



## **EFFECT OF SURFACTANT/COUNTER ION RATIO ON DURABILITY AND DRAG REDUCTION EFFECTIVENESS OF MICELLAR SOLUTIONS**

**V. Mík, J. Kořenář, J. Myška\***

*Summary: The age of micellar solution influences substantially effectiveness of drag reduction in a turbulent flow in tubes. In this contribution are shown effects of both surfactant concentration and the ratio of the surfactant to the compound containing counter ion, and their role in degradation rate at aging. Experiments were made with different concentrations of cationic surfactant CTAB (Hexadecyltrimethyl ammonium bromide) in mixture with NaSal (Sodium salicylate).*

### **1. Úvod**

Některé kationaktivní, anionaktivní i iontově neaktivní surfaktanty mohou vytvářet podlouhlé či tyčinkovité micely, pokud koncentrace surfaktantu přesáhne určitou kritickou hodnotu. Pokud je k surfaktantu přimíchána přísada, která upravuje iontové prostředí příznivě pro tvorbu micel, snižuje se kritická koncentrace a micely jsou delší (Zakin et al., 1998). Protáhlému tvaru micel je připisována schopnost účinně snižovat třecí ztráty v turbulentním proudění.

Již dříve byly autory prováděny experimenty s některými kationaktivními surfaktanty. Tento příspěvek pojednává o snadno dostupném surfaktantu CTAB, který dodává firma Sigma-Aldrich. Všechny dosud zkoumané kationaktivní surfaktanty snižující tření mají nízkou molekulární hmotnost,  $M_w$ , která se navzájem příliš neliší - měnila se v mezích od 319 do 454.  $M_w$  surfaktantu CTAB je 364. Jako přísada byl při experimentech používán salicylan sodný s  $M_w$  160, od firmy Fischer Scientific.

Výhodou micelárních aditiv je jejich odolnost proti mechanické degradaci. Vlivem vysokého smykového napětí se sice micelární mikrostruktury poruší, ale po odeznění smykového namáhání se struktury po jistém krátkém čase obnoví a snižování tření pokračuje. Dlouhodobá degradace struktur s časem je jiná. Surfaktant postupně ztrácí schopnost snižovat tření. Tato degradace závisí na koncentraci aditiva i na poměru surfaktant/přísada. Ve srovnání s mechanickou degradací je tato nevratná. Tento příspěvek se pokouší najít optimální poměr obou složek aditiva. Pokud je micelární aditivum určeno pro praktické použití, například v recirkulačních okruzích, je důležitou vlastností jeho trvanlivost.

---

\* Ing. Václav Mík, CSc., Mgr. Josef Kořenář, CSc., Ing. Jiří Myška, CSc., Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, Pod Paťankou 5, 166 12 Praha 6, CR, tel.: +420 233 109 087, e-mail: mik@ih.cas.cz

Trvanlivost některých kationaktivních surfaktantů byla sledována v poloprovozních projektech popsaných Ohlendorfem (1986) a Althausem et al., (1991). Pollert et al., (1994) publikoval výsledky úspěšných experimentů s kationaktivním surfaktantem, který vydržel celé zimní období. Bohužel, všechny výše užití surfaktanty se převážně z ekologických důvodů již nevyrábějí. Některé speciální zwitterionaktivní surfaktanty byly použity v několik let trvajícím projektu popsaném Hammerem et al.,(1999). Stárnutí obvykle používaných kationaktivních surfaktantů k snižování tření prováděli Nowak (2003), Myška & Mík (2004) a Myška et al., (2006).

## 2. Experimenty a výsledky

V tomto článku jsou uvedeny výsledky experimentálního studia micelárních aditiv snižujících tření s různým poměrem surfaktantu a přísady CTAB/NaSal = 1:1,25 mM, dále 1:2,5 mM, 1:3,2 mM a 1:10 mM. Experimentální zařízení byl uzavřený okruh s měřicím úsekem, který tvořila přímá trubka s vnitřním průměrem 10,5 mm. Maximální dosažitelné tečné napětí bylo asi 10 Pa. Zařízení je podrobněji popsáno (Myška & Mík, 2004).

Obálka nejlepších výsledků při snižování tření surfaktanty je popsána rovnicí (Myška & Chára, 2001)

$$\lambda_s = 4,63 \text{ Re}^{-0,68}$$

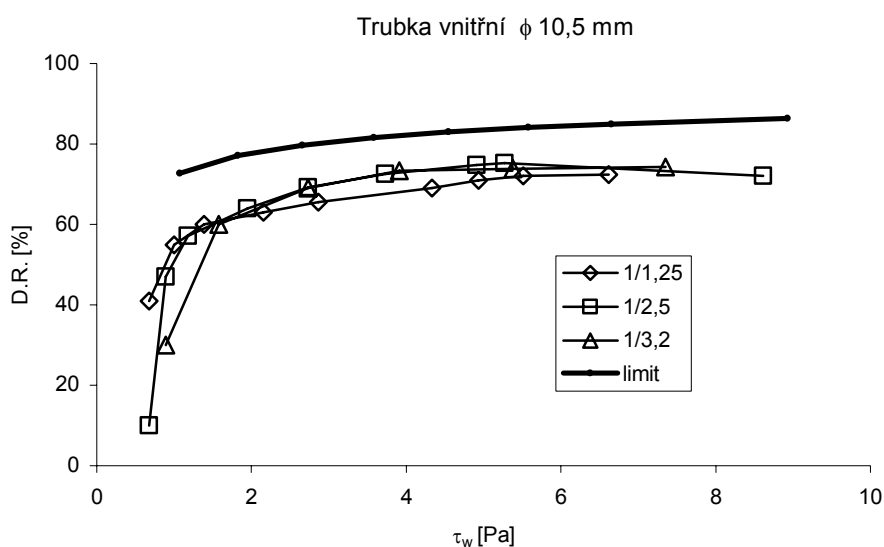
Účinnost snižování tření je definována rovnicí

$$\text{D.R.}[\%] = (1 - \lambda_s / \lambda_w) 100 = (1 - i_s / i_w) 100$$

kde  $\lambda$  je součinitel tření,  $i$  tlakový spád, indexy: s je surfaktant, w je voda.

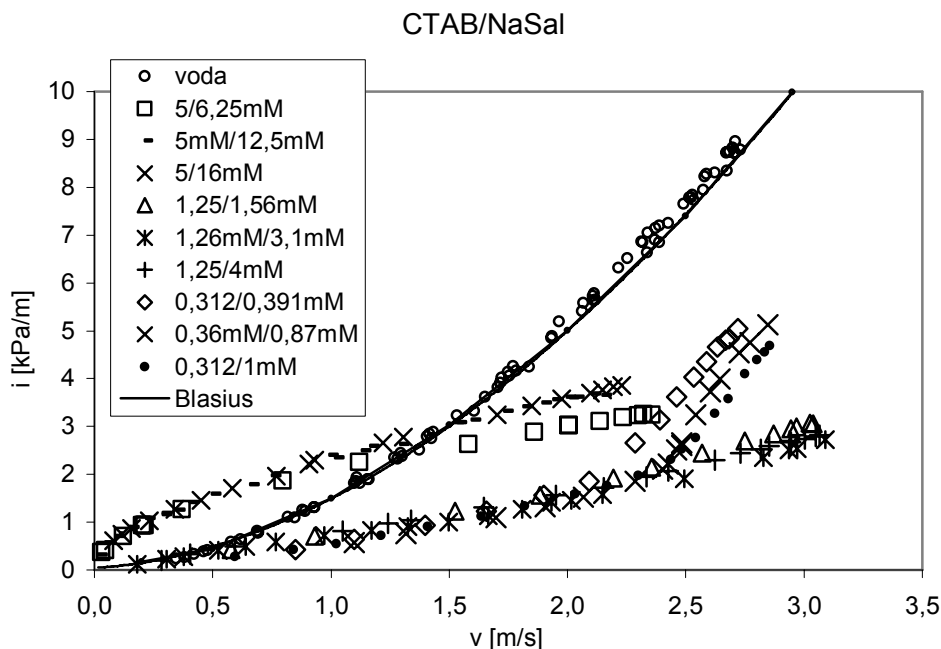
Blasiova rovnice pro výpočet třecího součinitele pro turbulentní proudění vody v přímé hladké trubce je

$$\lambda_w = 0,3164 \text{ Re}^{-0,25}$$

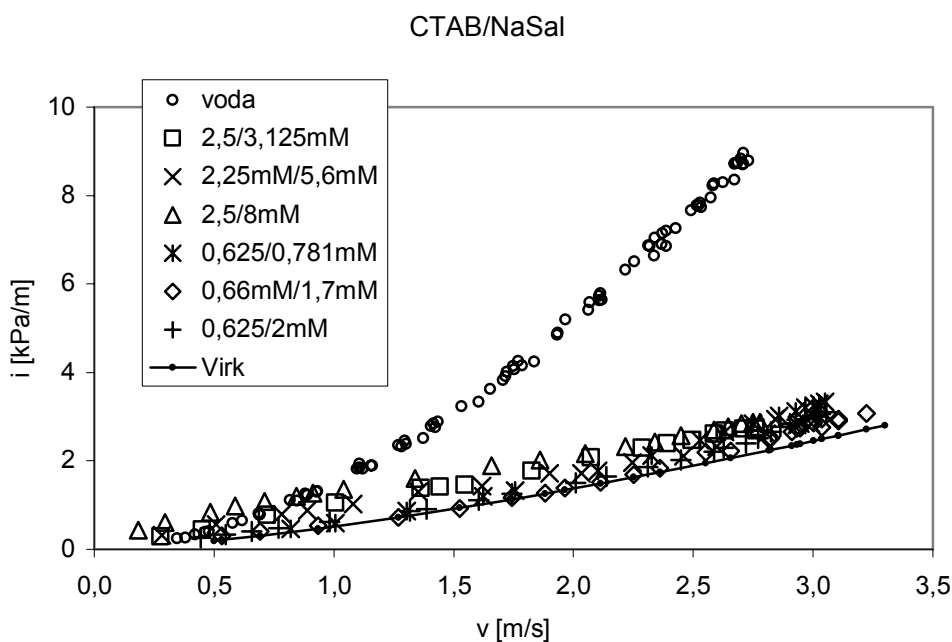


Obrázek1. Zvětšení účinnosti snižování tření s růstem smykového napětí.

Na obrázku 1 je účinnost snižování tření v trubce průměru 10,5 mm při průtoku CTAB o koncentraci 0,6 mM při teplotě 20°C. Legenda uvádí poměr surfaktant/přísada v mM. Stáří vzorků bylo od 2 do 4 dnů a jak vyplývá z obrázku všechny roztoky měly podobnou schopnost snižovat tření. Limitní maximálně možné snížení tření bylo vypočteno z výše uvedené rovnice a pro menší průměr trubky nebylo dosaženo.

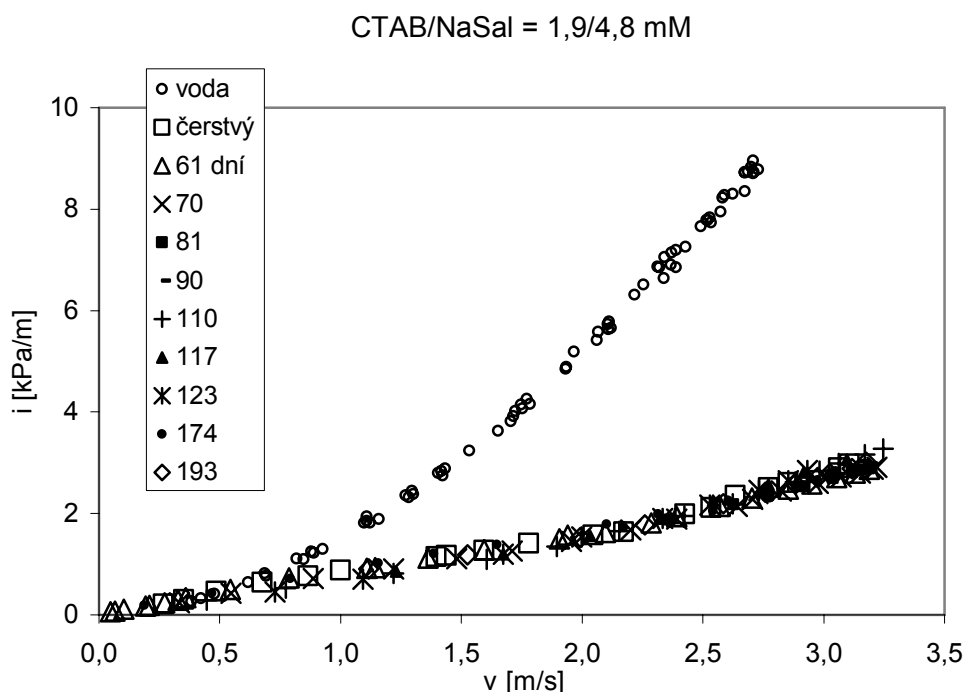


Obrázek 2. Závislost tlakového spádu na střední rychlosti v různě koncentrovaných roztocích a při různých poměrech obou složek aditiva.



Obrázek 3. Závislost tlakového spádu na střední rychlosti pro různé poměry složek.

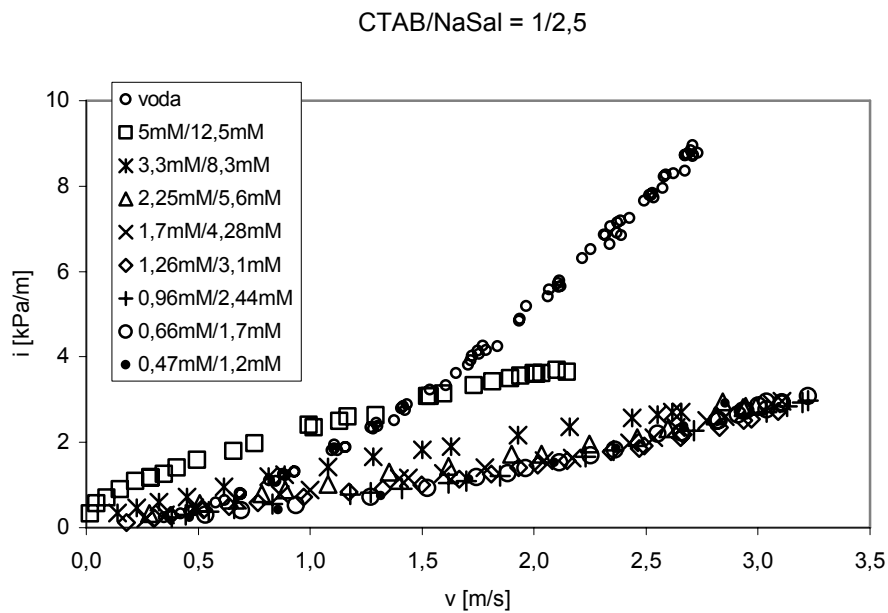
Na obrázcích 2 a 3 jsou průběhy tlakového spádu v závislosti na střední rychlosti pro různé poměry složek CTAB/NaSal. Plná křivka na obr.2 je vypočtena z Blasiovovy rovnice a souhlasí s naměřenými hodnotami pro vodu. Na obr.3 představuje plná křivka známou Virkovu asymptotu. Při nízkých rychlostech přesahují křivky pro vyšší koncentrace třecí ztráty pro vodu. Tyto křivky jsou částečně konkávní, což ukazuje spíše na laminární charakter proudění než na turbulentní. Přejít od laminárního k turbulentnímu režimu proudění je charakterizován inflexním bodem na křivce  $i-v$ . Vyšší tření je způsobeno pravděpodobně vyšší viskozitou roztoku. Křivky pro nízké koncentrace roztoku jsou konvexní od začátku. Při nízkých koncentracích je také lepší účinnost snižování tření v rozsahu experimentů, tj. od 0,5 do 3,1 m/s. Pro velmi nízké koncentrace roztoku 0,3 mM (i při stáří pouze 2 – 4 dny) dochází ke ztrátě schopnosti snižovat tření již při rychlostech okolo 2 – 2,5 m/s. Čím vyšší je poměr přísady/CTAB, tím vyšší je kritická rychlost (a jí odpovídající kritické tečné napětí) při které degradace začíná. Z obrázků 2 a 3 vyplývá, poměr 1:2,5 dává o něco lepší výsledky než poměr 1:3,2 a poměr 1:1,25 je o málo horší. Lze tedy říci, že změnou obsahu aditiva je možné měnit kvalitu snižování tření.



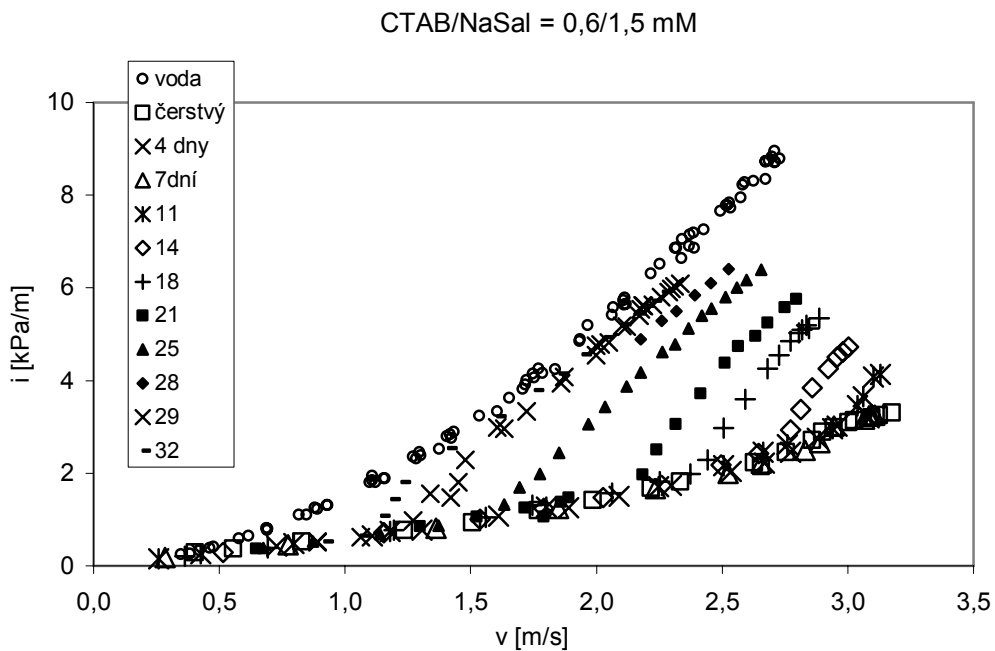
Obrázek 4. Rezistence vůči stárnutí až do 193 dní roztoku s koncentrací surfaktantu 1,9 mM.

Šest měsíců stability roztoku 1,9/4,8 mM (poměr 1:2,5) ukazuje obrázek 4. Ani maximální tečné napětí dosažitelné na používaném zařízení nedestruovalo micelární systém tohoto roztoku. Je možné pozorovat inflexní bod, stejně jako na obrázku 5, na kterém jsou průběhy tlakových spádů čerstvých roztoků různých koncentrací od 5 do 0,47 mM při poměru 1:2,5. Inflexní body jsou na křivkách o koncentraci surfaktantu 1,7 mM a 2,25 mM.

Stabilita micel v roztoku je závislá na času. Měřený roztok v množství asi 50 l byl pro stárnutí mimo měření ponecháván v klidu v nádrži měřícího zařízení. Aby se neměnila koncentrace, bylo zabráněno vypařování. Roztok po namíchání byl měřen vždy po několika dnech.



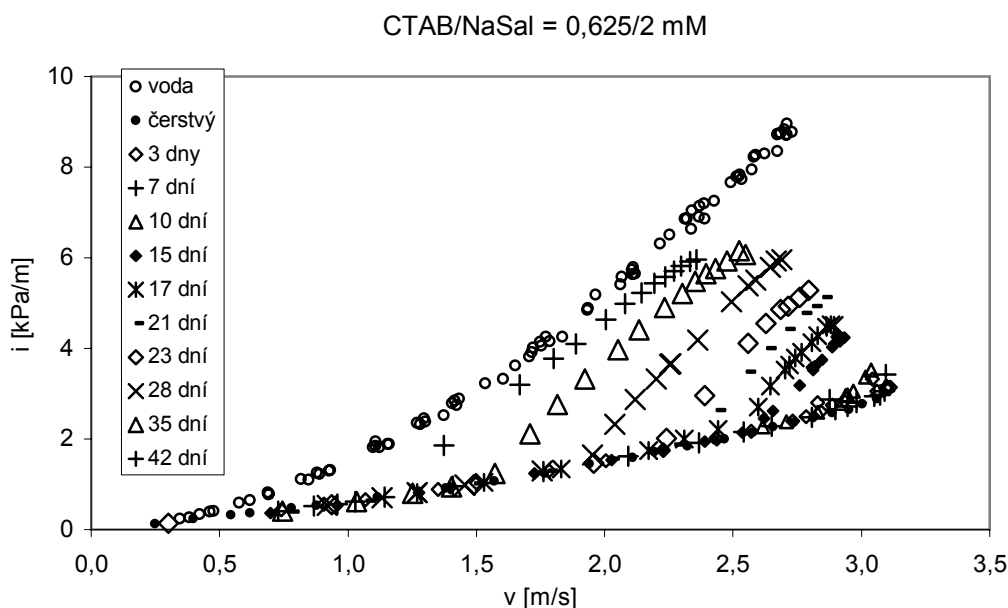
Obrázek 5. Křivky  $i - v$  změřené v čerstvých roztocích s různou koncentrací při stálém poměru 1:2,5.



Obrázek 6. Stárnutí roztoku o koncentraci 0,6 mM s poměrem složek 1:2,5.

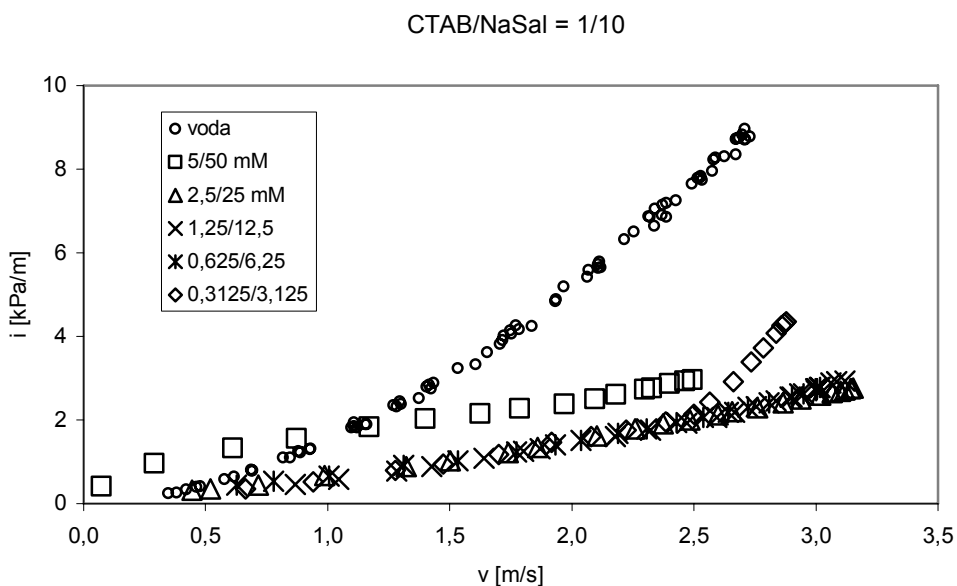
Ke sledování stárnutí roztoků byla vybrána koncentrace surfaktantu 0,6 mM pro všechny poměry složek. Tato koncentrace je dostatečně stabilní, ale současně citlivá pro degradaci stářím, takže experimenty nevyžadují příliš dlouhé časové období. Na obrázku 6 je průběh stárnutí tohoto roztoku. Roztok byl stabilní 8 až 10 dní (v rozsahu parametrů měřicího zařízení), potom začal rychle ztrácet schopnost snižovat tření. Vějíř  $i - v$  křivek za kritickými

rychlostmi rychle dosahoval hodnot pro vodu. V průběhu jednoho měsíce prakticky zmizela schopnost snižovat tření nad rychlostí 1,2 m/s.



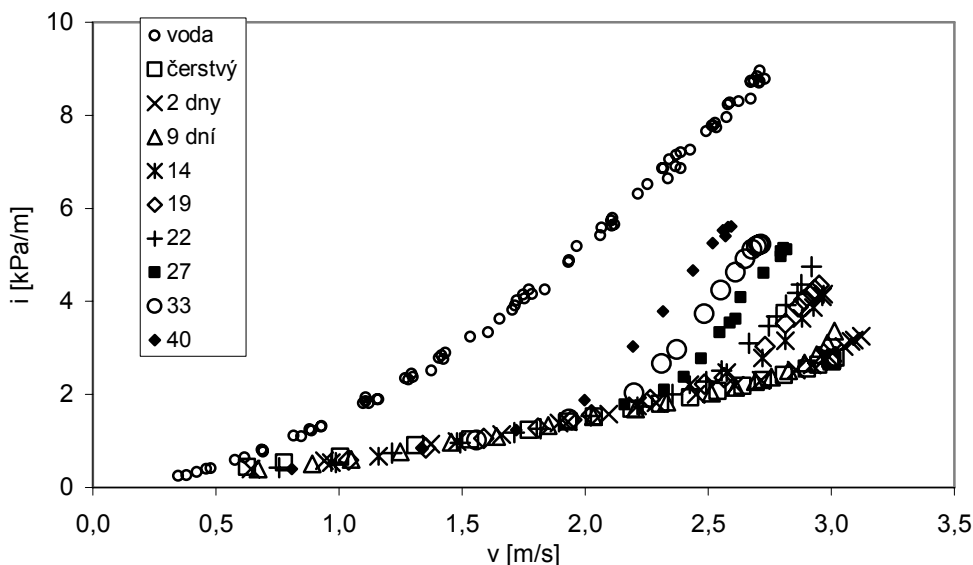
Obrázek 7. Stárnutí roztoku o koncentraci 0,6 mM s poměrem složek 1:3,2.

Na obrázku 7 jsou zajímavé tvary křivek pro vyšší stáří roztoku. Vyplývá z nich, že se kritická rychlost odpovídající stáří zvyšuje.



Obrázek 8. . Křivky  $i - v$  změřené v čerstvých roztocích s různou koncentrací při stálém poměru 1/10.

CTAB/NaSal = 0,625/6,25

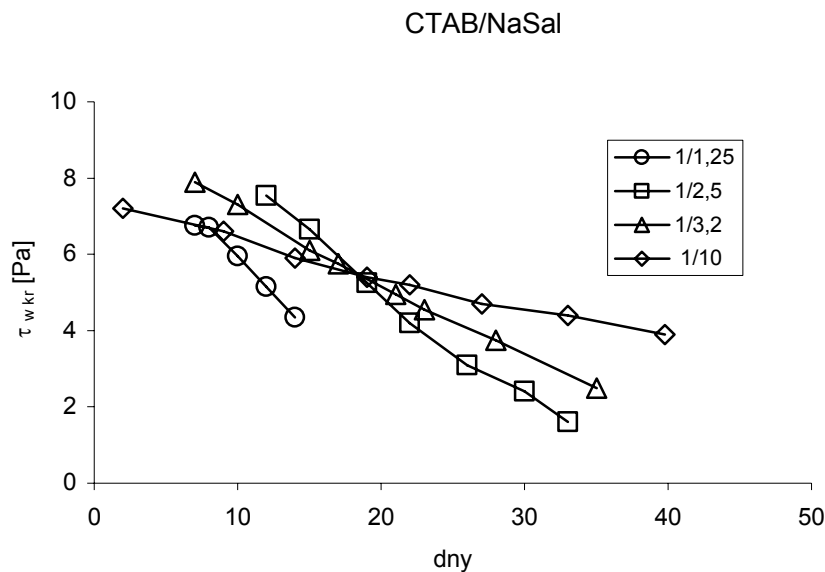


Obrázek 9. Stárnutí roztoku o koncentraci 0,625 mM s poměrem složek 1:10.

Byl studován vliv zvyšování poměru surfaktant/přísada. Výsledky pro různé koncentrace čerstvého roztoku s poměrem složek 1:10 je na obrázku 8 a stárnutí koncentrace surfaktantu 0,6 mM na obrázku 9, kde je vidět překvapivě pomalá časová degradace. Dokonce nejvyšší koncentrace surfaktantu 5 mM má inflexní bod na  $i - v$  křivce. Nižší koncentrace surfaktantu 2,5 mM má již konvexní průběh bez inflexního bodu na rozdíl od dříve uvedených poměrů složek, kde se inflexní bod objevuje, viz obr.3. Kritické tečné napětí čerstvého roztoku s koncentrací surfaktantu 0,312 mM je příliš nízké a tento roztok není vhodný pro požití ke snižování tření.

Provedené experimenty podporují názor, že stejná hmotnost obou komponent ve směsi dává nejlepší výsledky. Pro CTAB/NaSal je to poměr 1 : 2,27, který může být i nižší. Na obrázku 10 je závislost kritického tečného napětí na stěně  $\tau_{w,kr}$  na stáří roztoků s koncentrací surfaktantu 0,6 mM. Kritické tečné napětí na stěně je vypočítáno z tlakového spádu  $i$ , při kterém roztok začíná ztrácet schopnost snižovat tření. Je překvapivé, že přebytek NaSal způsobuje prodloužení schopnosti snižovat tření při nižších třecích napětích na stěně a na druhé straně při vyšším tečném napětí tuto trvanlivost snižuje.

Pro dlouhodobé použití je vhodná koncentrace CTAB alespoň 1,7 – 1,9 mM. Podle požadavku stejné hmotnosti obou komponent je to od každé složky 0,62 – 0,69 g/l. Surfaktant CTAB je dosti drahý, při uvedené koncentraci je cena asi 3600,-Kč/m<sup>3</sup> vody a 450,- Kč/m<sup>3</sup> pro NaSal. Větší přídavek NaSal má malý vliv na pořizovací cenu, ale snižuje potřebnou koncentraci surfaktantu, což je významná úspora. Podobný kationaktivní surfaktant CTAC (Cetyltrimethylamonium chlorid) je ještě dražší. Za stejných podmínek je potřeba obou složek 0,54 – 0,61 g/l, což je pro surfaktant asi 4500,-Kč/ m<sup>3</sup>vody. Dříve bylo ukázáno (Myška & Mík, 2004), že další kationaktivní, neviskoelastický surfaktant Arquad S-50 (Oleyltrimethylamonium chlorid), vyráběný Akzo Nobel Surfaře Chemistry také velmi dobře snižuje tření. Za stejných podmínek jako dříve je jeho potřebná koncentrace 0,65 g/l a cena menší než 450,-Kč/m<sup>3</sup> vody.



Obrázek 10. Závislost přibližného kritického napětí na stěně na stáří roztoku.

### 3. Závěry

Bylo ukázáno, že roztoky surfaktantů snižující tření podléhají permanentní degradaci s časem, která je silně ovlivňována koncentrací surfaktantu a poměrem surfaktant/přířada. Pro dlouhodobé použití je pro kationaktivní surfaktanty doporučena koncentrace přinejmenším 1,7 – 1,9 mM. Je vhodná stejná hmotnost obou komponentů aditiva, ale přebytek přísady je možný.

### 4. Poděkování

Práce vznikla za finanční podpory grantového projektu č.101/06/1478 GA ČR a Výzkumného záměru AVOZ20600510 AV ČR.

### 5. Literatura

- Althaus, W., Kleuker, H., Steiff, A. & Weinspach, P. (1991) Bericht zum EG-Demonstration-projekt „Einsatz von Reibungminderern in der Fernwaerme“. Universitaet Dortmund, Maerz.
- Hammer, F., Hellsten, M. & Uneback, I. (1999) 10 years of eperience with demonstration of drag reduction in the distrikt heating systém Hering, Denmark. 11th Europ.Drag Red. Meeting, Prague 1999, Sept.15-17.
- Myska, J. & Cara, Z. (2001) The effect of a zwitterionic and cationic surfactant in turbulent flows. *Exp. Fluids*, 30, pp.229-236.
- Myska, J. & Mik, V. (2004) Degradation of surfactant solutions by age and by a singularity. *Chemical Engineering and Processing* 43, pp.1495-1501
- Myska, J. et al. (2006) Dependence of drag reduction effectiveness on age of the surfactant solution. *J. Hydrol. Hydromech.* 54, 3, pp.290-298.



Nowak, M. (2003) Time-dependent drag reduction and aging in aqueous solutions of a cationic surfactant. *Exp. Fluids*, 34, pp.397-402.

Ohlendorf, D. (1986) Feldversuch mit einem mizellaren Stroemungsbeschleuniger in Fernwaermenetz der Stadt Bamberg. Forschungsbericht Hoechst A.G. 01-z38-0476-86.

Pollert, J., Zakin, J.L., Myska, J. & Kratochvil, K. (1994) Use of friction reducing additives in district heating system – field test at Kladno Krocehlavy. *Conf. Inter. Distrikt Heat. Cool. Assoc.*, Seattle 1994, June 18-21, pp.141-156.

Zakin, J.L., Lu, B. & Bewersdorff, H.W. (1998) Surfactant drag reduction. *Rev Chem. Eng.*, 14, pp.253-320.