

Jacek RÓŻAŃSKI, Adrianna KUCZORA

e-mail: jacek.rozanski@put.poznan.pl

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Homogenizacja emulsji o/w podczas przepływu przez złożę mikrocząstek węgla krzemu

Wstęp

Emulsje są układami wielofazowymi o specyficznych właściwościach, które sprawiają, że są powszechnie wykorzystywane w przemyśle i życiu codziennym. Zastosowanie znajdują przede wszystkim emulsje charakteryzujące się znaczną trwałością, choć można również znaleźć przykłady zastosowań emulsji nietrwałych.

W celu zapewnienia emulsji odpowiedniej trwałości dodawane są do niej surfaktanty, białka i polimery, które zapobiegają lub spowalniają koalescencję kropeł. Innym czynnikiem decydującym o trwałości emulsji jest rozmiar kropeł. W przypadku, gdy są one zbyt duże dochodzi do rozwarstwienia emulsji (śmietankowania lub sedimentacji). Opracowano szereg metod pozwalających uzyskać emulsje o określonym rozmiarze kropeł i obecnie proces ten jest opanowany w skali technicznej. W przemyśle zastosowanie znalazły przede wszystkim homogenizatory mechaniczne i ultradźwiękowe. Monodispersyjne emulsje o małej średnicy kropeł można również uzyskać za pomocą ich przetłaczania przez membrany. Metoda ta ma kilka odmian, a jedną z nich jest przetłaczanie przez tzw. membrany dynamiczne [Nazir *et al.*, 2013; Nazir *et al.*, 2014; Sahin *et al.*, 2014].

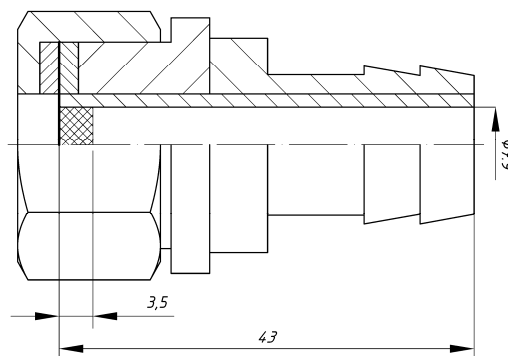
Membrana dynamiczna to zwykle kilkumilimetrowa warstwa mikrokulek, przez którą jest przetłaczana wstępnie wytworzona w mieszalniku lub homogenizatorze emulsja (premik) [Nazir *et al.*, 2013; Nazir *et al.*, 2014]. Mechanizm rozpadu kropeł w kanalikach nie jest do końca poznany. Z badań Nazira *et al.* [2013] wynika, że w zależności od stosunku średnicy kanalika do średnicy kropeł i prędkości przepływu emulsji ich rozpad następuje pod wpływem naprężeń ścinających, rozciągających lub siły bezwładności. Również straty ciśnienia podczas przepływu emulsji przez złożę porowate silnie zależą od stosunku średnicy kropli do średnicy kanalików [Cortis *et al.*, 2007]. Metody ich obliczeń dla emulsji rozcieńczonych zaproponowano w pracy Błaszczyka *et al.* [2017].

W opublikowanych do tej pory pracach do homogenizacji emulsji było wykorzystywane złożę cząstek kulistych. Celem badań przedstawionych w prezentowanej pracy było sprawdzenie możliwości wykorzystania warstwy mikrocząstek węgla krzemu (SiC) jako membrany dynamicznej.

Badania doświadczalne

Aparatura. W badaniach użyto złożę węgla krzemu o wysokości 3,5 mm i średnicy 7,9 mm złożone z cząstek o klasie ziarna 71 μm - 100 μm . Cząstki przed wprowadzeniem do dyszy, której schemat przedstawiono na rys. 1, były poddane kilkugodzinnemu przesiewaniu w celu usunięcia frakcji o rozmiarze mniejszym od 71 μm . Dolna część dyszy była zaopatrzona w sito o splocie holenderskim. Przepływ emulsji przez dyszę był wymuszany przez pompę strzykawkową, która pozwala uzyskać zadane objętościowe natężenie przepływu płynu. Pomiar strat ciśnienia był prowadzony za pomocą czujnika PR-35X firmy Keller (zakres pomiarowy do $3 \cdot 10^5$ Pa, całkowite pole błędu 0,05%) zlokalizowanego przed wlotem do dyszy.

W rurociągu doprowadzającym płyn do dyszy zaobserwowano występowanie śmietankowania emulsji wstępnej. Z tego powodu zastosowano poziome ustawienia dyszy, dzięki czemu rozkład średnic kropeł emulsji dopływającej do powierzchni złoża był zbliżony do rozkładu średnic kropeł emulsji wstępnej wytworzonej w homogenizatorze.



Rys. 1. Schemat dyszy z wypełnieniem

Materiały. Do wytworzenia emulsji użyto wodę destylowaną oraz olej mineralny 20-250 wyprodukowany przez Instytut Nafty i Gazu w Krakowie. Współczynnik jego lepkości kinematycznej w 20°C wynosił 246,73 mm^2/s , a gęstość – 884,2 kg/m^3 . Emulsja była stabilizowana dodatkiem Tweenu40 (Sigma-Aldrich), którego udział objętościowy w fazie wodnej wynosił 5%.

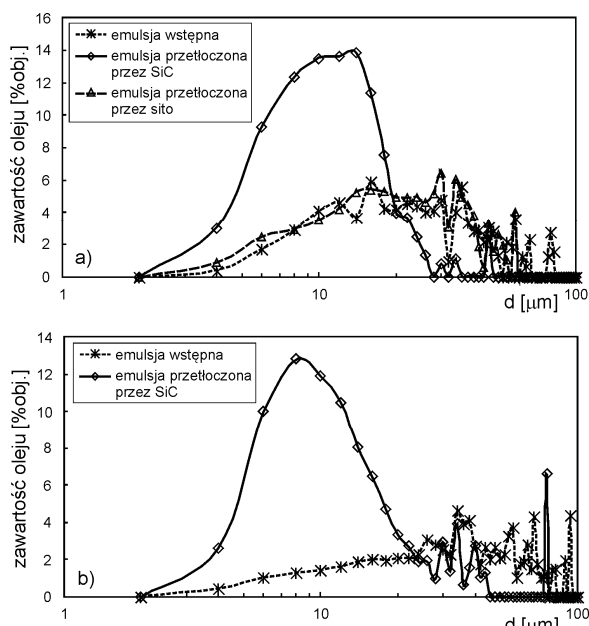
Emulsję wstępną wytworzono przy użyciu homogenizatora IKA® Ultra Turrax T 50 basic zaopatrzonego w końcówkę S 50 N – G 45 G. Podczas homogenizacji stosowano prędkość obrotową 4000 rpm przez 20 s. Ścisłe stosowanie się do omówionej procedury pozwalało uzyskać odtwarzalną emulsję wstępną, która dzięki zastosowaniu niskich obrotów i krótkiego czasu homogenizacji zawierała stosunkowo duże krople.

Pomiary. Średnice kropeł emulsji wstępnej oraz emulsji uzyskanych po przetłoczeniu przez złożę węgla krzemu określano na podstawie zdjęć wykonanych przy użyciu mikroskopu Nikon Eclipse 50i wyposażonego w kamerę OptaTech. Analiza zdjęć była przeprowadzona za pomocą programu Matlab R2017b firmy MathWorks.

Wyniki i dyskusja

W pierwszym etapie przepływu emulsji przez warstwę złoża porowatego następowało częściowe blokowanie kanalików przez krople oleju, co prowadziło do zmniejszenia przepuszczalności złoża [Błaszczyk *et al.*, 2016; Błaszczyk *et al.*, 2017]. Przy stałym natężeniu przepływu emulsji blokowanie kanalików wywoływało wzrost strat ciśnienia. Po pewnym czasie straty ciśnienia stabilizowały się, co świadczyło, że przepuszczalność złoża ustabilizowała się. Podane w tab. 1 straty ciśnienia ΔP oraz omówiona poniżej struktura kropeł oleju dotyczą emulsji poddanych przetłaczaniu przez złożę SiC o ustabilizowanej przepuszczalności.

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe porównanie rozkładu średnic kropeł emulsji wstępnych i przetłoczonych przez warstwę węgla krzemu. Wynika z niego, że podczas przepływu emulsji przez warstwę SiC zanikały krople o średnicy większej od 30 μm . Jednocześnie wzrastała ilość kropeł o średnicy około 10 μm , a znaczna ilość oleju była również zawarta w kroplach o średnicy mniejszej od 10 μm . Na rys. 2a przedstawiono również rozkład kropeł emulsji przetłoczonej jedynie przez sito zamocowane w dyszy. W tym przypadku rozkład kropeł emulsji wstępnej i przetłoczonej przez sito jest do siebie zbliżony, co świadczy, że jedynie złożę węgla krzemu wpływa na zmianę struktury emulsji.



Rys. 2. Porównanie rozkładu średnic kropeł emulsji wstępnej i przetłoczonej przez warstwę SiC: a) 5% obj. fazy olejowej, b) 15% obj. fazy olejowej (natężenie przepływu emulsji $10 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$)

W tab. 1 zestawiono wartości mediany ($d_{0,5}$), średnicy Sautera (d_{32}), średnicy de Brouckere'a (d_{43}) oraz indeksu polidispersyjności (PDI). Indeks PDI obliczony został w oparciu o zależność

$$PDI = \frac{d_{43}}{N \sum_{i=1}^N d_i} \quad (1)$$

gdzie:

d_i – średnica kropli, [m]

N – całkowita liczba kropeł.

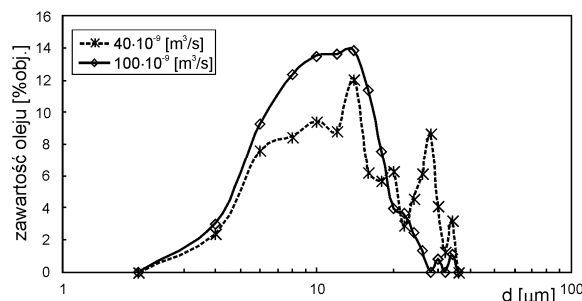
Wartości mediany ($d_{0,5}$), średnicy Sautera (d_{32}) i średnicy de Brouckere'a (d_{43}) dla kropeł emulsji przetłoczonych przez złożo węgla krzemowego są ponad dwukrotnie mniejsze niż dla kropeł emulsji wstępnej. Obniżeniu uległ również indeks PDI z 4,0 do 2,2 oraz z 7,0 do 3,4 dla emulsji zawierającej 5 i 15 % obj. fazy olejowej, co świadczy, że podczas przepływu przez złożo SiC emulsje stają się bardziej jednorodne.

Z danych zestawionych w tab. 1 wynika również, że wzrost stężenia fazy rozproszonej wywołuje znaczny wzrost strat ciśnienia. Przy natężeniu przepływu $10 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ wartości ΔP wynoszą $1,097 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ i $1,679 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ dla emulsji o zawartości oleju odpowiednio 5 i 15 % obj. Dane te świadczą, że ze wzrostem udziału objętościowego fazy rozproszonej silnie maleje przepuszczalność złoża węgla krzemowego.

Tab. 1. Charakterystyka kropeł emulsji wstępnych i przetłoczonych przez warstwę SiC

$\dot{V} \cdot 10^8 \text{ [m}^3/\text{s]}$	$d_{32} \text{ [}\mu\text{m]}$	$d_{43} \text{ [}\mu\text{m]}$	$d_{0,5} \text{ [}\mu\text{m]}$	PDI [-]	$\Delta P \cdot 10^{-5} \text{ [Pa]}$
5% obj. fazy olejowej					
0	20,9	32,2	28,4	4,0	-
4	11,7	16,5	14,3	2,8	0,889
5	11,4	15,7	13,9	2,6	0,921
6	10,2	12,9	12,1	2,1	0,998
10	9,9	13,0	11,8	2,2	1,097
15% obj. fazy olejowej					
0	31,2	50,4	45,1	7,0	-
5	12,1	23,1	14,4	4,2	1,493
10	10,8	19,4	13,3	3,4	1,679

Zmniejszenie średnic kropeł i indeksu PDI następuje również ze wzrostem natężenia przepływu emulsji (Tab. 1). Podobne zmiany średnic kropeł ze wzrostem natężenia przepływu były obserwowane przez Nazira i in. [2014] podczas przepływu emulsji przez złożo szklanych cząstek kulistych. Jest to oczywiście spowodowane wzrostem naprężeń. Na rys. 3 przedstawiono dodatkowo rozkłady średnic kropeł emulsji uzyskanych przy natężeniu przepływu $4 \cdot 10^{-8}$ i $10 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$.



Rys. 3. Wpływ natężenia przepływu na rozkład kropeł emulsji (emulsja o zawartości 5% obj. fazy olejowej)

Wzrost natężenia przepływu spowodował znaczne zmniejszenie ilości kropeł o średnicach większych od 22 μm. Przedstawiony rozkład wskazuje również, że wzrost natężenia przepływu pozwala uzyskać bardziej jednorodną emulsję.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że podczas przepływu emulsji przez złożo węgla krzemowego następuje zmniejszenie kropeł oleju. Uziarnienie użytej frakcji SiC (71÷100 μm) spowodowało przede wszystkim zanik kropeł o średnicy większej od 30 μm.

Przetłoczone przez złożo porowate emulsje były również bardziej jednorodne, o czym świadczą malejące wartości indeksu polidispersyjności.

Stężenie fazy rozproszonej ma silny wpływ na straty ciśnienia podczas przepływu emulsji przez złożo węgla krzemowego, a tym samym na koszty przetłaczania.

LITERATURA

- Błaszczuk M., Sęk J., Pacholski P., Przybysz Ł., (2016). The analysis of emulsion structure changes during flow through porous structure. *J. Disper. Sci. Technol.*, 38:8, 1154-1161, DOI: 10.1080/01932691.2016.1226184
- Błaszczuk M., Sęk J., Przybysz Ł., (2016) Transport emulsji typu olej w wodzie przez struktury ziarniste. *Inż. Ap. Chem.*, (55)1, 8-9
- Błaszczuk M., Sęk J., Przybysz Ł., (2017). Modeling of flow resistance and concentration changes during the pressure transport of emulsion through porous media. *Chem. Eng. Res. Des.*, 127, (2017), 10-21. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.08.018
- Cortis A., Ghezzehei T.A., (2007). On the transport of emulsions in porous media. *J. Colloid Interf. Sci.*, 313, 1-4. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.04.021
- Nazir A., Boom R.M., Schroën K., (2013). Droplet break-up mechanism in premix emulsification using packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, 92, 190-197. DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.021
- Nazir A., Boom R.M., Schroën K., (2014). Influence of the emulsion formulation in premix emulsification using packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, 116, 547-557. DOI: 10.1016/j.ces.2014.05.009
- Sahin S., Sawalha H., Schroën K., (2014). High throughput production of double emulsions using packed bed premix emulsification. *Food Res. Int.*, 66, 78-85. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.08.025

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant 03/32/DSPB/0802).

Autorzy pracy składają podziękowanie firmie PPC ADOB Sp. z o.o. Sp. k. za opłacenie kosztów publikacji.