

Urszula DRAŻYK, Marcin GRABIAS, Weronika BARANOWSKA, Magdalena PANECKA, Agata BĄK, Wioletta PODGÓRSKA

e-mail: w.podgorska@ichip.pw.edu.pl

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

## Wpływ obecności surfaktantu jonowego i soli na dyspersję ciecz-ciecz w mieszalniku z przepływem burzliwym

### Wstęp

Surfaktanty jonowe należą do najczęściej stosowanych emulgatorów, chociaż nie są silnie związane na powierzchni międzyfazowej i mogą ulegać desorpcji podczas kontaktu kropeł [Tadros i in., 2004]. Oferują jednak dwa mechanizmy stabilizacji.

Adsorpcja surfaktantu jonowego i jego nierównomierny rozkład na powierzchni kropeł w wyniku wypływu filmu prowadzi do powstania gradientu napięcia międzyfazowego i generacji naprężeń stycznych, co powoduje usztywnienie powierzchni. Profil prędkości fazy ciągłej w filmie jest paraboliczny, a czas wypływu na tyle długi, że osiągnięcie krytycznej grubości w czasie kontaktu zderzających się kropeł (zależnego od wielkości kropeł i szybkości dyssypacji energii), kiedy siły *van der Waalsa* powodują destabilizację filmu, jego rozerwanie i koalescencję kropeł jest mało prawdopodobne.

Drugi mechanizm wiąże się ze wzrostem powierzchniowego potencjału elektrycznego i wytworzeniem podwójnej warstwy elektrycznej. Siły odpychania utrudniają zbliżenie się kropeł na odległość, kiedy siły przyciągania stają się wystarczająco duże [Valkovska i Danov, 2001]. Dodatek elektrolitu ułatwia adsorpcję surfaktantu jonowego, co zwiększa potencjał elektryczny powierzchni międzyfazowej, a równocześnie – zmniejsza grubość podwójnej warstwy elektrycznej.

W niniejszej pracy zbadano wpływ dodecylsulfianu sodu i bromku sodu rozpuszczonych w wodnej fazie ciągłej na rozkład wielkości kropeł toluenu.

### Badania doświadczalne

**Aparatura.** Eksperymenty przeprowadzono w całkowicie wypełnionym, zamkniętym cylindrycznym mieszalniku o średnicy  $T = 0,15$  [m] i wysokości  $H = T$ , wyposażonym w cztery przegrody o szerokości  $T/10$  i sześciopłatkową turbinę *Rushtona* o średnicy  $D = T/3$ .

**Materiały.** Fazę rozproszoną zajmującą 5 % objętości zbiornika stanowił toluen firmy *Fluka*. Fazą ciągłą był wodny roztwór dodecylsulfianu sodu (SDS) o masie molowej 288,38 M i stopniu czystości 99,6 % firmy *Calbiochem* lub roztwór NaBr (o masie molowej 102,89 firmy *Fluka* i SDS. Woda była podwójnie destylowana i dejonizowana przy użyciu dejonizatora *Millipore System Synergy* 185 UV.

**Metodyka.** Napięcie międzyfazowe dla układu toluen/wodny roztwór SDS zmierzono w zakresie stężeń 0,005-9 mM SDS (przy czym krytyczne stężenie micelarne SDS równe jest około 8 mM). Ponadto zmierzono napięcie międzyfazowe dla układu toluen/wodny roztwór SDS + NaBr dla stężenia SDS równego 0,01 mM i stężenia NaBr w zakresie 0,005-0,1 M, oraz dla 0,1mM SDS i stężenia NaBr w zakresie 0,005-0,1 M. Napięcie międzyfazowe zmierzono stosując tensjometr *Drop Volume Analyser* firmy *SINTERFACE* i kapilary o zewnętrznej średnicy 0,45 mm i 0,74 mm.

Gęstość roztworów wodnych w temperaturze 25 °C mierzono stosując gęstościomierz DMA 4500 firmy *Anton Paar* [Baranowska, 2015; Panecka, 2014].

W celu określenia zmian rozkładu wielkości kropeł w czasie mieszalnik umieszczono w szklanym zbiorniku o przekroju kwadratowym (przez który przepływała woda z termostatu) pozwalającym uniknąć zniekształceń obrazu. Dyspersję kropeł monitorowano przy użyciu kamery cyfrowej *Religa EX* zamontowanej na obiektywie

mikroskopu stereoskopowego i oprogramowania *Streampix 4.1*. Czas ekspozycji ustawiono na 15  $\mu$ s. Rozkłady wielkości kropeł określono przy użyciu oprogramowania *Image ProPlus 4.5* zaznaczając co najmniej 1000 kropeł na każdy rozkład [Drażyk, 2011].

**Zakres badań.** Wykonano pomiary z redukcją częstotliwości obrotów mieszadła (z  $N_0 = 700$  obr/min do  $N = 350$  obr/min) i bez redukcji częstotliwości obrotów mieszadła ( $N = 350$  obr/min) dla roztworu SDS w zakresie stężeń od 0,01 mM do 4 mM SDS oraz dla roztworu SDS o stężeniu 0,1 mM i NaBr w zakresie od 0,01 M do 0,1 M. Dla roztworu 0,01mM SDS i 0,005 M NaBr wykonano eksperymenty z redukcją częstotliwości obrotów mieszadła z  $N_0=700$  obr/min do  $N$  z zakresu 350 do 550 obr/min. Obrazy kropeł rejestrowano dla określonych momentów czasowych. W przypadku eksperymentów z redukcją częstotliwości obrotów mieszadła: tuż przed redukcją obrotów  $t = t_0$  oraz dla  $t = 1$  i 10 min oraz  $t = 1, 2$  i 3h po redukcji częstotliwości obrotów mieszadła. W przypadku eksperymentów bez redukcji obrotów obrazy kropeł rejestrowano dla  $t = 1$  i 10 min oraz  $t = 1, 2$  i 3h od momentu wprowadzenia fazy organicznej do układu.

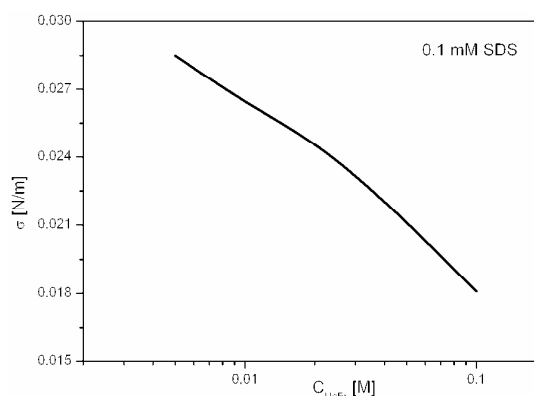
### Wyniki i dyskusja

Napięcia międzyfazowe wyznaczono metodą ekstrapolacji zmierzonych napięć dynamicznych na wykresie  $\sigma$  w funkcji  $t_{eff}^{-1/2}$

$$t_{eff} = \frac{3t}{7} \quad (1)$$

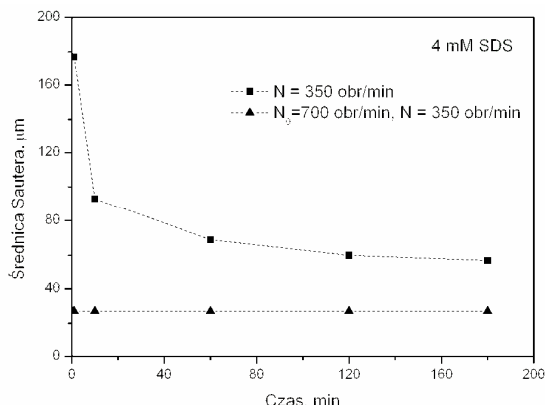
gdzie:  $t_{eff}$  oznacza efektywny czas dyfuzji, a  $t$  czas tworzenia kropli. Na rys. 1 przedstawiono wpływ stężenia NaBr na obniżenie napięcia międzyfazowego toluen/wodny roztwór SDS i NaBr dla stężenia SDS równego 0,1 mM.

Jak widać, dodatek elektrolitu znacząco obniża napięcie międzyfazowe, co świadczy o wzmożonej adsorpcji anionowego surfaktantu w związku ze zmniejszeniem odpychania elektrostatycznego pomiędzy jonami surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej przy podwyższonej sile jonowej roztworu. W przypadku, gdy układ nie zawiera elektrolitu napięcie międzyfazowe dla układu zawierającego 0,1 mM SDS w fazie wodnej równe jest 0,0326 N/m. W przypadku układu zawierającego 0,01 mM SDS napięcie międzyfazowe dla układu bez dodatku NaBr równe jest 0,0358 N/m, a w układzie zawierającym NaBr o stężeniu w zakresie 0,005 do 0,1 M soli napięcie międzyfazowe zmienia się w zakresie od 0,0333 do 0,0291 N/m.



Rys. 1. Wpływ stężenia elektrolitu na napięcie międzyfazowe w układzie toluen/ wodny roztwór SDS i NaBr

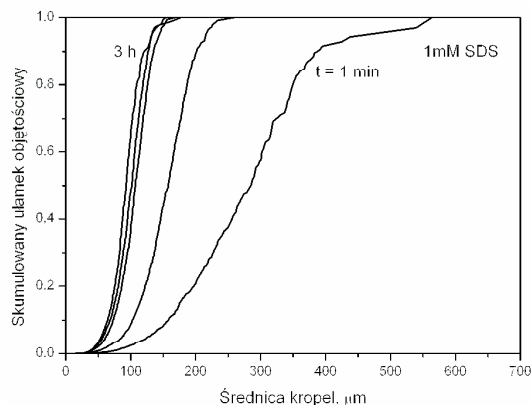
Na rys. 2 przedstawiono zmiany średniej średnicy *Sautera* w czasie w układzie zawierającym 4 mM SDS w wodnej fazie ciągłej dla przypadku z redukcją i bez redukcji częstości obrotów mieszadła.



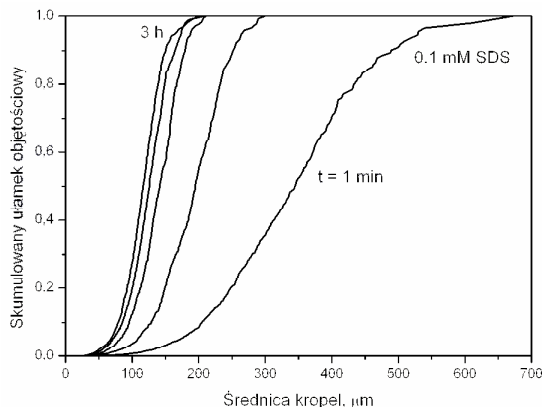
Rys. 2. Zmiany średnicy *Sautera* w czasie – porównanie doświadczeń bez redukcji częstości obrotów mieszadła i z redukcją obrotów;  $\sigma = 0,0125$  N/m.

Brak wzrostu średniej średnicy kropeł po redukcji częstości obrotów świadczy o bardzo dobrej stabilizacji układu. Krople zachowują rozmiary 26 μm uzyskane w trakcie wstępnego mieszania dla  $N_0 = 700$  obr/min. Znaczne obniżenie napięcia międzyfazowego i siła odpychania przewyższająca siłę burzliwą odpowiedzialną za zderzenie kropeł i wypływ filmu uniemożliwiają koalescencję.

Koalescencja wyeliminowana została również w układzie zawierającym odpowiednio 1 mM SDS i 0,1 mM SDS. Krople nie rosną w tych układach po redukcji częstości obrotów. Zmiany rozkładów wielkości kropeł w czasie w eksperymentach bez redukcji obrotów, kiedy na początku mieszania w układzie obecne są stosunkowo duże krople przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Zmiany rozkładów wielkości kropeł w czasie,  $N = 350$  obr/min,  $\sigma = 0,0233$  N/m;  $t = 1$  min, 10 min, 1h, 2h, 3h

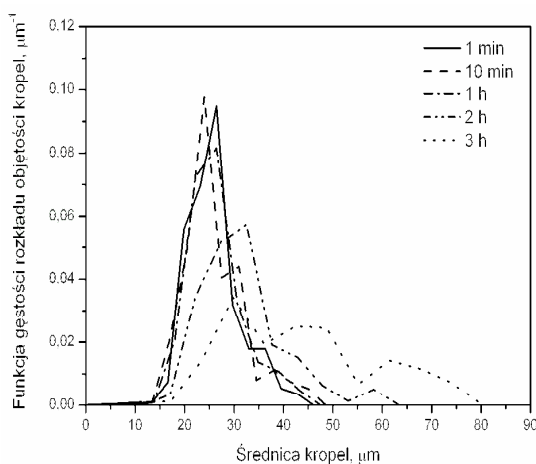


Rys. 4. Zmiany rozkładów wielkości kropeł w czasie;  $N = 350$  obr/min;  $\sigma = 0,0326$  N/m;  $t = 1$  min, 10min, 1h, 2h, 3h

Niższe napięcie międzyfazowe w układzie o wyższym stężeniu SDS powoduje szybszy rozpad i uzyskanie mniejszych kropeł w związku z obniżeniem sił kapilarnych przeciwstawiających się deformacji kropeł przez fluktuacje ciśnienia.

Powolne ciągłe zmiany wielkości kropeł po kilku godzinach mieszania związane są intermitencją wewnętrzną. Rzadkie bardzo silne naprężenia generowane w skali porównywalnej ze średnicą kropli mogą rozerwać krople, które stawiają opór naprężeniom najbardziej prawdopodobnym.

Dodatek elektrolitu do układu wywołuje destabilizację kropeł w związku ze zmniejszeniem grubości podwójnej warstwy elektrycznej. Krople o rozmiarach z ograniczonego zakresu średnic ulegają koalescencji. Dla tego zakresu średnic siły burzliwe są większe od sił odpychania i część zderzeń kropeł kończy się koalescencją. Efektywność tych zderzeń jest jednak niska, dlatego wyraźne zmiany w rozkładzie wielkości kropeł w przypadku układu zawierającego 0,1 mM SDS i 0,02 M NaBr, przedstawionego na rys. 5, widoczne są dopiero po około 2 godzinach mieszania przy obniżonych częstościach obrotów mieszadła.



Rys. 5. Destabilizacja kropeł w układzie z elektrolitem (0,1 mM SDS i 0,02 M NaBr). Zmiany rozkładów wielkości kropeł w czasie po redukcji częstości obrotów z  $N_0 = 700$  obr/min do  $N = 350$  obr/min

## Wnioski

Anionowy surfaktant SDS znacząco obniża koalescencję kropeł w układzie toluen/woda, dlatego rozmiary kropeł uzyskane dla tej samej częstości obrotów mieszadła w doświadczeniach z redukcją i bez redukcji obrotów znacznie się od siebie różnią.

Dodatek soli, NaBr, ułatwia adsorpcję surfaktantu, ale zmniejsza również zasięg podwójnej warstwy elektrycznej pozwalając kroplom zbliżyć się na odległość, w której siły *van der Waalsa* mogą doprowadzić do destabilizacji i rozerwania filmu.

## LITERATURA

- Baranowska W., 2015. Adsorpcja surfaktantów jonowych na powierzchni międzyfazowej ciecz-ciecz. Praca inżynierska, Pol. Warszawska
- Drażnyk U., 2011. Badanie wpływu anionowych środków powierzchniowo-czynnych na dyspersję ciecz-ciecz. Praca magisterska, Pol. Warszawska
- Panecka M., 2014. Pomiary napięcia międzyfazowego dla układów ciecz-ciecz. Praca inżynierska, Pol. Warszawska
- Tadros Th.F., Vandamme A., Levecke B., Booten K., Stevens C.V., 2004. Stabilization of emulsions using polymeric surfactants based on inulin. *Adv. Colloid Int. Sci.*, 108-109, 207-226. DOI: 10.1016/j.cis.2003.10.024
- 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/cis.2001.7757