

Foam inhibition using aqueous antifoam dispersions of organic particles or drops

Doctoral Thesis**Author(s):**

Joshi, Ketan

Publication date:

2006

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005208974>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Originally published in:

Food process engineering 24

Dissertation ETH Number 16529

Foam inhibition using aqueous antifoam dispersions of organic particles or drops

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by

Ketan S. Joshi

M.S., University of Illinois at Chicago

born April 15, 1978

citizen of India

accepted on the recommendation of

Prof. Dr.-Ing. Erich Windhab, ETH Zürich, examiner

Dr. Martin Leser, Nestlé Research Center Lausanne, co-examiner

Dr. Jeelani Shaik, ETH Zürich, co-examiner

2006

Summary

Two types of antifoams: (i) aqueous organic particle suspensions and (ii) Nonionic Block Copolymer (BCP), are investigated for their ability to inhibit foam formation and accelerate inter-bubble coalescence. Suspension antifoams comprise of dispersed organic particles (typically 0.5-20 μm diameter) in aqueous phase containing a nonionic emulsifier (ethoxylated alcohol), polysaccharide and preservatives. BCP, which is an alcoxylated alcohol existing as single phase liquid at room temperature, is dispersed in water just before its use as an antifoam. Both these antifoams on dispersing, comprise of 70% by weight of aqueous phase and hence termed as water-based antifoams. These type of antifoams are typically applied in paper production, pharmaceutical systems and froth floatation, where enhanced inter-bubble coalescence is required. The overall objective of this work is to comprehend antifoam behavior, discover mechanisms, develop testing methods, recognize system parameters that influence their efficacy and formulate new stable water-based antifoams for increased performance. The industrial system chosen for testing the antifoam efficiency is a white water system obtained from a paper manufacture process. For establishing the fundamental theories in antifoaming, a model foaming system comprising of an aqueous solution of Polysorbate 20 has been employed. A three step mechanism for the suspension antifoams has been well established based on extensive experimental evidences obtained using high speed video technique and relating the in situ properties of the antifoam to its performance. The steps involved are as follows: (I) Particle movement towards the film formed between two colliding bubbles caused by the surface tension gradients due to surfactant concentration gradients (II) Pinching of the bubble surface by the particle to bridge the two bubbles (III) Drainage of the liquid film.

The antifoam concentration in the foaming system typically lies between 2-100 ppm, which results in approximately 1-10 particles available per pair of colliding bubbles (average diameter 584 μm) when the air content in the system is around 1.5% by volume. Wilhelmy plate tensiometry used for analyzing the desorption of the emulsifier from the surface of the organic particle phase indicates the emulsifier to be loosely bound to the particle surface. When such a particle is placed close to the periphery of the film formed (region of contact) between two deformed colliding bubbles, the particle experiences a net drag force due to the liquid movement towards the film where the surface tension is higher. Macroscopic foam column experiments have proved that

if the gradient of surface tension is suppressed by increasing the bulk surfactant concentration then the antifoam is no longer effective. As the particle places itself in the film, it bridges the film, the entry of which has been experimentally proved by studying the particle-bubble interactions using a Molecular Force Probe. It also enabled to quantify the interaction forces which show that the particle during the snap-in experiences a net attractive force in the order of a 100 nN due to its surface hydrophobicity. The loosely bound highly hydrophilic emulsifier (HLB~18) and the non surface active polysaccharide tend to stay in the aqueous phase exposing the hydrophobic surface of the particle to the air/water interface. Cryo scanning electron microscopy images coupled with tensiometric measurements prove the polysaccharide alone to be non-surface active. The in situ equilibrium contact angle measured based on the critical surface pressure for the particle monolayer collapse in a Langmuir-Blodgett trough is $> 95^\circ$ satisfying the critical contact angle criteria for film drainage along a perfectly spherical particle. This is further supported by the similar values for contact angles obtained using the Wilhelmy plate tensiometry. Each step in the mechanism is based on experimentally observed facts, where the process of coalescence between two bubbles in the presence of the antifoam is visually monitored using high speed video microscopy technique called the *Two Bubble Technique* developed in this work.

In addition to the mechanisms for antifoaming action, it is important to characterize the influence of system parameters on the antifoam suspension and the resulting efficiency. An optimum mean particle diameter is found to exist for maximum in overall antifoaming efficiency. This maximum exists due to a balance in number density of the particles which when higher, increases the probability of particles to be present between colliding bubbles, and the time required for the particle to bridge and drain the film. For particles much smaller than the film thickness ($< 1 \mu\text{m}$), the time for film bridging would be too long which can result in bubble separation before film rupture. For the optimized size distribution of the suspension, a maximum in efficiency of reduction in air content is obtained as a function of system temperature. This is associated to the partial melting of the particles which imparts sharp edges to the initially spherical particles. This drastically reduces the critical angle required for film drainage in effect decreasing the time required for interbubble coalescence. At temperatures above the melting regime of the suspension particles, the efficiency of the antifoam is completely lost. Antifoam suspension produced with high melting hydrophobic organic particles retained its efficiency at higher temperature till it exceeded its melting point. Mathematical modelling of the macroscopic sparged air foam column experiments indicated a drop in coalescence times at the top interface of the surface foam when the antifoam remained effective.

As the suspension antifoams have a considerable shelf life, detailed stability analysis are conducted and a generalized mathematical model has been established, which indicates a maximum in creaming velocity of the particles as a function of time. It

is experimentally demonstrated by comparing two recipes of suspension antifoams that suspensions with lower electrophoretic mobility (lower electrostatic repulsion) are seen to have higher tendency to aggregate. The proposed model explains well the experimentally measured kinetics of serum separation and enables characterization of the creaming stability of suspensions of polydispersed particles to help formulate the most stable form of the antifoam suspension used in all the investigations.

Thus, generalizing the antifoaming mechanisms and knowing the system parameters that influence antifoam efficacy, it is now feasible to design the suspension antifoams based on the conditions that exist in an unknown foaming system making this work a basis for antifoam development for the industry.

Phase diagrams based on the thermorheological measurements for the aqueous solutions of BCP indicate the system to form a highly networked (gelled) phase at a critical temperature depending on the concentration. Visual proofs obtained using the Two Bubble technique indicate a similar movement of the BCP drops as observed for the suspension particles. The surface tension, which is higher in the film as compared to the point on the bubble where the BCP drop/drops are located, the net movement of the liquid drags the drops towards the film. It is observed that the BCP drop bridge the bubbles leading to a rapid coalescence.

When a BCP drop is introduced in water at 25 °C, it develops an interfacial network having similar properties to that of the gelled aqueous BCP mixture. Oscillatory rheometry conducted for a range of aqueous BCP solutions, indicates occurrence of gel formation where the storage modulus G' equals the loss modulus G'' . The reduction in self diffusion rates of the water and polymer at increased temperatures measured using the H-NMR also indicates the solid like structures built during phase separation of the BCP in the solution. This finding is also supported by the increase in micellar aggregate sizes observed in the SAXS measurements. The value for G' for the gel is observed to pass through a maximum. At temperatures above a critical point the gel gets destroyed yielding a liquid like flow behavior for the solution. The antifoaming efficiency analysis corroborates the phase behavior indicating reduced antifoam performance at temperatures above which the gelled phase ceased to exist. At these high temperatures where the interfacial layer of the drops has a liquid like behavior and the bulk viscosity of the drops has dropped significantly, the drops are observed to be squeezed out of the film that is being formed between the colliding bubbles. Rigidity of the drops is identified as an important parameter that influences the BCP antifoam performance significantly. To further prove the point on the rigidity contributing to the BCP antifoam performance, it is shown that the BCP drops embedded with high melting hydrophobic particles provide a significant increase in efficiency as compared to the pure BCP dispersions.

Thus, for the BCP antifoams, the main parameters influencing antifoam performance are identified. The primary steps in antifoaming are established giving the opportunity for a systematic further development of these antifoams. One of the biggest advantage of developing BCP as antifoams is that they exist as single phase thus having no stability issues and can be mixed online to avoid foaming problems. The understanding of the mode of action of these antifoams can facilitate easy manipulations in molecular conformation to customize the BCP for a given specific system.

Successful investigations of both, suspension and BCP antifoams, has thus increased the basic scientific understanding on foam stability and destabilization and helped the industry to systematically develop these products to suit the applied foaming systems, where foam inhibition is desired.

Zusammenfassung

Zwei verschiedene Typen von Entlüftern (i) organische Partikel in einer wässrigen Phase (Suspension) und (ii) ein nicht-ionisches Block-Copolymer (BCP) wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, Schaumbildung zu unterdrücken und die Blasen Koaleszenz zu beschleunigen. Suspensions-Entlüfter bestehen aus dispergierten organischen Partikeln (üblicherweise mit einem Durchmesser von $0.5 - 20 \mu\text{m}$) in einer wässrigen Phase, welche einen nicht ionischen Emulgator (ethoxylierter Alkohol), Polysaccharide und Konservierungsmittel enthält. BCP, ein alcoxylierter Alkohol, der bei Raumtemperatur flüssig ist, wird erst kurz vor der Verwendung des Entlüfters in der wässrigen Phase dispergiert. Beide oben genannten Entlüfter enthalten nach dem Dispergieren 70 Gewichtsprozent Wasser und werden daher als wasserbasierte Entlüfter bezeichnet. Diese Art Entlüfter werden eingesetzt, wenn eine verbesserte Koaleszenz von Luftblasen benötigt wird. Typische Anwendungsgebiete sind die Papierproduktion, pharmazeutische Systeme und Flotationsverfahren. Die allgemeine Zielsetzung dieser Arbeit ist es, das Verhalten von Entlüftern besser zu verstehen. Neue Testmethoden wurden entwickelt, um den Koaleszenz-Mechanismus besser darzustellen und Systemparameter zu untersuchen, welche die Wirksamkeit beeinflussen. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden bestehende Entlüfter optimiert und neue wasserbasierte Entlüfter mit verbesserter Leistungscharakteristik entwickelt. Als industrielles Testsystem für die Untersuchung der Entlüfterleistung wurde Siebwasser aus der Papierproduktion gewählt. Für die Untersuchung der fundamentalen Theorien zum Entlüftungs-Verhalten wurde ein Modellsystem entwickelt, das auf einer wässrigen Lösung von Polysorbato 20 basiert. Mit Hilfe digitaler Videotechnik konnte erstmals der Wirkmechanismus der Suspensions-Entlüfter beobachtet werden. Der Mechanismus läuft in den folgenden drei Schritten ab: (i) Partikelbewegung in Richtung des zwei Luftblasen voneinander trennenden Flüssigkeitsfilmes aufgrund des Oberflächenspannungsgradientens. (ii) Bildung einer Verbindung durch Eindringen des Partikels in beide Luftblasen. (iii) Drainage des Flüssigkeitsfilmes zwischen den beiden Luftblasen.

Die Entlüfter-Konzentration im zu entschäumenden System liegt üblicherweise zwischen 2 und 100 ppm. Wenn man von einem Luftgehalt von 1.5 % (Volumen) ausgeht, entspricht das 1-10 Partikeln pro Paar kollidierender Luftblasen (bei einem durchschnittlichen Blasendurchmesser von $584 \mu\text{m}$). Mit Hilfe von Wilhelmy Plat-

ten Tensiometrie konnte gezeigt werden, dass der Emulgator und das Polysaccharid nur schwach an die organischen Partikeln gebunden sind. Ein Partikel auf der Oberfläche einer Luftblase bewegt sich im Fall einer Kollision zweier Blasen aufgrund des Oberflächenspannungsgradientens in Richtung der Kontaktstelle. Makroskopische Experimente in einer Schaumsäule haben bewiesen, dass, wenn der Gradient der Oberflächenspannung durch eine Erhöhung der Tensidkonzentration unterdrückt wird, der Entlüfter nicht mehr effektiv wirkt. Durch Messung der Kräfte zwischen Partikel und Luftblase mittels Rasterkraftmikroskopie konnte experimentell bewiesen werden, dass das Partikel beim Eindringen in die Blase eine Anziehungskraft in der Größenordnung von 100 nN erfährt, die aufgrund der Oberflächenhydrophobizität zustande kommt. Der nur locker gebundene, stark hydrophile Emulgator (HLB18) und die nicht oberflächenaktiven Polysaccharide verbleiben eher in der wässrigen Phase als auf der hydrophoben Oberfläche der Partikel, wenn eine Luft/Partikel-Grenzfläche entsteht. Der lokale Kontaktwinkel im Gleichgewicht wurde in einem Langmuir-Blodgett Trog gemessen und beträgt mehr als 95°. Damit wird die Bedingung für die Drainage des Films um ein perfekt kugelförmiges Partikel zwischen zwei Blasen erfüllt. Diese Beobachtung wird weiter durch Wilhelmy Platten Tensiometrie gestützt. Jeder Schritt des Mechanismus' basiert auf experimentell beobachteten Fakten. Dabei wurde die Koaleszenz zwischen zwei Blasen in Anwesenheit eines Entlüfters mit Hilfe einer Kombination von Videotechnik und Mikroskopie visualisiert. Das entsprechende, in der Arbeit entwickelte Verfahren wird *Zwei-Blasen Methode* genannt.

Zusätzlich zum Entlüftungs-Mechanismus ist es wichtig, den Einfluss von Systemparametern auf die Wirksamkeit der Suspension zu bestimmen. Es wurde ein mittlerer Partikel-Durchmesser mit optimaler Entlüftungs-Effizienz gefunden. Grössere Teilchen haben den Nachteil einer geringeren Anzahldichte, was die Wahrscheinlichkeit einer Koaleszenz verringert. Wenn die Partikel kleiner als die Filmdicke (1 µm) sind, ist zwar die Anzahldichte grösser, gleichzeitig verlängert sich die Zeit, um eine Verbindung zwischen zwei Luftblasen herzustellen. Bei der optimalen Partikelgrössenverteilung wurde eine Abhängigkeit der Effizienz von der Systemtemperatur beobachtet. Dies kann folgendermassen erklärt werden: durch das teilweise Aufschmelzen erhalten die ursprünglich runden Partikel scharfe Kanten. Dadurch wird der benötigte kritische Winkel für die Film-Drainage drastisch reduziert, was wiederum die benötigte Zeit für die Blasen-Koaleszenz reduziert. Oberhalb der Schmelztemperatur der Partikel geht die Wirksamkeit des Entlüfters komplett verloren. Aus hochschmelzenden, hydrophoben organischen Partikeln hergestellte Suspensionen blieben auch bei höheren Temperaturen bis zum Erreichen des Schmelzpunktes wirksam. Eine mathematische Modellierung der makroskopischen Aufschäumexperimente in der Schaumsäule zeigt, dass der Entlüfter als wirksam bezeichnet werden kann, wenn die Koaleszenz-Zeit an der Oberfläche des Schaums abfällt.

Weil die Entlüfter eine beträchtliche Lagerdauer haben, wurde eine detaillierte Stabi-

litäts Analyse durchgeführt und ein allgemeines mathematisches Modell eingeführt, welches die maximale Aufrahm-Geschwindigkeit der Partikel in Funktion der Zeit beschreibt. Es wurde experimentell durch den Vergleich zweier Rezepturen gezeigt, dass Suspensions-Entlüfter mit tieferer elektrophoretischer Beweglichkeit (kleinere elektrostatische Abstossung) eine höhere Tendenz zum Aggregieren haben. Das vorgeschlagene Modell erklärt die experimentell nachgewiesene Kinetik der Serum-Separation gut und ermöglicht die Charakterisierung der Aufrahm-Stabilität von Suspensionen polydisperser Partikeln. Dieses Modell war während der Arbeit ein nützliches Werkzeug bei der Formulierung der Rezepturen für die Entlüfter-Suspensionen.

Durch die Kenntnis des Entlüftungs-Mechanismus' und das Wissen über die Systemparameter, welche die Wirksamkeit beeinflussen, ist es nun möglich, Suspensions-Entlüfter zu formulieren, welche in einem beliebigen Schaumsystem funktionieren. Damit kann diese Arbeit als Hilfsmittel in der industriellen Entlüfter-Entwicklung verwendet werden.

Mit thermorheologischen Messungen wurden Phasendiagramme wässriger Lösungen von BCP erstellt. Eine hochvernetzte (gelierte) Phase stellt sich ein, wenn die dazugehörigen kritischen Temperaturen und BCP-Konzentrationen herrschen. Mit der Zwei-Blasen-Methode konnte eine ähnliche Bewegung von BCP-Tropfen wie bei den Suspensions-Partikeln beobachtet werden. Durch den BCP-Tropfen wird die lokale Oberflächenspannung im Bereich des Tropfens reduziert. Wenn sich der Tropfen auf der Oberfläche einer Luftblase (aber nicht zwischen zwei Luftblasen) befindet, resultiert daher ein Gradient in der Oberflächenspannung aufgrund dessen sich der BCP Tropfen in Richtung des Films zwischen den beiden Luftblasen bewegt. Es wurde beobachtet, dass der BCP-Tropfen eine Verbindung zwischen den Blasen bildet und damit zu einer schnellen Koaleszenz führt.

Wenn ein BCP-Tropfen bei 25 °C in Wasser gegeben wird, entwickelt sich ein Oberflächen Netzwerk mit Eigenschaften ähnlich einer gelierten BCP-Lösung. Oszillations Rheometrie, die für mehrere wässrige BCP-Lösungen durchgeführt wurde, zeigt das Auftreten von Gel-Bildung wenn der Speichermodul G' gleich dem Verlustmodul G'' ist. Die Reduktion der Selbstdiffusionsrate von Wasser und Polymer bei erhöhter Temperatur, gemessen mittels H-NMR, zeigt ebenfalls, dass sich während der Phasenseparierung von BCP in der Lösung feststoffähnliche Strukturen bilden. Auch Untersuchungen mit SAXS zeigen, dass sich die mizellaren Aggregate vergrößern. Der Wert für G' durchläuft während der Gelbildung ein Maximum. Oberhalb einer kritischen Temperatur geht die Gelstruktur verloren und die Lösung wird flüssig. Die Untersuchung der Entlüfter Wirksamkeit bestätigt das Phasenverhalten: wird die Gelstruktur oberhalb der kritischen Temperatur zerstört, sinkt die Wirksamkeit. Dies kann damit begründet werden, dass die Oberfläche des Geltropfens flüssig wird. Gleichzeitig sinkt die Viskosität des gesamten Geltropfens stark ab. Mit der Zwei-Blasen-Methode

konnte beobachtet werden, dass der Tropfen in diesem Zustand so deformierbar wird, dass er keine Verbindung zwischen zwei kollidierenden Blasen herstellen kann, sondern vielmehr aus dem Film zwischen den Blasen weggedrückt wird. Die Starrheit der BCP-Tropfen wurde als wichtiger Parameter für die Entlüftungs-Effizienz identifiziert. Weiter konnte gezeigt werden, dass BCP-Tropfen, denen hochschmelzende hydrophobe Partikeln zugegeben werden, im Vergleich zu reinen BCP-Dispersionen eine signifikant erhöhte Effizienz aufweisen, was wiederum die Hypothese des Einflusses der Starrheit auf die BCP-Entlüftungs-Effizienz festigte.

Damit sind für BCP die Hauptparameter identifiziert, welche die Entlüftungs Wirksamkeit beeinflussen. Die ersten Schritte der Entlüftung sind bekannt und damit ist künftig die systematische Weiterentwicklung von Entlüftern möglich. Einer der grössten Vorteile von BCP als Entlüfter ist, dass diese aus nur einer Phase bestehen und damit keine Probleme mit der Aufrahmungs-Stabilität auftreten und die Dispersion direkt vor Ort hergestellt werden kann. Das Verständnis der Wirkungsweise dieser Entlüfter erleichtert die Abänderung der molekularen Konformation zur Anpassung an ein spezifisches System.

Die erfolgreiche Untersuchung von Suspensions- und BCP-Entlüftern hat damit das grundlegende wissenschaftliche Verständnis von Schaumstabilität und Destabilisierung verbessert. Der Industrie wurde damit der Weg zu einer systematischen Entwicklung von Systemspezifischen Entlüftern aufgezeigt.