne do średnicy kropeł, maleją ze zmniejszaniem napięcia międzyfazowego, a więc ze zwiększaniem stężenia *Tweenu*. Z drugiej strony, jeśli wziąć pod uwagę koalescencję kropeł to stabilność kropeł jest większa dla większego stężenia surfaktanta, dla którego obserwuje się mniejsze krople toluenu w układzie. Powierzchnie kropeł dla  $0,006$  mM roztworu *Tweenu 20* są bardziej usztywnione przez zaadsorbowane cząsteczki surfaktanta niż dla  $0,0012$  i  $0,003$  mM roztworu *Tweenu*, przez co utrudniony jest wpływ cieczy znajdującej się w filmie między kroplami i w związku z tym ich koalescencja. Rozpuszczony w fazie ciągłej surfaktant obniża napięcie międzyfazowe i powoduje powstawanie gradientu jego stężenia na powierzchniach kropeł. Gradient ten z kolei wywołuje gradient napięcia międzyfazowego, generuje dodatkowe naprężenia styczne i spowalnia koalescencję. Zmiana stężenia *Tweenu 20* z  $0,0012$  mM do  $0,006$  mM przy  $N = 350$  obr/min wiąże się ze zmniejszeniem wartości średnicy Sautera po 3h mieszania od około 150 do około  $80 \mu\text{m}$ . Tymczasem dla przypadku bez rozpuszczonego w fazie wodnej surfaktanta wartość tej średnicy wyniosła około  $236 \mu\text{m}$  (dla  $N = 357$  obr/min) [4].

Zwiększenie częstości obrotów mieszadła powoduje zwiększenie naprężeń rozrywających związanych z burzliwością i działających na krople toluenu. Dla stężenia *Tweenu 20* równego  $0,006$  mM rozkłady zmierzone po 2 i 3 h pokrywają się. Natomiast dla  $0,0012$  mM roztworu surfaktanta rozkłady niewiele się od siebie różnią już po 1h mieszania obu faz. Oznacza to, że została osiągnięta równowaga dynamiczna między rozpadem a koalescencją kropeł, która jest ograniczona przez obecność surfaktantu. W układzie z fazą rozproszoną o niskiej lepkości (jak w przypadku stosowanego tu toluenu), ale bez środka powierzchniowo czynnego, do takiej równowagi przy  $\phi = 0,05$  dochodzi znacznie wcześniej [5].

Na rysunku 3 pokazano zmiany średniej średnicy Sautera w czasie trwania pomiarów dla stężenia *Tweenu 20* równego  $0,006$  mM i dla częstości obrotów mieszadła: 350, 410 i 460 obr/min.

W pierwszych minutach mieszania zmiany średniej średnicy Sautera są duże, gdyż obecne w układzie duże krople szybko rozpadają się na krople mniejsze, dla których rozpad i koalescencja zachodzą wolniej. Zmiany średnicy Sautera maleją w czasie i pod koniec pomiarów są już bardzo niewielkie w związku ze wspomnianym już wcześniej efektem zmniejszania się różnicy między siłami stabilizującymi i destabilizującymi generowanymi przez burzliwość. Przedstawione wyniki potwierdzają, że osiągnięta została równowaga dynamiczna między rozpadem a koalescencją kropeł dla stosowanych częstości obrotów mieszadła.

Rysunek 4 (dla  $0,003$  mM roztworu *Tweenu 20* oraz  $N = 350$  i  $460$  obr/min) przedstawia porównanie zmian średnicy Sautera w czasie, otrzymanych w serii eksperymentów z przeważającym na początku mieszania rozpadem kropeł ze zmianami tej średnicy uzyskanymi we



Rys. 5. Funkcje gęstości rozkładu objętości kropeł po 2 godzinach mieszania dla  $c = 0,0012$  mM i  $N = 410$  [obr/min]

wcześniejszych przeprowadzonych doświadczeniach z redukcją częstości obrotów mieszadła [2], kiedy początkowo zachodziła tylko koalescencja.

Przedstawione krzywe obrazujące zmiany średnicy Sautera w czasie dla danej częstości obrotów mieszadła zbiegają się, co oznacza, że osiągnięto stan równowagi dynamicznej między koalescencją a rozpadem kropeł, zarówno dla przypadku, gdy na początku mieszania dominowała koalescencja, jak również, gdy początkowo przeważał rozpad kropeł, a rozkłady ich wielkości przesuwają się w kierunku kropeł mniejszych. Jedynie dla stężenia *Tweenu 20* równego  $0,006$  mM i dla częstości obrotów mieszadła  $N = 350$  obr/min wykresy nie zbiegły się po 3 h mieszania. W tym przypadku nie osiągnięto równowagi dynamicznej w pierwszej serii pomiarów z dominującą na początku koalescencją po redukcji obrotów mieszadła. Aby sprawdzić, po jakim czasie rozkłady wielkości kropeł z obu serii eksperymentów pokryją się ze sobą, należałoby wydłużyć czas mieszania.

Na rysunku 5 pokazano funkcje gęstości rozkładu objętości kropeł po 2 h mieszania, jakie otrzymano w dwóch seriach eksperymentów dla  $0,0012$  mM roztworu *Tweenu 20* i dla częstości obrotów  $N = 410$  obr/min.

Dla tego przypadku zależności  $d_{32}$  w funkcji czasu dla początkowo przeważającej koalescencji i dla przeważającego rozpadu zbiegły się przed upływem 2 h. Jak widać również funkcje gęstości dla  $t = 2$  h praktycznie pokrywają się ze sobą.

#### LITERATURA

- [1] K. Giribabu, P. Ghosh: Chem. Eng. Sci. **62**, 3057 (2007).
- [2] A. Bąk, A. Pacholewska, W. Podgórska: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 6, 23 (2009).
- [3] W. Podgórska: Chem. Proc. Eng. **29**, 257 (2008).
- [4] A. Pacholewska: Układy dyspersyjne ciecz-ciecz. Praca magisterska, Politechnika Warszawska, 2005.
- [5] W. Podgórska: Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej Procesowej. OWPW, Warszawa 2006.

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