УДК 661.185:66.063.6.022.36:621.66 DOI: 10.6060/rcj.2019633.12

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ПАВ И ЧИСЛА ОБОРОТОВ РОТОРНОГО ДИСПЕРГАТОРА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ В СИСТЕМЕ МАСЛО - ВОДА

**А. С. Цымбалов, А. И. Ларина, С. А. Толстоухов, В. Н. Блиничев**

*15300, Россия, Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ). E-mail: andrey180494@list.ru*

*В статье рассматриваются вопросы, связанные с получением устойчивых высокодисперсных эмульсий в системе масло – вода. Показано, что на стабильность эмульсии большое влияние оказывает тип ПАВ – эмульгаторов, режимы получения эмульсий и время их жизни. На основе экспериментальных данных исследований процесса эмульгирования был выполнен анализ распределения размеров частиц эмульсий масло – вода, показана кинетика изменения концентрации масляной фазы в эмульсии на различных режимных оборотах роторно-кавитационной машины, при добавлении анионных эмульгаторов с концентрацией 3 %. Найдено, что наиболее устойчивые эмульсии получаются с использованием эмульгатора типа ЭПЛ–1 и при числе оборотов ротора диспергатора непрерывного действия 6000 об/мин.*

**Ключевые слова:** эмульсия, эмульгатор, межфазное поверхностное натяжение, масляная фаза, дисперсионный состав.

# STUDY OF THE INFLUENCE OF SURFACE TYPE AND NUMBER OF SPEEDS OF A ROTOR DISPERSANTER ON THE STABILITY OF EMULSIONS IN THE OIL-WATER SYSTEM

**A. S. Tsymbalov, A. I. Larina, S. A. Tolstoukhov, V. N. Blinichev**

*7, Sheremetievskiy Avenue, Ivanovo, 153000, Russia. Ivanovo State University of Chemistry and Technology.*

*The article discusses the issues associated with obtaining stable highly dispersed emulsions in the oil-water system. It is shown that the type of surfactant - emulsifiers, the regimes of emulsion production and their lifetime have a great influence on the stability of an emulsion. Based on the experimental data on the emulsification process, an analysis was made of the particle size distribution of the oil–water emulsions, and the kinetics of the change in the concentration of the oil phase in the emulsion was shown at various operating speeds of the rotary – cavitation machine, with the addition of anionic emulsifiers with a concentration of 3 %. It was found that the most stable emulsions are obtained using an emulsifier of the EPL-1 type and with a rotational speed of a continuous disperser rotor of 6000 rpm.*

**Key words:** emulsion, emulsifier, interfacial surface tension, oil phase, dispersion composition.

Эмульсия представляет собой дисперсию, состоящую по меньшей мере из двух несмешивающихся жидкостей, при этом одна из жидкостей диспергируется в виде маленьких сферических капель в другой. В настоящее время растет интерес к использованию эмульсий в пищевой, косметической, фармацевтической и химической промышленности. Свойства эмульсий зависят от размера их капель и распределения по размерам. Приготовление эмульсий с малым размером капель и высокой стабильностью является привлекательным как с теоретической, так и с практической точки зрения [1–4].

Стабильность эмульсий обычно оценивается феноменологически. Структура также может быть исследована микроскопически, сегодня в основном с помощью цифрового анализа изображения.

Коалесценция в измерительных цилиндрах может быть легко изучена путем измерения объема фазы или отношения высоты фазы отстаивания или масляной фазы до общей высоты (исходная высота неповрежденной эмульсии) [5].

Достаточно надежный тест стабильности – это измерение распределения частиц по размерам в первые несколько недель во время хранения. Начальная дестабилизация проявляется, когда кривая распределения поднимается до более крупных диаметров частиц.

Для сокращения периода исследования при испытаниях на устойчивость, удаление масла чаще ускоряется за счет центрифугирования эмульсии. Однако при вынужденной седиментации стабилизирующая пленка может быть разрушена, или может произойти непосредственно дестабилизация, вызванная сдвигом [6]. Таким образом, устойчивость к хранению не может быть надежно предсказана из результатов испытаний на центрифугирование.

Особое значение при исследовании эмульсии имеет такой параметр, как встряхивание, например, во время транспортировки. При этом возникают сильные сдвиги, которые увеличивают количество столкновений частиц и, возможно, даже разрушают стабилизирующую пленку. Кроме того, капли постоянно прижимаются к стенке резервуара. Когда он хорошо смачивается дисперсной фазой, на стенке образуется тонкая пленка путем коалесценции, которая протекает вверх или вниз в зависимости от плотности и непрерывно обновляется путем дальнейшего слияния капель [7].

Для получения стабильной высокодисперсной эмульсии необходимо применение эмульгаторов (поверхностно-активных веществ). ПАВ способны снизить показания межфазного поверхностного натяжения, а также защитить образованные капли от их слияния. Эмульгаторы тем эффективнее, чем быстрее они диффундируют из фазы, в которой они растворяются на граничную поверхность и оседают там. Молекулы эмульгатора более медленно диффундируют в узком диапазоне между двумя каплями, чем на свободно доступной поверхности. Поэтому межфазное поверхностное натяжение в щели уменьшается медленнее, чем в остальной граничной поверхности. Результатом является движение молекул эмульгатора – вместе с тонким слоем жидкости – между частицами, что способствует уменьшению коалесценции [5, 8].

Одним из важных критериев при выборе эмульгатора, который необходимо добавлять в эмульсию, является показатель его межфазного поверхностного натяжения [5, 9]. Таким образом, помимо определения растворимости эмульгатора в водной и масляной фазе, рекомендуется измерить межфазное поверхностное натяжение раствора и поверхностно-активных веществ, чтобы качественно подобрать ПАВ или комбинацию эмульгаторов. В исследовательской работе были использованы 3 вида анионных эмульгаторов: ЭПЛ-1, продукт на основе аммонийных солей сульфата алкилполигликолиевого эфира; СК-2 и СК-2 концентрат основным действующим веществом в них является ди(2-этилгексил)сульфосукцинат. Выбранные эмульгаторы должны значительно уменьшить показатели поверхностного натяжения у водомасляной эмульсии, что позволит увеличить время стабильности дисперсионной системы [10].

Было найдено поверхностное натяжение ПАВ методом максимального давления газового пузырька (метод Ребиндера). Метод состоит в том, что в исследуемую жидкость через капилляр вдувается воздушный пузырек. Давление воздуха (Р), которое нужно для отрыва пузырька от капилляра является искомой величиной, которая используется для дальнейшего расчета коэффициента поверхностного натяжения.

Температура комнатного помещения 26,3 °С, по справочным данным поверхностное натяжение воды $\sigma = 71{,}82 \cdot 10^{-3}$ Дж/м$^2$.

Экспериментально было получено давление при отрыве пузырька в исследуемую жидкость (ЭПЛ-1, СК-2, СК-2 конц.) и дистиллированную воду. $\Delta P_{воды} = 76$ Н/м$^2$, $\Delta P_{эпл\text{-}1} = 47$ Н/м$^2$, $\Delta Pск_{\text{-}2} = 41$ Н/м$^2$, $\Delta Pск_{\text{-}2\ конц.} = 35$ Н/м$^2$.

Определим константу измерительной ячейки

$$K_{воды} = \frac{\sigma_{воды}}{\Delta P_{воды}}, \qquad (1)$$

где $\sigma_{воды}$ – поверхностное натяжение воды; $\Delta P$ – избыточное внутреннее давление.

Поверхностное натаяжение ПАВ определяется, как:

$$\sigma_{пав} = К_{сосуда} \cdot \Delta Р_{пав}, \quad (2)$$

$\sigma_{эпл\text{-}1} = 44{,}415 \cdot 10^{-3}$ Дж/м$^2$, $\sigma_{ск\text{-}2} = К_{сосуда} \cdot \Delta Р_{ск\text{-}2} = 38{,}745 \cdot 10^{-3}$ Дж/м$^2$, $\sigma_{ск\text{-}2\ конц.} = 33{,}075 \cdot 10^{-3}$ Дж/м$^2$.

Для создания устойчивых водомасляных эмульсий, помимо применения эмульгаторов, был использован метод диспергирования на роторно – кавитационной машине непрерывного действия.

Роторно – кавитационная машина предназначена для диспергирования капель эмульсии. Диспергирование масла происходит между вращающимся ротором и неподвижным статором, выполненных в виде усеченных конусов из капролона с каналами и расположенных в металлическом корпусе [11]. Диспергируемая эмульсия в непрерывном режиме подается через штуцер в зазор между ротором и статором. Крупные капли диспергируются за счёт сдвиговых напряжений между ротором и статором и схлопывания образующихся в объеме движущихся кавитационных пузырьков. Образование кавитационных пузырьков проходит вследствие больших местных пульсаций в потоке капельной жидкости. В зонах больших скоростей происходит вскипание жидкости, а в зонах повышенного давления осуществляются схлопывания в виде кумулятивных струек.

Время пребывания эмульсии в роторно-кавитационной машине определяется по формуле:

$$\bar{\tau} = \frac{V_{к.з.}}{Q}, \quad (3)$$

где $V_{к.з.}$ – объем кавитационной зоны, Q – объемная производительность

Объем кавитационной зоны составлял $0{,}28 \cdot 10^{-4}$ м$^3$, а объемная производительность роторно-кавитационной машины 0,65 м$^3$/ч, исходя из расчетов время пребывания эмульсии М/В в диспергаторе составляло 0,155 с.

В результате исследований было установлено, что на дисперсионный состав эмульсий существенное влияние оказывает число оборотов ротора активатора и тип эмульгатора, введенного в дисперсную систему.

При использовании ионогенного эмульгатора ЭПЛ-1, число оборотов ротора 6000 об/мин, был осуществлен анализ распределения частиц – после часа, суток и 3 суток.

Как видно на рис. 1 частицы менее 5 мкм составляют 25 % от общего объема размеров частиц, а более крупные от 5 до 50 мкм 74 %, средняя величина размеров частиц составляет 10,5 мкм,

На рис. 2 хорошо видно, что после суток, частицы эмульсии от 5 до 50 мкм практически исчезли и остались частицы распределения менее 5 мкм (более 98 % от общего объема частиц), средний показатель частиц составляет 2,7 мкм. Большие частицы почти все коалесцировали и масло всплыло на поверхность в виде сплошной фазы.

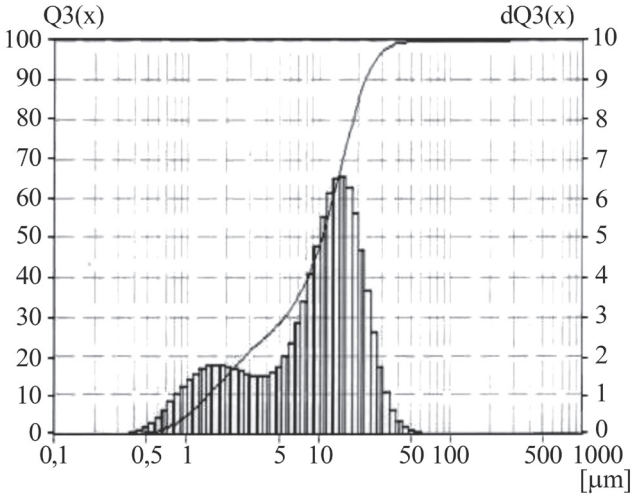



**Рис. 1. Распределение размеров частиц эмульсии М/В (ЭПЛ-1 при 6000 об/мин) после часа ее получения**

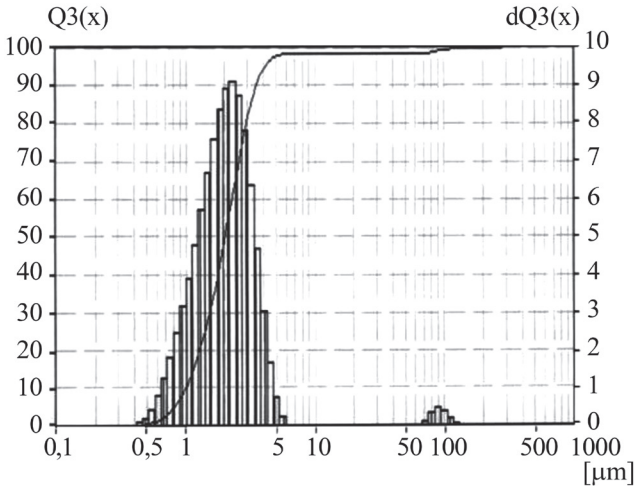



**Рис. 2. Распределение размеров частиц эмульсии М/В (ЭПЛ-1 при 6000 об/мин) после суток ее получения**

Спустя 3 суток (рис. 3) начинают коалесцировать и мелкие частицы, размер их от 0,5 до 5 мкм насчитывал 9 % от общего объема, основная масса частиц имеет размеры от 50 мкм и более, средний размер частиц составляет 90 мкм. Данная динамика укрупнения капель, связана с тем, что действия ПАВ ослабевают, и происходит слияние мелких частиц в более крупные.

Далее была получена зависимость изменения концентрации масла в эмульсии во времени на роторно-кавитационной машине при трех обо-

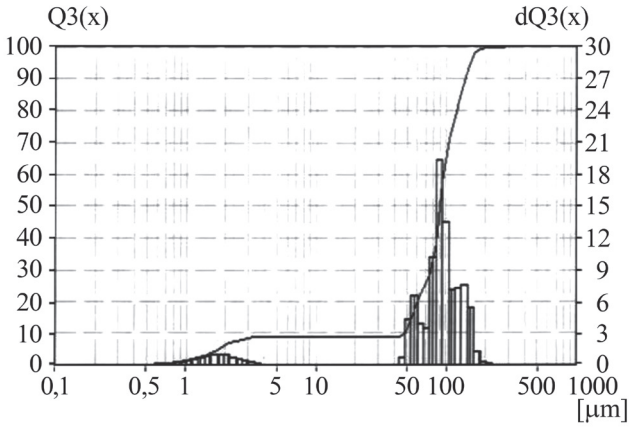



**Рис. 3. Распределение размеров частиц эмульсии М/В (ЭПЛ-1 при 6000 об/мин) после 3 суток ее получения**

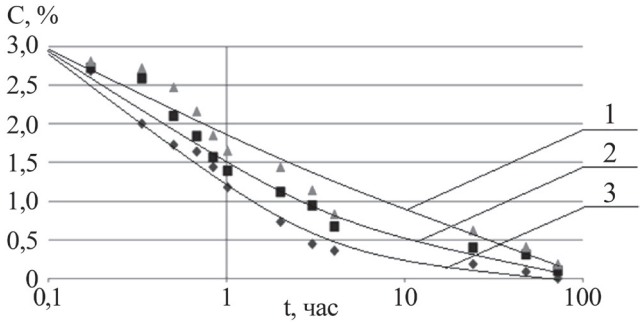



**Рис. 5. Изменение концентрации трансформаторного масла в эмульсии при 3000 об/мин, 4500 об/мин и 6000 об/мин роторно-кавитационного диспергатора, 3 % ПАВ ЭПЛ-1**

*1 – 6000 об/мин; 2 – 4500 об/мин; 3 – 3000 об/мин*

ротах ротора: 3000, 4500, 6000 об/мин; для подсолнечного и трансформаторного масла с использованием эмульгатора ЭПЛ-1, а также изменение концентрации при 6000 об/мин с использованием подсолнечного масла и применением эмульгаторов: ЭПЛ-1, СК-2, СК-2 конц., а также смесь эмульгаторов ЭПЛ-1 – СК-2 в соотношении 1:1 и ЭПЛ-1 – СК-2 конц. 1:1. По вертикальной оси показано процентное количества масла в эмульсии в обычном масштабе, а по оси абсцисс время в логарифмической сетке.

Из графика видно (рис. 4), что в первые часы устойчивость эмульсии типа М/В снизилась практически в 1,5 раза. В последующие несколько часов процесс коалесценции замедляется. После 3 суток наблюдения, наиболее устойчивой эмульсией оказалась та, что проводилась на роторно-кавитационной машине при 6000 об/мин. У данной эмульсии, количество подсолнечного масла остается порядка 1 %, при 4500 об/мин 0,83 %, а на 3000 об/мин 0,34 %.

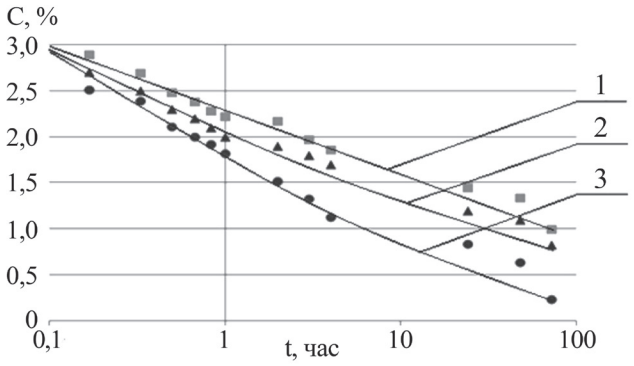



**Рис. 4. Изменение концентрации подсолнечного масла в эмульсии при 3000 об/мин, 4500 об/мин и 6000 об/мин роторно-кавитационного активатора, 3 % ПАВ ЭПЛ-1**

*1 – 6000 об/мин; 2 – 4500 об/мин; 3 – 3000 об/мин*

Далее представлен график (рис. 5) при тех же параметрах, как и на рис. 4 (в качестве эмульгатора использовался ЭПЛ-1, при 3000, 4500, 6000 об/мин роторно-кавитационного активатора), но в данном эксперименте, масляной фазой являлось трансформаторное масло.

На рис. 5 после 3 суток наблюдения, наиболее стабильной эмульсией оказалась та, что проводилась на диспергаторе при 6000 об/мин. У данной дисперсной системы количество подсолнечного масла после 72 часов остается порядка 0,18 %, на 4500 об/мин 0,1 %, а на 3000 об/мин менее 0,05 %. Сравнивая два вида масел, можно отметить, что при использовании подсолнечного масла, эмульсия М/В более устойчивее после трех суток наблюдений.

Как видно на рис. 6, в первые минуты изменение концентрации масла происходит при близких значениях всех использованных типов эмульгаторов, спустя час скорость падения концентрации возрастает, особенно это отчетливо видно при использовании СК-2, при данном виде ПАВ, после часа наблюдений, количество масла остается порядка 1,76 %,. Наиболее устойчивая эмульсия после трое суток при ЭПЛ-1 и смеси ПАВ ЭПЛ-1 – СК-2 1:1, у которых количества масла в эмульсии остается порядка 1 % и 0,91 % соответственно, а худшие СК-2 и СК-2 конц менее 0,05 %.

В качестве одного из эффективных способов повышения стабильности эмульсии М/В во времени, был использован метод циклового нагружения. Методика которого заключается в том, что после каждого проведенного опыта эмульсия из сборника готового продукта направлялась обратно в емкость исходного продукта и снова подвергалась диспергированию в роторно-кавитационной машине. Для анализа изменения концентрации масла

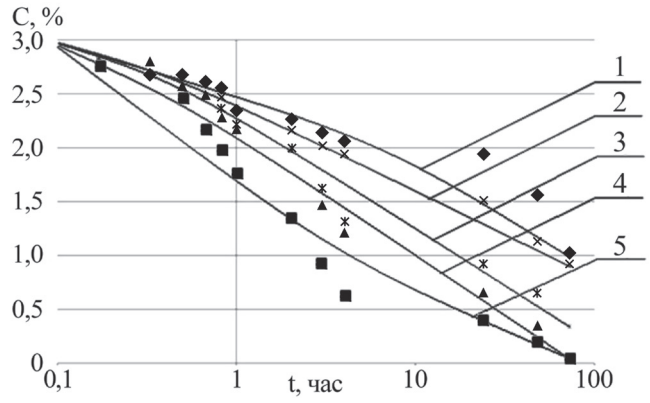



**Рис. 6. Изменение концентрации подсолнечного масла в эмульсии при 6000 об/мин роторно-кавитационного диспергатора, 3 % ПАВ**

*1 – ЭПЛ-1; 2 – ЭПЛ-1 – СК-2 1:1;*
*3 – ЭПЛ-1 – СК-2 конц. 1:1; 4 – СК-2 конц.; 5 – СК-2*

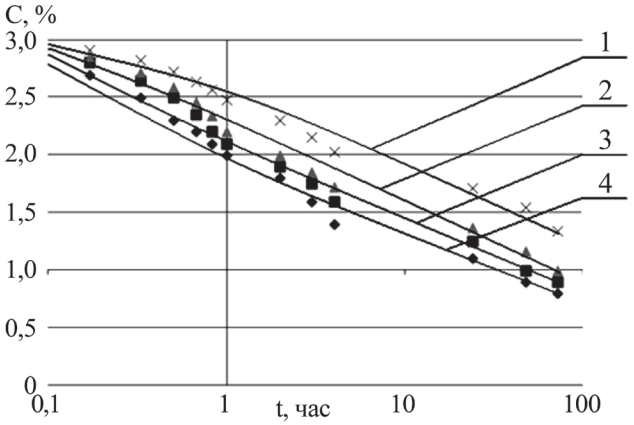



**Рис. 7. Изменение концентрации подсолнечного масла в эмульсии при 6000 об/мин роторно-кавитационного диспергатора, 3 % ПАВ с использованием циклового нагружения**

*1 – 10 циклов; 2 – 5 циклов; 3 – 3 цикла; 4 – 1 цикл*

в эмульсии были отобраны пробы после 1, 3, 5 и 10-го цикла.

На рис. 7 видно, что после 3 суток наблюдений, наиболее устойчивой эмульсией оказалась та, что была выполнена при 10 циклах. При десятикратном пропускании эмульсии через роторно – кавитационную машину, количества масла в эмульсии остается порядка 1,34 %.

## Заключение

1) Для получения стабильных эмульсий типа М/В необходимо правильно выбрать эмульгатор и подобрать аппарат для диспергирования эмульсии. В ходе работы было выяснено, что выбор ПАВ зависит от множества факторов и характеристик.

2) Выполнен анализ распределения размеров частиц эмульсий типа М/В, описана динамика изменения размера частиц дисперсионной системы после часа, суток и 3 суток.

3) Представлены графики изменения масла в эмульсии на трех режимных оборотах с применением эмульгатора ЭПЛ-1 и изменение концентрации подсолнечного масла при 6000 об/мин ротора диспергатора с использованием ЭПЛ-1, СК-2, СК-2 конц. и их комбинаций. Исходя из исследований можно сделать вывод, что эмульсии М/В наиболее устойчивые при эмульгаторе ЭПЛ-1, так как после анализа дисперсной среды, во временном промежутке равному 3 суток, количества масла в эмульсии при данном эмульгаторе выше, чем при использовании других ПАВ. Также стоит отметить, что применение подсолнечного масла в качестве масляной фазы эффективнее, чем трансформаторное. В свою очередь на графиках отчетливо видно, что стабильность эмульсии выше при более высоких режимных оборотах роторно – кавитационного активатора.

4) Предложен метод циклового нагружения, который значительно повышает устойчивость эмульсии во времени. Сравнивая изменения концентрации масла при однократном и десятикратном пропускании эмульсии через роторно-кавитационную машину, можно заметить, что при 10 циклах стабильность эмульсии повышается в 1,7 раза, чем при одном цикле.

*Литература*

1. *Mcclements D.J.* Edible nanoemulsions: Fabrication, properties, and functional performance, Soft Matter. 2011. №7(6). С. 2297–2316.
2. *Qian C., Mcclements D.J.* Food Hydrocolloids. 2011. №25(5). P. 1000–1008.
3. *Glampedaki P., Dutschk V.* Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2014. №460(0). P. 306–311.
4. *Kiss N., Brenn G., Pucher H., et al.* Chem. Eng. Sci. 2011. №66 (21). P. 5084–5094.
5. *Lagaly G., Schulz O., Zimehl R.* Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Mit einem historischen Beitrag über Kolloidwissenschaftler von Klaus Beneke. Steinkopff Verlag, Darmstadt. Germany. 1997. 560 p.
6. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1988. 464 с.
7. *Griffin W.C.* Journal of the Society of Cosmetic Chemists. 1949. №1. P. 311–326.
8. *Перегудова Л.И., Урьев Н.Б.* Коллоидный журнал. 1984. №6. С. 1166–1171.
9. *Цымбалов А.С.* Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2018. №3 (55). С. 108–119.
10. *Щукин Е.Д.* Коллоидный журнал. 1997. №2. С. 270–284.
11. *Цымбалов А.С, Блиничев В.Н.* Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2018. №4 (56). С. 100–107.