

اثر غلظت مواد فعال سطحی روی پایداری فومهای گاز- مایع

سید محمدعلی موسویان

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

احمد حلاجی تانی

کارشناس ارشد مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۷۶/۱۲/۲۲، تاریخ تصویب: ۷۷/۱۲/۱۰)

چکیده

در این مقاله رابطه بین پایداری فومهای گاز- مایع تولید شده به روش دیسپرسیون و غلظت ماده فعال سطحی مورد مطالعه قرار گرفته است و ضمن بررسی نظریه های مختلف تعیین پایداری زمانی که ستون فوم بعد از قطع شدن گاز ورودی طی می کند تا به سطح اولیه خود برسد به عنوان نماد پایداری معروف می شود. در آزمایشها برای ایجاد فوم از مواد نرم الپینتالو؛ ایزوپنتانول؛ سیکلوهگزانول، ۲-بروبانول؛ اسید استیک و آئیلین استفاده شد. آزمایشها در غلظتها و سرعتهای حجمی مختلف انجام شدند. نتایج آزمایشها بیانگر رابطه مستقیمی بین پایداری فوم و غلظت ماده فعال سطحی به صورت $t = KC^{1/3}$ می باشد که در آن ثابت K به خواص فیزیکی محلول مانند ویسکوزیته؛ کشش سطحی و جرم حجمی بستگی دارد. ضمناً نتایج آزمایشها وجود رابطه بین پایداری فوم و ارتفاع ستون در حالت پایدار را تایید می کند.

کلید واژه ها : فوم ، فوم گاز مایع ، پایداری ، مواد فعال سطحی

مقدمه

فاز مداوم می باشد. فومهای گاز- مایع ، حبابهای متراکمی هستند که به وسیله فیلمهای نازک مایع از هم جدا شده اند و بین حبابها هیچ ارتباط گازی وجود ندارد [۴]. فومها به دو روش ساخته می شوند:

۱ - روش پراکنده سازی^۱ : در این روش فاز غیرپیوسته؛ ابتدا به شکل حجم بزرگی از گاز وجود دارد و سپس با فاز مداوم مخلوط می شود که این فاز مداوم در فومها اغلب مایع است.

۲ - روش تراکم^۲ : مواد تولید کننده حباب به صورت ماده حل شده در فاز مداوم وجود دارد که در اثر همزدن یا تکان دادن؛ فوم تولید می شود مانند فومهای آتش نشانی.

مایعات خالص، توانایی ایجاد فوم را ندارند. بنابراین برای این که مایع توانایی تولید فوم را داشته باشد باید حاوی مقدار کمی از ماده ای که به تولید فوم کمک کند باشد. دسته ای از مواد که در مایعات توانایی تولید فوم

یکی از مشکلات صنایع نیاز به پایدار کردن یا از بین بردن فومها می باشد. که در این رابطه می توان از صنعت کاغذسازی ، شناورسازی مواد معدنی ، برجهای تقطیر، فرایندهای پوشش دادن و ساخت مواد غذایی نام برد. روشهای مختلفی برای اندازه گیری پایداری فوم وجود دارند که عبارتند از: روش هارتلن، روش بایکرمن؛ روش سیدنی رز؛ روشهای عکاسی و سوری. چون هیچ کدام از این روشها همzمان خواص قابلیت تکرار، آسانی انجام آزمایش و اساسی بودن پایه تئوری را ندارند، نتایج حاصل از آنها نمی توانند نمادی واقعی از پایداری باشد؛ لذا در این مقاله روشی انتخاب و پیشنهاد می شود که همه خواص ذکر شده را دارا است [۱]. ایده اولیه این روش توسط

Ross و Bikerman ارائه شده است [۲ و ۳].

در طبقه بندی هایی که براساس اجتماع دوفاز در کنار هم صورت می گیرد، فومها جزء سیستمها کلوبیدی هستند که در آن گاز فاز پراکنده و مایع یا جامد

که بر همدیگر عمود هستند و Z ارتفاع حباب می باشد. با تفربیق این دو رابطه از هم، رابطه زیر بدست می آید :

$$\gamma \left[\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} \right) \right] = g\rho Z \quad (3)$$

این معادله نشان می دهد که شعاعهای انحنای سطح با همدیگر تفاوت داشته و حباب کروی نیست.

۲- انتقال جرم در فومها : در دو طرف سطح مشترک فومهای واقعی، دو شعاع انحنای مختلف وجود دارد که دو حباب را از هم جدا می کند و این باعث اختلاف فشار بین دو حباب می شود. این اختلاف فشار سبب نفوذ گاز و مرتب شدن دوباره لایه ها می شود. معادله نفوذ به شکل زیر است [۳].

$$\frac{dM}{dt} = 4k_1 R_1^2 \gamma \left[\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (4)$$

K_1 ثابتی با بعد عکس سرعت است. میزان نفوذ گاز با سطح مقطع نفوذ؛ ضریب نفوذ و حلایت گاز در مایع مناسب می باشد.

۳- تراکم پذیری : با افزایش فشار، حجم فوم کم می شود. اگر P_e فشار خارجی؛ P_i فشار داخلی و P_c فشار مویینه باشد؛ فشار داخلی دارای تعریف زیر می شود

[۴و۵]

$$P_i = P_e + P_c \quad (5)$$

$$\frac{dP_i}{dv} = \frac{dP_e}{dv} + \frac{dP_c}{dv} \quad (6)$$

حجم فوم یا گاز در فوم است. با فرض ایده آل بودن گاز در فوم و این که در یک امولسیون گازی؛ فشار مویینه با شعاع حباب نسبت عکس دارد باستفاده از معادله بالا؛ معادله حالت فوم به دست می آید:

$$P_e v + \frac{2}{3} \gamma A = nRT \quad (7)$$

دلایل پایداری فومها

فوم به هر روشی که تولید شده باشد با قطع گاز ورودی از ارتفاعش کاسته می شود. تخلیه فیلمهای فومی

ایجاد می کنند به مواد "فعال سطحی" معروفند. این مواد با تجمع در سطح مشترک و کاهش کشش سطحی محلول؛ موجب افزایش سطح و تولید حباب می شوند. این مواد عموماً دارای یک زنجیره هیدروکربنی قابل حل در فاز آبی و یک گروه یونی کوچک قابل حل در فاز آبی هستند. فعالیت سطحی این مواد براساس اضافه شدن گروههای مشخص به مولکول؛ میزان حلایت آنها، اندازه نسبی آنها و موقعیت آنها در مولکول تعیین می شود. از مهمترین خواص این مواد تجمع در سطح مشترک و بالا بردن میزان حلایت و تشکیل توده ای از مولکولها در فاز سطحی است که در غلظتها بزرگتر از غلظت مایسلی بحرانی (C.M.C) ایجاد می شود [۵].

فومها به دلیل خواص ویژه ای که دارند دارای کاربردهای متنوع در صنایع می باشند. به دلیل داشتن سطح بزرگ به ازای واحد جرم در آتش نشانی و حتی پاکسازی محیط زیست از آنها استفاده می شود. فومها میتوانند مواد مختلفی را به صورت انتخابی همراه خود جابجا کنند؛ این خاصیت بسیار مفید است بطوری که موجب استفاده از فومها در بازیابی چاه های نفت؛ جذب آب از چاه نفت؛ توزیع یکنواخت رنگ و رزین در نساجی و بازیابی مواد به روش فلوتواسیون می شود [۶].

قوانين حاكم در فومها

۱- فشار مویینه : اگر فشار گاز در تمام حجم حباب یکنواخت بوده و مقدار آن P در نظر گرفته شود و فشار هیدرواستاتیک مایع در بالای حباب P_0 و در پایین حباب ($P_0 + g\rho Z$) باشد آن گاه در بالا و پایین حباب به ترتیب دو رابطه زیر برقرار است [۷و۸].

$$P - P_0 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

$$P - P_0 - g\rho Z = \gamma \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} \right) \quad (2)$$

R_1 و R_2 دو شعاع انحنای سطح در بالای حباب و R_3 و R_4 دو شعاع انحنای سطح در پایین حباب می باشند

نمادهای مختلف پایداری فوم

تاکنون نمادهای مختلفی به عنوان معیار پایداری فوم توسط محققین مطرح شده است که مدل‌های مربوطه به طور بسیار خلاصه از این قرار است :

مدل سیدنی

اساس مدل معادله حالت فوم است که Ross بدست آورده است [۲]. در یک سیستم بسته با حجم ثابت که شامل فوم باشد؛ رابطه زیر برقرار است :

$$3V\Delta P + 2\gamma\Delta A = 0 \quad (8)$$

$$A_{(t)} = \frac{3V}{2\gamma} (\Delta P_\infty - \Delta P_t) \quad (9)$$

با اندازه گیری تغییرات فشار بر حسب زمان؛ می‌توان مساحت حبابها را اندازه گرفت و نمودار مساحت را بر حسب زمان رسم کرد. این روش به عنوان واحد پایداری فوم؛ طول L را پیشنهاد می‌کند که متوسط طول عمر واحد سطح مایع در فوم بوده و بوسیله معادله زیر به دست می‌آید:

$$L_s = \frac{1}{A} \int_0^\infty A_{(t)} dt \quad (10)$$

در این روش فوم به شکل دوازده وجهی فرض می‌شود. حجم محفظه از قانون گازهای ایده آل بدست می‌آید. فوم با وارد کردن ۵۰۰ ml هوا به داخل ۱۰۰ ml مایع در یک طرف شیشه ای یک لیتری تولید می‌شود.

مدل بایکرمن

ها به طور مداوم از یک صفحه متخلخل گذشته وارد مایع شده تولید فوم می‌کند. ارتفاع ستون فوم بعد از چند دقیقه به ثابت h_0 می‌رسد اگر V حجم ستون فوم در حالت پایدار و Σ میزان هوای ورودی به ستون باشد؛ آن گاه این روش $\sum \frac{V_i}{\gamma}$ را به عنوان واحد پایداری فوم معرفی می‌کند. مقدار Σ مستقل از سرعت جریان گاز؛ شکل و ابعاد لوله اندازه گیری و میزان مایع موجود است. Σ به واحد تانیه بیان شده و برابر زمانی است که یک

و شکست فومها به هم مرتبط بوده و فیلم نازک زودتر از فیلم ضخیم تر منهدم می‌شود. بنابراین هر عاملی که از تخلیه آن جلوگیری کند و یا سرعت آن را کند نماید سبب پایدارتر شدن فومها می‌شود. نیروهای که روی پایداری فومها تأثیر دارند عبارتند از :

۱- نیروی جاذبه : مهمترین نیروی است که روی فیلم وارد شده و باعث تخلیه می‌شود [۲].

۲- مکش مرزی : فشار در ناحیه مرکزی فیلمهای فومی از دو ناحیه کناری بیشتر است. این اختلاف فشار سبب جریان مایع شده و در نتیجه تخلیه سریعتر صورت می‌گیرد.

۳- نیروهای بین مولکولی : در صورتی که ضخامت فیلمها به حدود چند صد آنگستروم برسد مولکولهای موجود در دو طرف لایه به هم نیروی جاذبه لاندن - و ان دروالس اعمال می‌کنند که باعث کم شدن پایداری می‌شود.

۴- نیروی ویسکوزیته : در مراحل اولیه تخلیه ویسکوزیته توده مایع از حرکت مایع موجود در فیلم به بیرون جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، اگر ماده فعال سطحی از پلیمرهای با وزن مولکولی بالا باشد سطح مشترک دارای ویسکوزیته سطحی بالاتر شده و از هر گونه تغییر شکل سطح جلوگیری می‌کند [۹].

۵- اثر مارانگونی : پیش از این که فیلم بشکند سطح دندانه دار می‌شود. این به مفهوم افزایش موضعی سطح و کاهش غلظت ماده فعال سطح در این نقاط بوده که منجر به افزایش کشش سطحی شده و در نتیجه سطح دوباره به حالت اولش بر می‌گردد. افزایش اختلاف کشش سطحی توده به سطح موجب بهتر عمل کردن اثر مارانگونی بوده که در نهایت به پایداری بیشتر فوم منجر می‌شود [۱۰].

۶- دو لایه ای های الکتریکی : وقتی که الکترولیتها در سیستم وجود داشته باشد یونهای آنها در سطح مشترک پخش می‌شوند و ایجاد اختلاف پتانسیل می‌کنند. بارهای الکتریکی در دو سطح فیلم همیگر را دفع می‌کنند و از سرعت تخلیه می‌کاهند. بارهای الکتریکی در حضور ماده فعال سطحی زیاد می‌شوند و اگر به حد کافی بزرگ باشند موجب پایداری فیلم می‌شوند [۵].

شمای دستگاه طراحی شده و روش آزمایش

هر کدام از روش‌های به کار رفته به نوعی پایداری را معرفی می‌کند اما مشکل عمومی همه این روشها عدم قابلیت تکرار نتایج آزمایشها است ضمن این که در هر روشی فرضهای ایده آل گونه‌ای وجود دارد که باعث می‌شود نتایج چندان دقیق نباشد. همچنین استفاده از دستگاه‌های پیشرفته امکان تحقیق بر روی مساله پایداری فومنها را پر هزینه می‌سازد لذا همانطور که قبلًا گفته شد در اینجا روشی انتخاب و ارائه می‌گردد که علاوه بر ساده بودن دستگاه و روش آزمایش، قابلیت تکرار خوبی از خود نشان می‌دهد. شکل (۱) شمای دستگاه را نشان می‌دهد.

استوانه شیشه‌ای که قسمت اصلی دستگاه می‌باشد^۸ سانتی متر قطر و ۱۲۵ سانتی متر ارتفاع دارد. محلول ماده فعال سطحی با غلظت معین در داخل ستون قرار داده شده و سپس هوا به آن وارد شد. سرعت هوای ورودی به داخل استوانه که به وسیله روتامتر تنظیم شده مقدار ثابتی است. پس از چند دقیقه ارتفاع فوم به حالت پایدار می‌رسد. شیر ورود هوا را بسته و زمان لازم برای این که ستون به حالت اولیه خود برگردد اندازه گیری شد. این زمان به عنوان معیاری برای پایداری فوم در نظر گرفته می‌شود. در این آزمایش از مواد نرمال پنتانول؛ ایزوپینتانول، سیکلوهگزانول؛ ایزوپروپانول؛ اسید استیک؛ آنیلین و اسید دی کانویک استفاده شد. قبل از انجام آزمایشها خواص فیزیکی هر ماده نظیر کشش سطحی، جرم حجمی و ویسکوزیته در غلظت‌های مختلف اندازه گیری شد. حد حلالیت هر ماده در آب مقطر معلوم بوده و لذا همه غلظتها به کار رفته در زیر این مقدار قرار داشتند. بعد از تهیه محلول به خاطر جلوگیری از تبخیر و تاثیر زمان روی نتایج آزمایش، بلافصله آزمایش انجام می‌شد. در ابتدا از سرعت حجمی هوای ورودی کم استفاده شد. پنج دقیقه بعد از اینکه فوم به حالت پایدار رسید یعنی حجم فوم ۷ دیگر افزایش نیافت هوای ورودی قطع و زمان لازم برای رسیدن ارتفاع فوم به حالت اولیه اش اندازه گیری شد. آزمایش با همین محلول و با

حباب پیش از شکسته شدن به شکل فوم وجود دارد [۲]. در محاسبات این مدل دو شرط بکار رفته است. اول این که گاز موجود در حباب پس از شکسته شدن به حباب دیگری وارد شده و یا به اتمسفر وارد شود و دیگر این که حجم مایع موجود در فوم در مقایسه با حجم فاز مداوم ناچیز و قابل صرفنظر کردن باشد.

مدل هارتلن

این مدل پایه تئوری دارد که در آن بالاستفاده از سرعت نازکتر شدن ضخامت فیلم سعی در محاسبه پایداری می‌کند. فرض عمده در این روش یکنواخت بودن ضخامت فیلم‌ها در همه جا است که در این صورت رابطه زیر بدست می‌آید [۱۱ و ۱۲].

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{8\pi\delta^3}{3\mu n^2} \times \frac{\gamma}{ab} \quad (11)$$

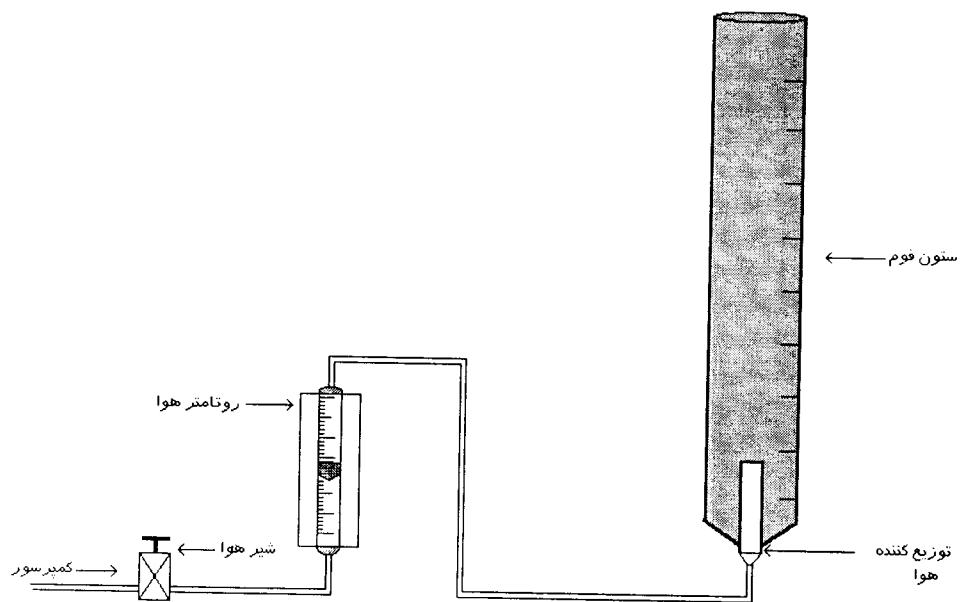
در این فرمول n تعداد سطوح مرزی ساکن و b شعاع انحنای مرز پلیتو می‌باشد. برای ایجاد رابطه بین b و δ این فرض انجام می‌شود که در حالت پایدار حجم مایعی که از درون فیلم‌ها به پایین می‌رود با حجم مایعی که در اثر فشار گاز از طریق فیلمها بالا می‌رود برابر است. با توجه به مجموع این فرضیات؛ رابطه زیر برای ضخامت بدست می‌آید:

$$\delta = \frac{0.32(n)^{\frac{8}{7}}(U\mu)^{\frac{5}{7}}(\phi)^{\frac{9}{7}}}{(\rho g)^{\frac{1}{7}}(\gamma H)^{\frac{4}{7}}} \quad (12)$$

که در آن $\frac{tU}{\varepsilon}$ ارتفاع حالت پایدار فوم است.

مدل نوری

در این تکنیک که برای تک فیلم‌ها به کار می‌رود فیلم‌های نازک در سلولهای مخصوصی تشکیل می‌شوند. نور تکرنگ با طول موج مشخص به فیلم برخورد می‌کند و مقدار جریان نور برگشتی برای تعیین هم ضخامت و هم سرعت نازک شدن فیلم به کار می‌رود. این تکنیک تنها برای فیلم‌های که حالت کریستالی دارند به کار می‌رود [۱۳].



شکل ۱ : دستگاه تولید فوم .

$V(\text{cm}^3/\text{sec})$	$C(\text{mg/Lit})$				
	۰/۸۵	۱/۷۱	۲/۰	۳/۴	۴/۳
۷	۲/۷	۴/۳	۴/۷	۵/۳	۶
۹	۶	۶/۵	۷/۲	۸/۲	۹/۵
۱۱	۸	۸/۷	۱۰	۱۲	۱۳
۱۳	۱۰	۱۱/۶	۱۳/۲	۱۵	۱۷

(a)

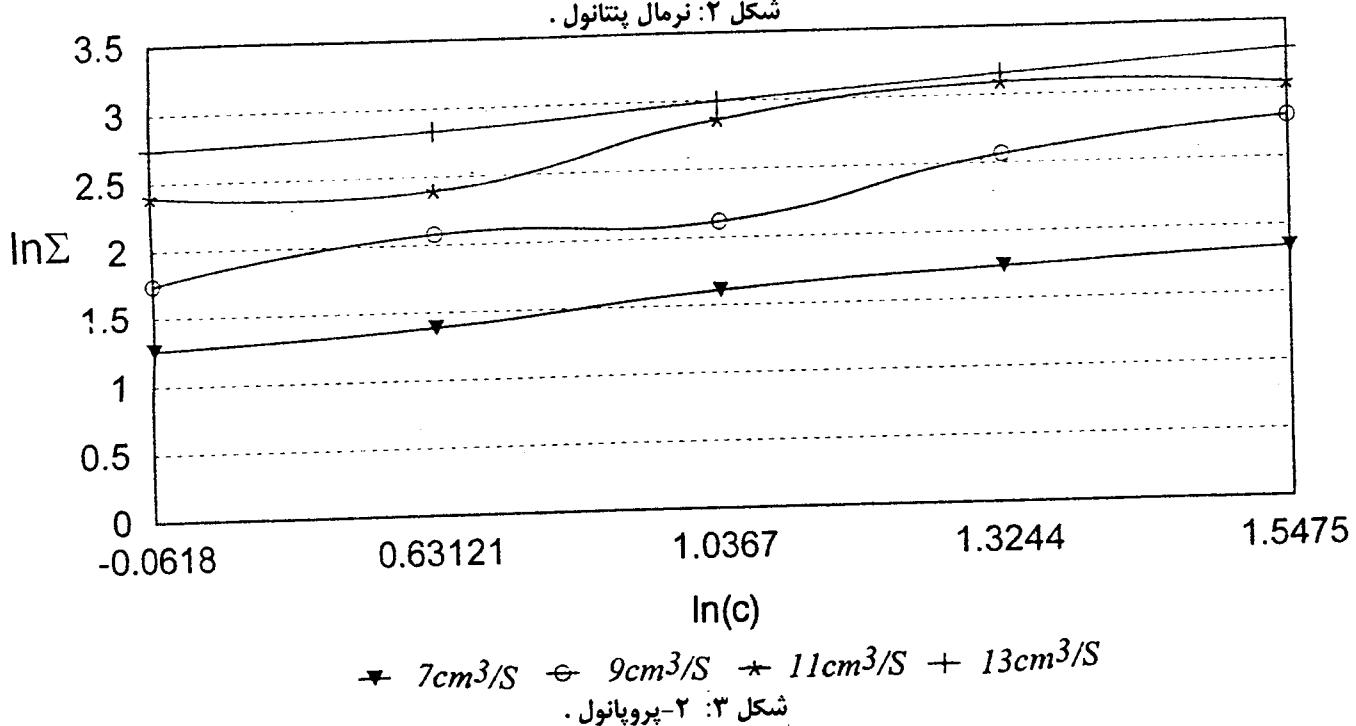
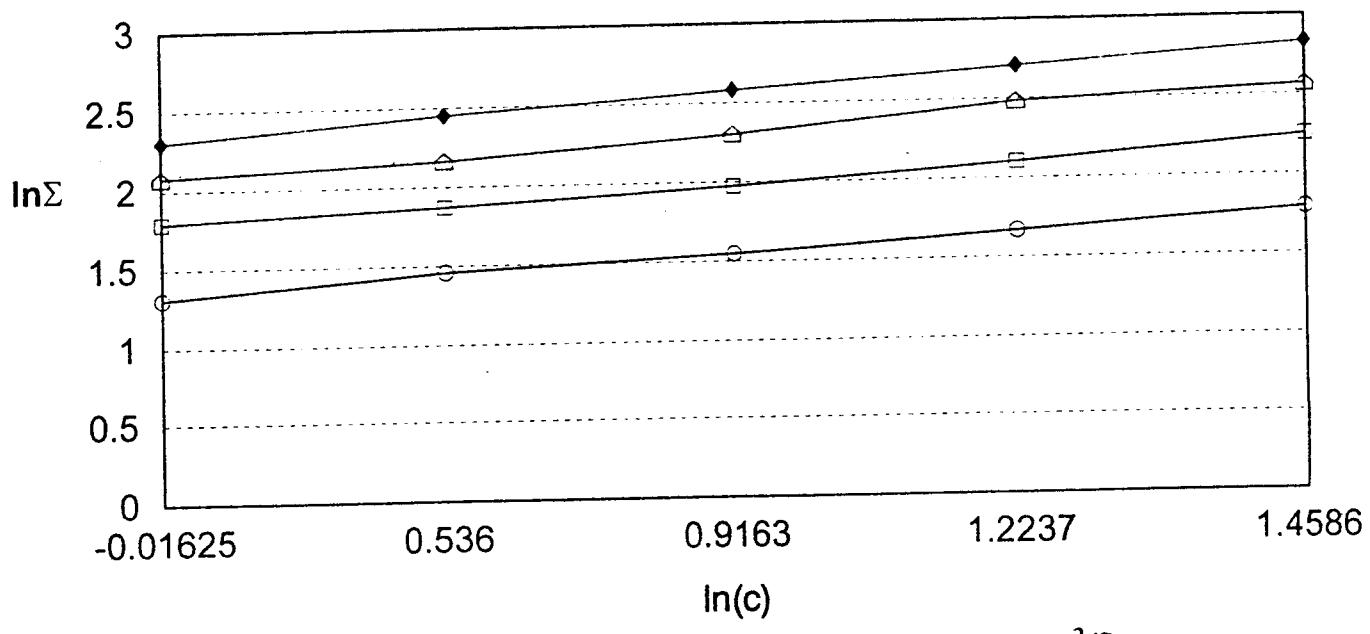
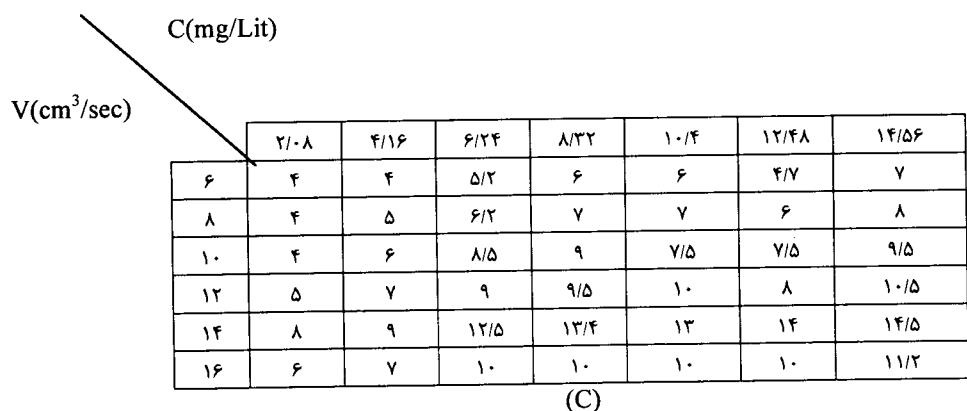
همین سرعت حجمی هوا ورودی دوبار دیگر نیز تکرار شد. نتایج آزمایشها بیانگر یک توافق مناسب و قابلیت تکرار خوب می باشد. سپس آزمایش با همین غلظت ولی با سرعت حجمی هوا ورودی بالاتری انجام شد. آزمایش تا جایی که فوم سراسر ستون را پر کند ادامه داده شد. سپس آزمایش با ماده فعال سطحی دیگر انجام شد. در این سری آزمایشها تاثیر اضافه کردن اسید دی کانویک به محلول الكلها نیز مورد بررسی قرار گرفت که در نتیجه آن مشخص گردید که ورود اسید موجب کاهش میزان فوم تولید شده و پایداری آن می گردد.

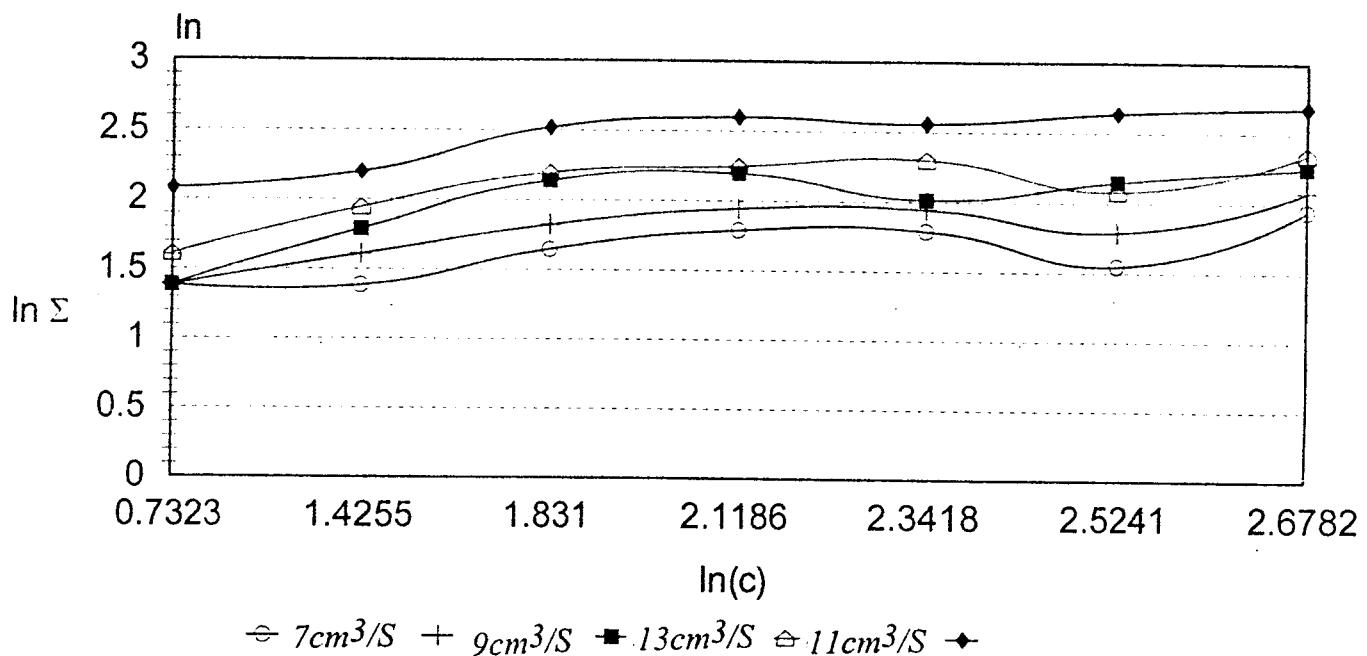
$V(\text{cm}^3/\text{sec})$	$C(\text{mg/Lit})$				
	۰/۹۴	۱/۸۸	۲/۸۲	۳/۷۶	۴/۷
۵	۲/۵	۴	۵	۵/۷	۶/۳
۷	۵/۵	۸	۸/۳	۱۳	۱۶/۵
۹	۱۱	۱۱	۱۷/۵	۲۲	۲۱
۱۱	۱۵/۵	۱۷	۲۰	۲۳/۵	۲۷

(b)

نتایج آزمایشها و بحث

در زیر نتایج آزمایش در غلظتها و سرعتهای حجمی مختلف برای (a)-نرمال پنتانول، (b)-پروپانول و (c)-متیل ۲-بوتانول آمده است :





شکل ۴: ۲- مدل ۲-بوتanol.

دارای شیب یکسان بوده ولی عرض از مبدأهای مختلفی دارند. شیب خطوط همه در محدوده $0 \leq n \leq 0.4$ قرار دارند. مقدار ثابت K به خواص فیزیکی محلول مانند کشش سطحی، جرم حجمی، ویسکوزیته و همچنین سرعت حجمی هوای ورودی بستگی دارد. با استفاده از آنالیز ابعادی نیز همین مقدار $\frac{1}{3}$ برای n به دست آمد [۱]. بنابراین با تغییر غلظت مواد فعال سطحی برای یک سیستم معین می‌توان پایداری را به دست آورد. اضافه کردن اسید دی کاتویک به محلول الكلها سبب کاهش هم ارتفاع و هم پایداری فوم می‌شود که این به دلیل تغییر pH محیط می‌باشد زیرا که هر محلول در محدوده ای از pH دارای بهترین حالت تولید فوم می‌باشد.

شکل دیگر ایجاد رابطه برای پایداری ارتباط آن با ارتفاع فوم در حالت پایدار است. براین اساس رابطه $t = k_1 H^m$ مورب بررسی قرار گرفت و مقدار m بین $0.6 \leq m \leq 0.8$ به دست آمد. این مقدار توافق بسیار خوبی با یافته دیاکونوف، یعنی 0.8 ± 0.0 دارد [۲].

پایداری فوم به خواص فیزیکی محلول و شرایطی که آزمایش در آن انجام می‌شود بستگی دارد. این عوامل، عبارتند از: دما، غلظت محلول؛ کشش سطحی محلول، جرم حجمی محلول؛ گرانزوی محلول، سرعت حجمی هوای ورودی، سطح مقطع ستون آزمایش و تازه بودن سطح فوم. هر کدام از این عوامل کم و بیش روی پایداری فیلمهای فوم تأثیر می‌گذارند اما مهمترین پارامترهای تأثیرگذار غلظت محلول و گرانزوی آن است. در غلظت‌های تحت آزمایش میزان درصد تغییر گرانزوی محلول ناچیز است و لذا رابطه ساده زیر بین پایداری و غلظت پیشنهاد می‌شود:

$$\sum = KC^n$$

$$\ln \sum = K_0 + n \cdot \ln C$$

استفاده از نتایج آزمایشها در فرمول بالا نشان دهنده وجود مقدار تقریباً ثابت n برای همه مواد است. منحنی لگاریتم پایداری بر حسب لگاریتم غلظت ماده فعال سطحی با استفاده از نتایج پنتانول، ۲-پروپانول و آنیلین در شکلهای (۲)، (۳) و (۴) آمده است. همه خطوط تقریباً

مراجع

- ۱ - حلاجی ثانی، ا. "انر غلظت مواد فعال سطحی روی پایداری فومهای گاز - مایع . " تز کارشناسی ارشد، دانشکده فنی ، دانشگاه تهران .
- 2 - Bikerman, J. J (1973). *Foams*. Spnnger-Verlag, NewYork.
- 3 - Ross, S. and Cutillas, M. J. (1955). *Phys. Chem.* 59, 863.
- 4 - Bikerman, J. J (1938). *Trans Faraday Soc.* 34, 634.
- 5 - Kirk Authmer. (1973). *Surface and deteritive systems*. Vol. 22, 346.
- 6 - Derjaguin, B. V. (1954). *Disk Faraday Soc.*, Vol. 18, 26.
- 7 - Hartland, S. and Vohra, D. K. (1978). *J. Coll. And Int. Sci.*, 661.
- 8 - Hartland, S. and Vohra, D. K. (1978). *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 245.
- 9 – Hwang, C. C., Chang, S. H. and Chen, J. L. (1993). *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 159, 184-188.
- 10 – Lalchev, Z. I., Wilde, P. J. and Clark, D. C. (1997). *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 190, 278-285.
- 11 – Hartland, S. (1973b). *Chemie, Physik. Chemie Anwendungstechnik der Grenzflachenaktiven Stoffe*, 39-66, Karl Hanser Verlag, Munchen.
- 12 – Bhakta, A. and Ruckenstein, E. (1997). *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 191, 184-201.
- 13 – Gandolfo, F. G. and Rosano, H. L. (1997). *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 194, 31-36.