

Agata BĄK, Wioletta PODGÓRSKA

e-mail: a.bak@ichip.pw.edu.pl

Zakład Inżynierii i Dynamiki Reaktorów Chemicznych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Przewidywanie rozkładu wielkości kropeł w mieszalniku z przepływem burzliwym w obecności surfaktantu niejonowego Tweenu 80

Wstęp

W pracy przedstawiono wpływ surfaktantu niejonowego Tweenu 80 na rozpad i koalescencję kropeł dla dyspersji typu olej – woda. Zaadsorbowane molekuly usztywniają powierzchnie kropeł, przez co utrudniają wypływ filmu cieczy i w konsekwencji znacząco obniżają szybkość koalescencji. Natomiast w przypadku rozpadu kropeł, rozpuszczony surfaktant obniża napięcie międzyfazowe prowadząc do zmniejszenia sił stabilizujących przeciwdziałających deformacji i rozerwaniu kropeł, co w efekcie powoduje zwiększenie częstości ich rozpadu. W dostępnych w literaturze modelach wpływ surfaktantu na proces rozpadu jest uwzględniony jedynie przez redukcję napięcia międzyfazowego. Jednakże, surfaktanty niejonowe takie jak rozważany w niniejszej pracy Tween 80, nie adsorbują się tak silnie na powierzchni jak np. aktywne powierzchniowo polimery, skutkiem czego może być generowanie dodatkowych naprężeń rozrywających wynikających z różnicy między równowagowym napięciem międzyfazowym a napięciem dla czystej, odsoniętej w czasie deformacji kropli powierzchni [Bąk i Podgórska, 2012]. Dodatkowe naprężenia przyspieszają rozpad kropeł, dlatego powinny być uwzględnione w bilansowaniu naprężeń działających na krople.

Układ doświadczalny i przebieg eksperymentów

Doświadczenia przeprowadzono dla układu typu olej – woda z rozpuszczonym w fazie wodnej surfaktantem niejonowym Tween 80 ($M = 1310$ g/mol, HLB = 15, Sigma Aldrich). Jako fazę rozproszoną użyto toluen (Fluka), który stanowił 5% objętości dyspersji. Doświadczenia przeprowadzono dla przypadku bez redukcji częstości obrotów mieszadła, w wyniku czego na początku mieszania faz przeważał rozpad dużych i niestabilnych kropeł toluenu. Zmiany szybkości rozpadu i koalescencji kropeł zostały rozważone w zakresie stężeń Tweenu 80: $c = 0,0012 \pm 0,006$ [mM] oraz dla trzech nominalnych wartości częstości obrotów mieszadła, $N = 350, 420$ i 470 [obr/min]. Szczegółowe informacje o sposobie prowadzenia doświadczeń można znaleźć w pracy [Bąk i Podgórska, 2010 i 2012].

Doświadczenia przeprowadzono w termostатовanym (temperatura pomiarów: $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$), zamkniętym i całkowicie wypełnionym zbiorniku o średnicy i wysokości: $T = H = 0,15$ [m], wyposażonym w cztery przegrody o szerokości $T/10$ i w mieszadło Rushtona, $D = 0,05$ [m]. Dodatkowe informacje dotyczące układu pomiarowego i układu do akwizycji obrazów kropeł podano w pracy [Podgórska, 2008].

Model rozpadu i koalescencji kropeł

Ewolucja zmian rozkładów wielkości kropeł w czasie mieszania faz wynikająca z zachodzących procesów rozpadu i koalescencji, jest możliwa do określenia dzięki rozwiązaniu równania bilansu populacji:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v h(v - v', v', t) \lambda(v - v', v', t) n(v - v', t) n(v', t) dv' + \\ & - n(v, t) \int_0^\infty h(v, v', t) \lambda(v, v', t) n(v', t) dv' - g(v, t) n(v, t) + \\ & + \int_0^\infty \beta(v, v') v(v') g(v', t) n(v', t) dv' \end{aligned} \quad (1)$$

gdzie: $n(v, t)$ – gęstość liczbowa kropeł o objętości v w czasie t [m^{-6}], $\lambda(v, v')$ – efektywność koalescencji, $h(v, v')$ – funkcja częstości zderzeń

[$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$], $g(v)$ – częstość rozpadu kropeł o objętości v [s^{-1}], $\beta(v, v')$ – gęstość rozkładu wielkości kropeł potomnych [m^{-3}], $v(v')$ – liczba kropeł potomnych powstających w wyniku rozpadu kropli matki o objętości v' . W obliczeniach przyjęto rozpad na dwie krople. Częstość rozpadu kropeł o średnicy d opisano modelem multifrakalnym zaproponowanym przez Baldyę i Podgórską [1998]:

$$g(d) = C_g \sqrt{\ln\left(\frac{L}{d}\right)} \frac{\langle \varepsilon \rangle^{1/3}}{d^{2/3}} \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha_x} \left(\frac{d}{L}\right)^{\frac{2+\alpha-3f(\alpha)}{3}} d\alpha \quad (2)$$

w którym aktywność wirów jest charakteryzowana przez wykładnik multifrakalny α z zakresu od $\alpha_{\min} = 0,12$ do α_x ; gdzie: L – skala całkowa burzliwości [m], $\langle \varepsilon \rangle$ – średnia lokalna szybkość dyssypacji energii [$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$], C_g – stała ($C_g = 0,0035$).

Zależność na wykładnik α_x , która charakteryzuje najsłabsze wiry mogące spowodować rozpad kropeł o średnicy d , wynika z rozwiązania bilansu naprężeń działających na krople. Biorąc pod uwagę jedynie naprężenia rozrywające związane z burzliwością i naprężenia stabilizujące związane z napięciem międzyfazowym, przeciwdziałające deformacji i rozpadowi kropeł, wykładnik α_x jest opisany zależnością:

$$\alpha_x = \frac{2,5 \ln\left(\frac{L \langle \varepsilon \rangle^{0,4} \rho_c^{0,6}}{C_x \sigma^{0,6}}\right)}{\ln\left(\frac{L}{d}\right)} - 1,5 \quad (3)$$

gdzie: $C_x = 0,23$. Ponieważ obecność surfaktantu może wpływać na pojawienie się dodatkowych naprężeń rozrywających, które wynikają z różnicy między napięciem równowagowym, σ , a napięciem dla czystej odsoniętej powierzchni, σ_0 , naprężenia te (proporcjonalne do $\Delta\sigma$) zostały uwzględnione w bilansie naprężeń działających na deformowaną kroplę [Bąk i Podgórska, 2012]:

$$p(d, \alpha) + \frac{\sigma_0 - \sigma}{d} \alpha \frac{\sigma}{d} \quad (4)$$

W tym wypadku wykładnik multifrakalny α_x określony jest zależnością:

$$\alpha_x = \frac{2,5 \ln\left(\frac{L \langle \varepsilon \rangle^{0,4} \rho_c^{0,6}}{C_x (2\sigma - \sigma_0)^{0,6}}\right)}{\ln\left(\frac{L}{d}\right)} - 1,5 \quad (5)$$

Do rozwiązania bilansu populacji wykorzystano częstość rozpadu kropeł opisaną zależnością (2) z wykładnikiem multifrakalnym α_x określonym równaniem (5). Ponadto, w obliczeniach przyjęto U-kształtny rozkład wielkości kropeł potomnych, $\beta(v, v')$, zaproponowany przez Tsourisa i Tavlaridesa [1994]. W przypadku najniższego stężenia surfaktantu, dla którego obserwowano istotną koalescencję kropeł, w obliczeniach uwzględniono koalescencję z efektywnością koalescencji, $\lambda(v, v')$, dla kropeł o powierzchniach częściowo ruchliwych opisaną zależnością [Podgórska i Baldyga, 2001]:

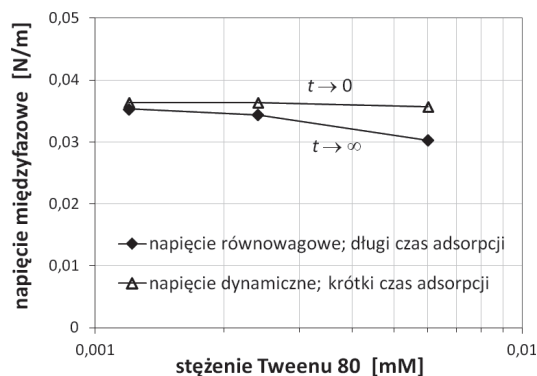
$$\lambda(d_j, d_k) = \exp\left(-C \frac{\mu_D \tilde{\alpha} R_{eq}^{3/2} \left[\frac{1}{h_c} \left(\frac{d_{jk}}{L}\right)^{0,016} - \frac{1}{h_0} \left(\frac{d_{jk}}{L}\right)^{-0,01} \right]}{2\sigma R_L^{1/2} \left[\frac{8(\rho_D/\rho_C + \gamma)\rho_C R_S^3}{3\sigma(1 + \zeta^3)} \right]^{1/2}}\right) \quad (6)$$

Dla układu z Tween 80 stała $C = 1,18$. W celu obliczenia krytycznej grubości filmu, h_{cs} , przyjęto stałą Hamakera równą 10^{-21} [J].

Dla wyższych stężeń, $c = 0,0024$ [mM] i $0,006$ [mM], zaobserwowano znacząco zahamowaną koalescencję kropeł, bilans populacji został więc rozwiązany jedynie dla samego rozpadu.

Dyskusja wyników

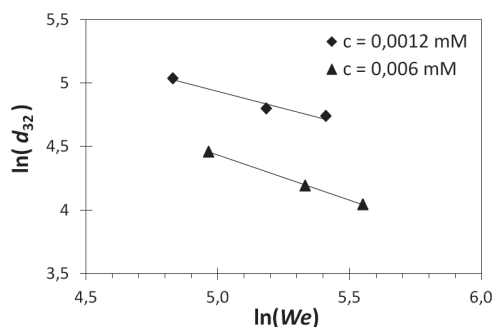
Na rys. 1 przedstawiono różnice między równowagowym napięciem międzyfazowym (osiąganym po długim czasie adsorpcji, $t \rightarrow \infty$), σ , a napięciem dynamicznym dla bardzo krótkiego czasu adsorpcji ($t \rightarrow 0$), σ_0 , dla badanego zakresu stężeń *Tweenu 80*: $c = 0,0012$ [mM] – 0,006 [mM], przy czym napięcie dynamiczne otrzymane dla bardzo krótkiego czasu adsorpcji molekuł równe jest w przybliżeniu napięciu dla układu czystego woda – toluen.



Rys. 1. Różnice między równowagowym napięciem międzyfazowym (otrzymanym dla długiego czasu adsorpcji *Tweenu 80*; $t \rightarrow \infty$) a napięciem dynamicznym (otrzymanym dla krótkiego czasu adsorpcji; $t \rightarrow 0$) dla badanego zakresu stężeń surfaktantu

Napięcia międzyfazowe zmierzono metodą dynamiczną za pomocą tensjometru DVA (*Sinterface*) wykorzystującego metodę pomiaru objętości kropeł. Ponieważ możliwy do ustawienia maksymalny czas tworzenia kropeł nie był wystarczający do osiągnięcia wartości statycznych, napięcia równowagowe (pokazane na rys. 1) zostały wyznaczone przez ekstrapolację zmierzonych napięć dynamicznych do czasu dążącego do nieskończoności. Zwiększenie stężenia *Tweenu 80* prowadzi do otrzymania większych różnic $\Delta\sigma$, co przekłada się na większy wpływ dodatkowych naprężeń rozrywających (równ. (4)).

Na rys. 2 przedstawiono zależność średnicy *Sautera*, d_{32} , otrzymanej po 3 h mieszania faz od liczby *Webera*.

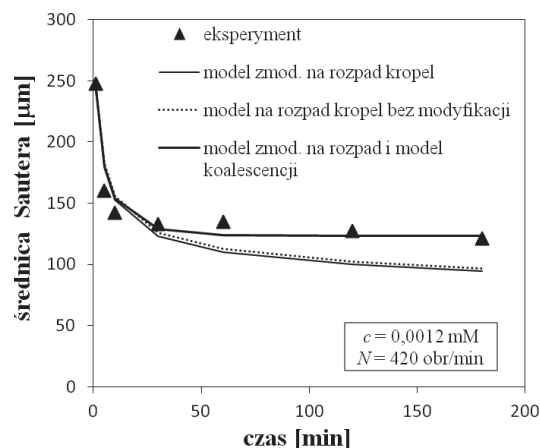


Rys. 2. Zależność średnicy *Sautera* od liczby *Webera* po 3 h mieszania faz; $c = 0,0012$ mM i $c = 0,006$ mM

Obliczony eksponent a przy liczbie *Webera* w zależności $d_{32}/D \sim We^a$ dla stężeń *Tweenu 80*: $c = 0,0012$ [mM] i 0,006 [mM] przyjmuje wartości odpowiednio równe -0,52 i -0,70, co potwierdza, że dla wyższych stężeń, dla których $a \leq -0,6$, można założyć pomijalną koalescencję kropeł. Natomiast dla $c = 0,0012$ [mM] koalescencja jest istotna i powinna być uwzględniona w rozwiązywaniu równania bilansu populacji (równanie 1).

Porównanie wyników doświadczalnych z wynikami przewidzianymi za pomocą niezmodyfikowanego modelu na rozpad kropeł (równ. (2) i (3)), modelu zmodyfikowanego (równ. (2) i (5)) oraz modelu zmodyfikowanego na rozpad z włączonym modelem na koalescencję kropeł (z efektywnością koalescencji daną równ. (6) pokazano na rys. 3 dla $c = 0,0012$ [mM] i $N = 420$ [obr/min].

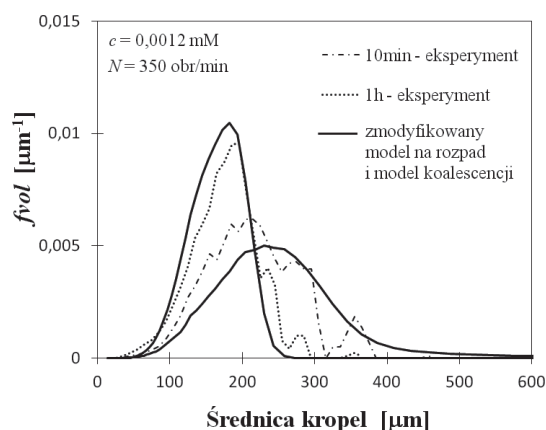
Pominięcie modelu na koalescencję kropeł w równaniu bilansu populacji prowadzi do otrzymania mniejszych kropeł niż te wyznaczone



Rys. 3. Zmiana średnicy *Sautera* w czasie mieszania dyspersji zawierającej *Tween 80*. Porównanie wyników doświadczalnych z wynikami przewidzianymi przez różne modele multifraktalne; $c = 0,0012$ mM, $N = 420$ obr/min

doświadczalnie. Ponadto dla długiego czasu mieszania faz model niezmodyfikowany, jak i model zmodyfikowany przewidują ciągły rozpad kropeł w wyniku działania bardzo rzadkich i jednocześnie bardzo aktywnych zdarzeń burzliwych. Krople przewidziane po 3 h mieszania faz przez zmodyfikowany model rozpadu są około 2,26% mniejsze niż te obliczone dla modelu rozpadu określonego równ. (2) i (3). Niewielka różnica obliczonych d_{32} wynika z małej różnicy napięć międzyfazowych, $\Delta\sigma = 0,0011$ [N/m]. Włączenie modelu na koalescencję kropeł o powierzchniach częściowo ruchliwych umożliwiło poprawnie przewidzieć zmianę średnicy *Sautera* w czasie mieszania faz oraz osiągnięcie równowagi dynamicznej po 1 h mieszania między rozpadem i koalescencją kropeł, co jest zgodne z wynikami doświadczalnymi.

Otrzymane doświadczalnie i obliczone rozkłady wielkości kropeł po 10 min i 1 h mieszania faz zostały przedstawiona na rys. 4 dla $c = 0,0012$

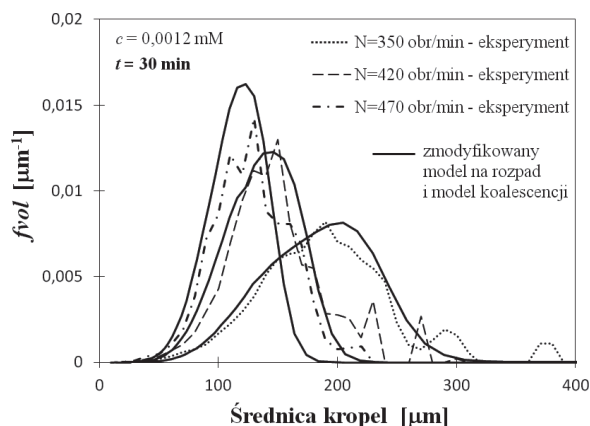


Rys. 4. Zmiana rozkładu wielkości kropeł w czasie mieszania dyspersji zawierającej *Tween 80*; $c = 0,0012$ mM, $N = 350$ obr/min

[mM] i $N = 350$ [obr/min] w postaci zależności funkcji gęstości rozkładu objętości kropeł, $fvol$, od średnicy kropeł.

Największe zmiany wielkości kropeł zaobserwowano dla pierwszych 30 min mieszania faz. Szybkość rozpadu maleje wraz ze zmniejszaniem wielkości kropeł ze względu na zmniejszanie się różnicy między siłami rozrywającymi a stabilizującymi, które są proporcjonalne do napięcia międzyfazowego i odwrotnie proporcjonalne do średnicy kropeł. Zastosowany zmodyfikowany model na rozpad kropeł wraz z modelem na koalescencję kropeł o powierzchniach częściowo ruchliwych pozwolił uzyskać dobrą zgodność przewidywanych rozkładów wielkości kropeł z rozkładami doświadczalnymi dla różnych czasów.

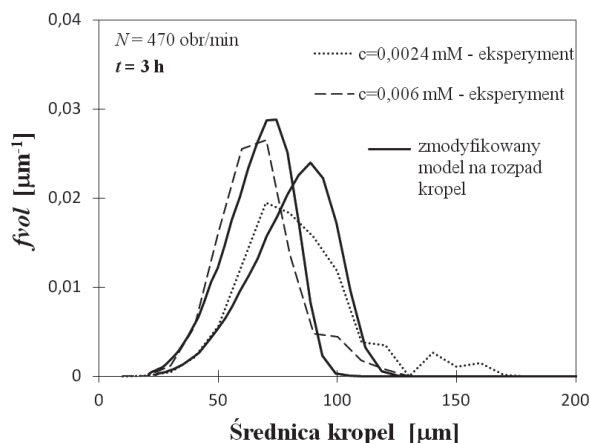
Wpływ częstości obrotów mieszadła, N , na uzyskane rozkłady wielkości kropeł po 30 min mieszania faz pokazano na rys. 5 dla $c = 0,0012$ [mM] i $N = 350, 420$ i 470 [obr/min].



Rys. 5. Wpływ częstości obrotów mieszadła na rozkłady wielkości kropeł otrzymane po 30 min mieszania faz dla stężenia *Tweenu 80*, $c = 0,0012$ mM; $N = 350, 420$ i 470 obr/min

Zwiększenie częstości obrotów mieszadła z 350 do 470 [obr/min] powoduje wzrost burzliwości i sił rozrywających, których źródłem są fluktuacje ciśnienia dynamicznego, co zwiększa szybkość rozpadu kropeł i prowadzi do otrzymania mniejszych kropeł w układzie (doświadczalne d_{32} po 30 min mieszania: 166 [μm] dla $N = 350$ [obr/min], 133 [μm] dla $N = 420$ [obr/min] i 114 [μm] dla $N = 470$ [obr/min]).

Na rys. 6 przedstawiono wpływ stężenia *Tweenu 80* na otrzymane rozkłady wielkości kropeł dla $N = 470$ [obr/min] i $t = 3$ h.

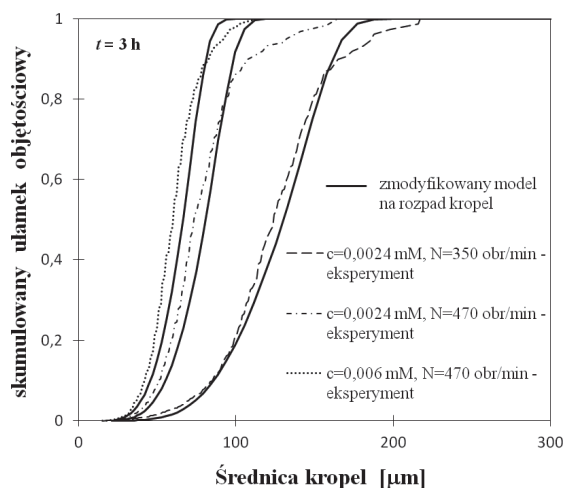


Rys. 6. Wpływ stężenia *Tweenu 80* na rozkłady wielkości kropeł otrzymane po 3 h mieszania faz przy $N = 470$ obr/min; $c = 0,0024$ i $0,006$ mM

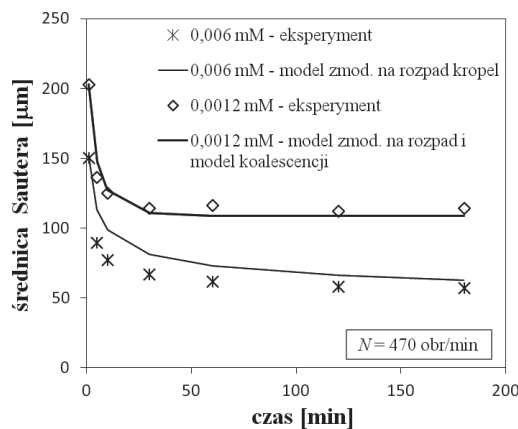
Zwiększenie stężenia z 0,0024 [mM] do 0,006 [mM] prowadzi do obniżenia równowagowego napięcia międzyfazowego z 0,0344 [N/m] do 0,0303 [N/m] i do zwiększenia $\Delta\sigma$ z 0,002 [N/m] do 0,0054 [N/m]. Większa redukcja napięcia międzyfazowego dla $c = 0,006$ [mM] oznacza większą redukcję sił stabilizujących na rozpad kropeł ($\sim\sigma/d$), co zwiększa szybkość rozpadu kropeł. Natomiast większa różnica napięć $\Delta\sigma$ zwiększa wpływ dodatkowych naprężeń rozrywających, co również prowadzi do otrzymania mniejszych kropeł w układzie (doświadczalne d_{32} po 3 h mieszania faz: 72 [μm] dla $c = 0,0024$ [mM] i 57 [μm] dla $c = 0,006$ [mM]).

Wpływ zarówno częstości obrotów mieszadła jak i stężenia *Tweenu 80* przedstawiono na rys. 7. Uzyskane końcowe rozkłady wielkości kropeł po 3 h mieszania faz zostały pokazane w postaci skumulowanego ułamka objętościowego. Jednocześnie rozkłady doświadczalne porównano z rozkładami przewidzianymi przez zmodyfikowany model na rozpad kropeł. Ze względu na znacznie ograniczoną koalescencję kropeł dla $c > 0,0012$ [mM], bilans populacji rozwiązany jedynie dla rozpadu kropeł poprawnie przewidział rozkłady doświadczalne.

Porównanie zmian średnicy *Sautera* w czasie mieszania faz dla $c = 0,0012$ [mM] i 0,006 [mM] i $N = 470$ [obr/min] przedstawiono na rys. 8.



Rys. 7. Wpływ N i c *Tweenu 80* na rozkłady wielkości kropeł otrzymane po 3 h mieszania faz; $N = 350$ i 470 obr/min; $c = 0,0024$ i $0,006$ mM



Rys. 8. Wpływ stężenia *Tweenu 80* na zmiany średnicy *Sautera* dla $N = 470$ obr/min; $c = 0,0012$ i $0,006$ mM

Wnioski

Z analizy uzyskanych rezultatów wynika, że dla prowadzonych doświadczeń bez redukcji N i dla niskich stężeń *Tweenu 80*, $c \leq 0,0012$ [mM], koalescencja kropeł jest istotna, bo powierzchnie kropeł mogą pozostać częściowo ruchliwe. Z kolei dla $c > 0,0012$ [mM] koalescencja kropeł jest znacznie utrudniona, dzięki czemu może być pominięta w równaniu bilansu populacji.

Ponadto dla badanego surfaktantu niejonowego, istotny wpływ na przewidywanie rozkładów wielkości kropeł mają dodatkowe naprężenia rozrywające wynikające z różnicy napięć $\Delta\sigma$, przez co naprężenia te powinny być uwzględnione w bilansie naprężeń działających na krople.

LITERATURA

- Bałdyga J., Podgórska W., 1998. Drop break-up in intermittent turbulence: maximum stable and transient sizes of drops. *Canad. J. Chem. Eng.*, **76**, 456-470. DOI: 10.1002/cjce.5450760316
- Bąk A., Podgórska W., 2010. Wpływ niejonowego surfaktantu *Tweenu 20* na rozpad i koalescencję kropeł. *Inż. Ap. Chem.* **49**, nr 1, 17-18
- Bąk A., Podgórska W., 2012. Investigation of drop breakage and coalescence in the liquid-liquid system with nonionic surfactants *Tween 20* and *Tween 80*. *Chem. Eng. Sci.* **74**, 181-191. DOI: 10.1016/j.ces.2012.02.021
- Podgórska W., 2008. Drop coalescence in a turbulent flow. Factors affecting film drainage. *Chem. Proc. Eng.*, **29**, 257-269
- Podgórska W., Bałdyga J., 2001. Scale-up effects on the drop size distribution of liquid-liquid dispersions in agitated vessels. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 741-746. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00284-0
- Tsouris C., Tavlarides L.L., 1994. Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions. *AIChE Journal*, **40**, 395-406. DOI: 10.1002/aic.690400303