

Agata BĄK, Wioletta PODGÓRSKA, Paulina NIEWIAROWSKA, Ewa CHARASZ, Izabela ŁUKASIAK

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

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

Wykorzystanie surfaktantów niejonowych i aktywnych powierzchniowo polimerów do kształtowania rozkładu wielkości kropeł w mieszalniku z przepływem burzliwym

Wstęp

Ewolucja rozkładu wielkości kropeł w czasie zdeterminowana jest przez procesy rozpadu i koalescencji. Obecność środków powierzchniowo czynnych ma znaczący wpływ na oba te procesy. W przypadku koalescencji zaadsorbowane molekuly surfaktantu modyfikują ruchliwość powierzchni międzyfazowych, usztywniają powierzchnie kropeł i utrudniają wypływ filmu, co w efekcie znacząco obniża szybkość koalescencji w porównaniu z układami czystymi. Z kolei rozważając rozpad kropeł, obecny w układzie surfaktant powoduje obniżenie napięcia międzyfazowego w wyniku czego zmniejszają się siły stabilizujące przeciwstawiające się deformacji i rozerwaniu kropeł, co prowadzi do zwiększenia częstości rozpadu kropeł. Wpływ surfaktantu na rozpad kropeł jest na ogół uwzględniany tylko przez redukcję napięcia międzyfazowego. Jednak, w przypadku surfaktantów niejonowych, nie przytwierdzonych tak silnie do powierzchni jak polimery, mogą być generowane dodatkowe naprężenia rozrywające wynikające z różnicy między międzyfazowym napięciem równowagowym a napięciem dla czystej, odsłoniętej w czasie deformacji kropli powierzchni [Bąk i Podgórska, 2012]. Te dodatkowe naprężenia przyspieszają rozpad kropeł, powinny być włączone do bilansowania naprężeń rozrywających i stabilizujących działających na krople.

W pracy rozważono wpływ surfaktantów niejonowych i aktywnych powierzchniowo polimerów na rozpad i koalescencję kropeł.

Układ doświadczalny i przebieg eksperymentów

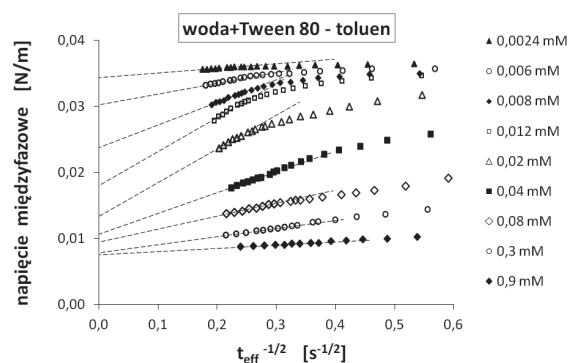
W celu zaobserwowania wpływu środków powierzchniowo czynnych na kształtowanie się rozkładów wielkości kropeł przeprowadzono doświadczenia dla dyspersji olej – woda. Jako środki niejonowe użyto *Tween 20* ($M = 1227,7$ g/mol, HLB = 16,7) i *Tween 80* ($M = 1310$ g/mol, HLB = 15). Natomiast środkami polimerowymi były polialkohol winylowy (PVA) o stopniu hydrolyzy 98% i masie molowej 13000 ± 23000 g/mol, PVA 88% i $M = 13000 \pm 23000$ g/mol oraz PVA 88% i $M = 146000 \pm 186000$ g/mol. Fazę ciągłą stanowiła woda dejonizowana z rozpuszczonym surfaktantem, a fazę rozproszoną – toluen, zajmującą 5% objętości dyspersji. Przeprowadzono dwie serie pomiarowe. W pierwszej serii (K) z redukcją częstości obrotów mieszadła z 700 obr/min do zadanej wartości N , spodziewano się zaobserwować początkowo jedynie koalescencję kropeł. Natomiast w drugiej serii (R), bez redukcji częstości obrotów, po wlewniu toluenu do zbiornika z fazą wodną początkowo przeważał rozpad dużych i niestabilnych kropeł. Stosowano trzy nominalne częstości obrotów mieszadła N , czyli 350, 420 i 460 obr/min oraz stężenia surfaktantów z zakresów: dla *Tweenów* $c = 0,0012$ mM – 0,006 mM oraz dla PVA $c = 0,001\%$ wag. – 0,01% wag. Szczegóły dotyczące sposobu prowadzenia doświadczeń można znaleźć w pracach [Bąk i Podgórska, 2011, 2012].

Eksperymenty wykonano w termostataowanym, zamkniętym i całkowicie wypełnionym cylindrycznym zbiorniku o średnicy i wysokości: $T = H = 0,15$ m. Zbiornik wyposażony był w cztery przegrody o szerokości $T/10$ i w mieszadło *Rushtona* o średnicy $D = 0,05$ m. Pomiaru prowadzono w stałej temperaturze $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Szczegóły dotyczące stanowiska pomiarowego wraz z układem do akwizycji obrazów kropeł podano w pracy [Podgórska, 2008].

Dyskusja wyników

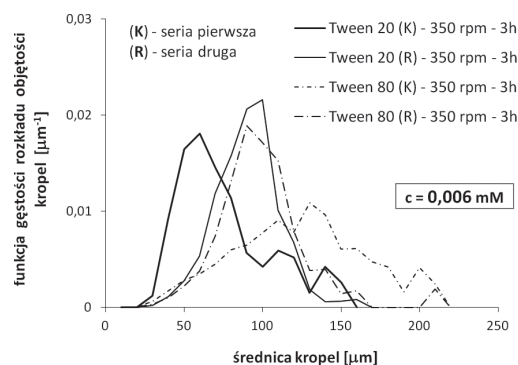
W celu porównania wpływu *Tweenów* na otrzymane wielkości kropeł, wyznaczono krytyczne stężenia micelizacji ($\text{CMC}_{\text{Tween}20} = 0,046$

mM; $\text{CMC}_{\text{Tween}80} = 0,02$ mM) jako punkt przecięcia się dwóch ekstrapolowanych linii prostych na wykresie równowagowego napięcia międzyfazowego w funkcji stężenia surfaktantu. Napięcia równowagowe zostały otrzymane przez ekstrapolację zmierzonych metodą objętości kropeł napięć dynamicznych do czasu dążącego do nieskończoności, co przedstawiono na rys. 1 dla wybranych stężeń *Tweenu 80*.



Rys. 1. Wyznaczenie międzyfazowych napięć równowagowych poprzez ekstrapolację napięć dynamicznych do czasu dążącego do nieskończoności; t_{eff} – efektywny czas adsorpcji równy $3t/7$ (t – czas tworzenia kropli)

Na rys. 2 przedstawiono funkcje gęstości rozkładu objętości kropeł otrzymane dla *Tweenu 20* i *Tweenu 80*, $c = 0,006$ mM, dla dwóch serii doświadczeń po 3h mieszania faz i dla 350 obr/min.



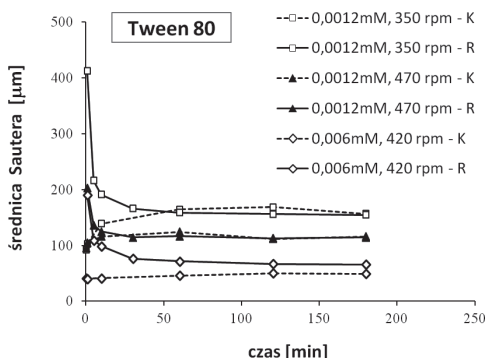
Rys. 2. Wpływ *Tweenu 20* i *Tweenu 80* na rozkłady wielkości kropeł otrzymane w dwóch seriach doświadczeń po $t = 3$ h dla $c = 0,006$ mM i $N = 350$ obr/min

Tween 20 w porównaniu z *Tweenem 80* wykazuje silniejszy wpływ na koalescencję kropeł, gdyż powierzchnie kropeł są lepiej usztywnione, wyższa jest sprężystość *Gibbsa* E_G . W efekcie dla tego samego stosunku CMC do stosowanego stężenia surfaktantu mniejsze krople zaobserwowano dla układu z *Tweenem* o większym HLB. Z kolei rozważając rozpad kropeł, mniejsze krople otrzymano również dla dyspersji z *Tweenem 20*, gdyż surfaktant ten wykazuje większą redukcję napięcia międzyfazowego, co w znacznym stopniu obniża siły stabilizujące na rozpad kropeł. Ponadto większe różnice napięć (równowagowego i dynamicznego) wyznaczone dla *Tweenu 20*, oznaczają silniejszy wpływ dodatkowych naprężeń rozrywających niż w przypadku układu z *Tweenem 80* [Bąk i Podgórska, 2012].

Wpływ stężenia *Tweenu 80* i częstości obrotów mieszadła na zmiany średnicy *Sautera* (d_{32}) uzyskane dla pomiarów z redukcją i bez redukcji częstości obrotów mieszadła pokazano na rys. 3.

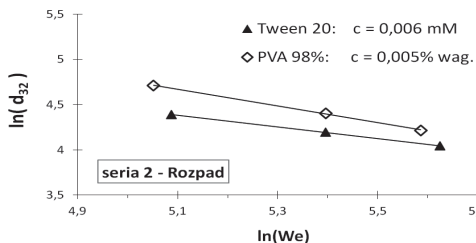
Dla niskich stężeń obu *Tweenów* (0,0012 mM) został osiągnięty stan równowagi dynamicznej między rozpadem i koalescencją kropeł

w dwóch seriach doświadczeń, dzięki czemu odpowiednie pary krzywych zmian średnicy *Sautera* zbiegają się do podobnej wartości, jak również otrzymane rozkłady wielkości kropeł przyjmują bardzo podobny kształt.



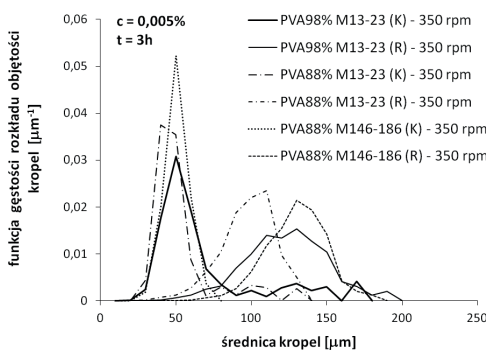
Rys. 3. Wpływ stężenia Tweenu 80 i częstotliwości obrotów na zmiany średnicy *Sautera*, otrzymane w dwóch seriach doświadczeń

Zwiększenie częstotliwości obrotów z 350 do 470 obr/min związane ze wzrostem burzliwości i sił rozrywających, przyspiesza osiągnięcie stanu równowagi dynamicznej (Rys. 3) i dlatego krzywe zmian średnicy *Sautera* zbiegły się już po 10 min w porównaniu z układem dla $N = 350$ obr/min. Z kolei dla wyższego stężenia, $c = 0,006$ mM, podobne wartości d_{32} zostały otrzymane tylko dla najwyższej stosowanej częstotliwości obrotów, $N = 470$ obr/min, ze względu na silnie ograniczoną koalescencję małych kropeł (seria K), których powierzchnie mogły pozostać sztywne i nie ulegały deformacji. Pomijalną koalescencję można założyć również dla doświadczeń zaczynających się od obecnych w układzie dużych kropeł (seria R) dla surfaktantów niejonowych jak również polimerów PVA, gdyż eksponent a przy liczbie *Webera* w zależności $d_{32}/D \sim We^a$ obliczony po 3 h mieszania faz przyjmuje wartości mniejsze lub równe $-0,6$, co przedstawiono na rys. 4 na przykładzie Tweenu 20 o stężeniu $c = 0,006$ mM ($a = -0,64$) i PVA 98% ($M = 13000 \div 23000$ g/mol), $c = 0,005\%$ wag ($a = -0,93$).



Rys. 4. Zależność średnicy *Sautera* od liczby *Webera* dla serii (R) po 3 h mieszania faz dla Tweenu 20 ($c = 0,006$ mM) i PVA 98% ($c = 0,005\%$ wag.)

Silniejszy wpływ na koalescencję kropeł zaobserwowano dla polimerów PVA. Na rys. 5 przedstawiono uzyskane funkcje gęstości rozkładu objętości kropeł dla trzech stosowanych PVA, $c = 0,005\%$ wag. po 3 h mieszania faz i dla 350 obr/min.

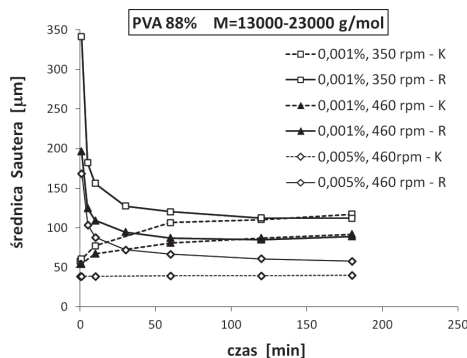


Rys. 5. Wpływ PVA 88% i PVA 98% na rozkłady wielkości kropeł otrzymane w dwóch seriach doświadczeń po $t = 3$ h dla $c = 0,005\%$ wag. i $N = 350$ obr/min

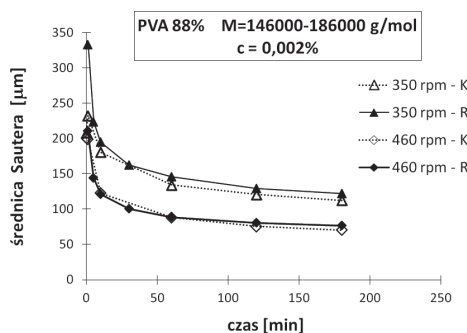
PVA 88% o $M = 13000 \div 23000$ g/mol w porównaniu z pozostałymi badanymi polimerami w największym stopniu redukuje napięcie międzyfazowe, dzięki czemu w dyspersjach zawierających ten rodzaj PVA zaobserwowano najmniejsze krople w obu seriach doświadczeń. Ewolucja rozkładów wielkości kropeł i średnia wielkość tych kropeł zależą od stopnia hydrolizy i masy molowej polimeru. PVA o mniejszym stopniu

hydrolizy (88%) jest środkiem bardziej hydrofobowym, przez co silniej adsorbuje się na powierzchniach kropeł usztywniając je i w efekcie utrudniając koalescencję. Ponadto im mniejszy stopień hydrolizy tym większa redukcja napięcia międzyfazowego i większa częstota rozpadu kropeł. Biorąc pod uwagę masę molową polimeru bardziej aktywnym powierzchniowo jest ten o mniejszej masie, bo w większym stopniu obniża napięcie.

Dla dużych stężeń PVA, podobnie jak dla Tweenów, zaobserwowano znacząco zahamowaną koalescencję kropeł, co zostało pokazane na przykładzie PVA 88% o $M = 13000 \div 23000$ g/mol na rys. 6 dla serii (K) dla stężenia $c = 0,005\%$ wag. i $N = 460$ obr/min. Natomiast rys. 7 przedstawia zaobserwowany dla serii (K) odmienny efekt działania PVA 88% o dużej masie molowej ($146000 \div 186000$ g/mol) i stężeniu $c = 0,002\%$ wag. na zmiany średnicy *Sautera*.



Rys. 6. Wpływ stężenia PVA 88% ($M = 13000 \div 23000$ g/mol) i częstotliwości obrotów na zmiany średnicy *Sautera*, otrzymane w dwóch seriach doświadczeń



Rys. 7. Wpływ częstotliwości obrotów na zmiany średnicy *Sautera* dla PVA 88% ($M = 146000 \div 186000$ g/mol) o stężeniu $c = 0,002\%$ wag.

W przypadku PVA o małej masie molowej ($13000 \div 23000$ g/mol) i dla stężeń $c = 0,001\%$ (Rys. 6) jak również $0,002\%$ wag. (nie pokazane w pracy), zwiększenie częstotliwości obrotów mieszadła przyspiesza zbieranie się odpowiedniej pary krzywych d_{32} do podobnej wartości. Dla $c = 0,005\%$ wag. pary krzywych nie zbiegły się nawet dla $N = 460$ obr/min, ze względu na silnie ograniczoną szybkość koalescencji (seria K). Z kolei dla niskiego stężenia, $c = 0,002\%$ wag., PVA o dużej masie molowej ($146000 \div 186000$ g/mol) krople były większe przy 700 obr/min, a następnie po redukcji częstotliwości obrotów mieszadła następował ich rozpad, w wyniku czego zaobserwowano bardzo podobny charakter zmian krzywych d_{32} jak dla serii (R).

W oparciu o uzyskane wyniki można wysnuć wniosek, że wpływ różnicy napięć na rozpad powinien być uwzględniony w interpretacji ewolucji rozkładów wielkości kropeł w czasie. Natomiast dla polimerów, które są silnie związane z powierzchniami kropeł, efekt ten może być pominięty.

LITERATURA

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: 10.1016/j.ces.2012.02.021
 Bąk A., Podgórska W., 2011. Wpływ surfaktantu polimerowego PVA 98% na rozpad i koalescencję kropeł. *Inż. Ap. Chem.* **50**, nr 4, 22-23
 Podgórska W., 2008. Koalescencja kropeł w przepływie burzliwym. Czynniki wpływające na wpływ filmu. *Inż. Chem. Proc. - Chem. Proc. Eng.* **29**, nr 1, 257-292

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