

Marcin GRABIAS, Wioletta PODGÓRSKA

e-mail: mgrabias@ichip.pw.edu.pl

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

Modelowanie wypływu filmu spomiędzy kropeł podczas ich koalescencji w obecności surfaktantów

Wstęp

Koalescencja kropeł to proces, którego efektywność (wraz z efektywnością ich rozpadu) decyduje o rozkładzie wielkości kropeł i efektywności powierzchni kontaktu faz w aparatach przemysłowych.

Wypływ filmu spomiędzy kropeł jest zazwyczaj najwolniejszym etapem koalescencji, przez co decydującym o jej efektywności. Szybkość wypływu filmu spomiędzy kropeł zależy od siły napędowej (różnicy ciśnień powstałej w wyniku zbliżania się powierzchni kropeł) oraz oporów przepływu, zależnych od ruchliwości powierzchni międzyfazowej i lepkości filmu. Celem niniejszej pracy jest określenie czynników mających wpływ na proces wypływu filmu w obecności surfaktantów, silnie zmieniających właściwości powierzchni międzyfazowych.

Modele matematyczne wypływu filmu stanowią zwykle układy równań różniczkowych cząstkowych, wymagające złożonego podejścia i skomplikowanych procedur obliczeniowych.

W ramach pracy opracowano zestaw narzędzi pozwalających na rozwiązywanie układów równań różniczkowych cząstkowych metodą linii oraz wykonano szereg obliczeń przebiegu wypływu filmu przy różnych parametrach fizykochemicznych układu.

Sformułowanie modelu

Model wypływu filmu został sformułowany w swej pierwotnej formie w pracy [1]. Stanowi on układ dwóch równań różniczkowych cząstkowych, dla grubości filmu (czwartego rzędu) oraz nadmiaru powierzchniowego surfaktantu (drugiego rzędu). Założono, że stężenie surfaktantu jest dużo mniejsze od stężenia nasycenia oraz że początkowa grubość filmu jest dużo mniejsza od obszaru wypływu filmu, który to z kolei jest dużo mniejszy od promienia kropli. Równania modelowe mają postać:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{12r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rh^3 \frac{\partial p}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r h) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{1}{Pe_s} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \right) \right] - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r \Gamma) \quad (2)$$

gdzie

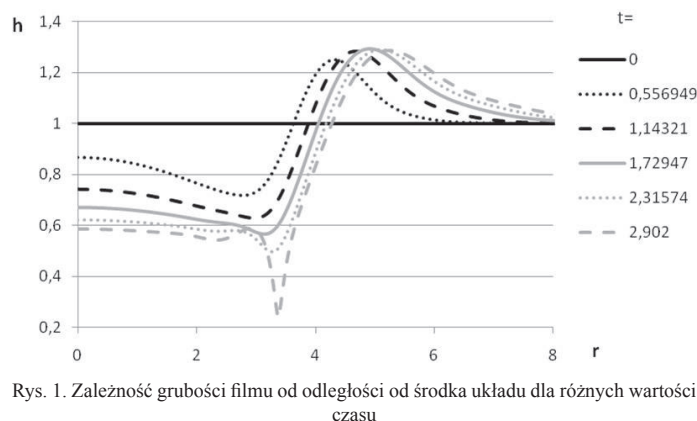
 h – grubość filmu, t – czas, r – odległość od środka układu, Γ – nadmiar powierzchniowy surfaktantu.

Ciśnienie bezwymiarowe p i prędkość powierzchni międzyfazowej v_r zdefiniowane są następująco:

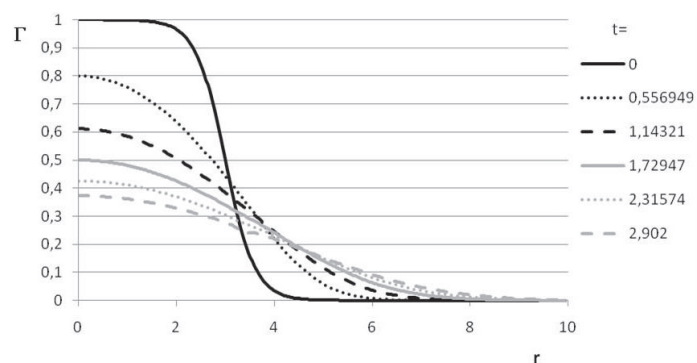
$$p = \frac{2}{R} \varepsilon - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right] + \frac{B}{h^m} \quad (3)$$

$$v_r = -\frac{R}{4\lambda} \left(2 \frac{\partial \Gamma}{\partial r} + h \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad (4)$$

gdzie

 ε – stosunek początkowej grubości filmu do promienia obszaru jego wypływu, R – stosunek promienia kropli do promienia obszaru wypływu filmu, Pe_s – powierzchniowa liczba Pecleta,

Rys. 1. Zależność grubości filmu od odległości od środka układu dla różnych wartości czasu



Rys. 2. Zależność nadmiaru powierzchniowego od odległości od środka układu dla różnych wartości czasu

λ – stosunek lepkości fazy rozproszonej (krople) do lepkości fazy ciągłej (film),

B – bezwymiarowa stała Hamakera,

m – parametr związany z oddziaływaniami *van der Waals*.

Wszystkie zmienne są bezwymiarowe.

Warunki początkowe zakładają płaską powierzchnię kropeł w obszarze ich kontaktu oraz występowanie gradientu stężenia powierzchniowego surfaktantu, stanowiącego siłę napędową procesu (krzywe dla $t = 0$ na rys. 1 i 2). Warunki brzegowe zakładają symetrię rozwiązania względem $r = 0$ ($\frac{\partial \Gamma}{\partial r} = \frac{\partial h}{\partial r} = \frac{\partial p}{\partial r} = 0$) oraz stałe wartości grubości filmu i nadmiaru powierzchniowego i zerowanie się pochodnej $\frac{\partial h}{\partial r}$ dla dużych wartości r .

Procedury obliczeniowe

Przedstawiony problem rozwiązywano metodą linii (*Method of Lines*) [2], polegającą na dyskretyzacji pochodnych po zmiennej przestrzennej i przekształceniu 2 równań różniczkowych cząstkowych do $2N$ równań różniczkowych zwyczajnych (N – liczba węzłów siatki w kierunku r , czyli linii). Pochodne przestrzenne zostały obliczone poprzez rozwinięcie wartości sąsiadujących punktów w szereg *Taylor*a z pominięciem wyrazów piątego rzędu i wyższych.

Metoda linii wymaga procedury całkującej układy równań różniczkowych zwyczajnych. Na podstawie dostępnej literatury [3, 4], wybra-

no metodę BGH (*Brayton-Gustavson-Hatchel*), z uwagi na duży obszar stabilności absolutnej i względną prostotę wdrożenia. Z uwagi na specyfikę problemu, procedura całkująca w metodzie linii musi mieć dodatkowe cechy: wyświetlanie informacji o błędach oraz niestabilnościach rozwiązania oraz możliwość obliczenia jacobianu rozwiązanego układu równań z poziomu procedury.

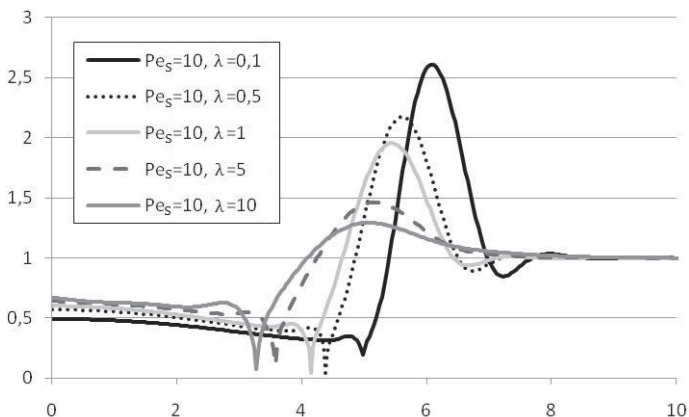
Obliczenie pochodnych przestrzennych na brzegu oraz tuż przy brzegu obszaru całkowania wymaga obliczenia wartości dodatkowych punktów, znajdujących się poza obszarem całkowania. Muszą one mieć takie wartości, aby warunki brzegowe były spełnione dla każdego z brzegów. W przypadku bardziej złożonych warunków brzegowych wymaga to często rozwiązania układu kilku równań nieliniowych w każdym kroku całkowania. Realizowane jest to za pomocą metody *quasi-Newtona*, dostępnej w literaturze przedmiotowej [5]. Wszystkie procedury obliczeniowe opracowano w języku C++.

Wyniki obliczeń

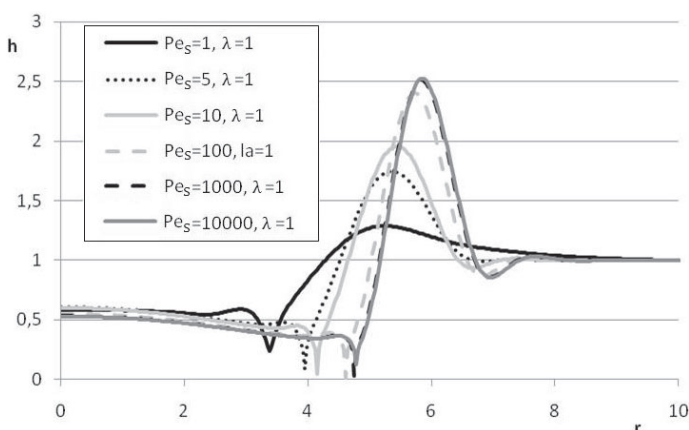
Wyniki obliczeń stanowią zależności grubości filmu h i nadmiaru powierzchniowego surfaktantu Γ od odległości od środka układu r , dla różnych wartości czasu t . Zbadano wpływ powierzchniowej liczby *Pecleta* oraz stosunku lepkości faz na przebieg procesu. Zależności przedstawiono w formie wykresów.

Wartości stałych w równaniach (1–4) były następujące: $\epsilon = 0,1$, $R = 4$, $Pe_S = 1$, $\lambda = 1$, $B = 0,01$, $m = 3$.

Zgodnie z zależnościami przedstawionymi na rys. 1 i 2, powierzchnia kropki ulega coraz większej deformacji, powstaje wgłębienie, na brzegu którego dochodzi do niestabilności prowadzących do rozerwania filmu. Profil nadmiaru powierzchniowego surfaktantu ulega natomiast wy-



Rys. 3. Zależności grubości filmu od odległości od środka układu w momentach rozerwania filmu dla różnych wartości stosunku lepkości faz



Rys. 4. Zależności grubości filmu od odległości od środka układu w momentach rozerwania filmu dla różnych wartości liczby *Pecleta*

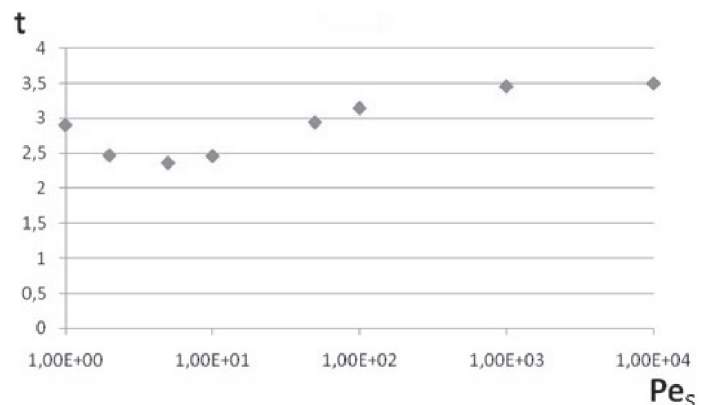
plaszczeniu spowodowanemu przez strumień dyfuzyjno-konwekcyjny (konwekcja *Marangoniego*), skierowany na zewnątrz obszaru wypływu filmu.

Wykazano, że wraz ze zwiększeniem stosunku lepkości faz, wydłuża się też czas wypływu filmu (zaobserwowano zależność liniową). Miejsce rozerwania filmu przesuwa się do wewnątrz pola kontaktu kropel, a zafalowanie powierzchni międzyfazowej robi się coraz mniejsze.

Wartość liczby *Pecleta*, czyli stosunku szybkości transportu masy poprzez konwekcję *Marangoniego* do szybkości dyfuzyjnego transportu masy, ma już bardziej złożony wpływ na czas wypływu filmu (Rys. 5 – skala logarymiczna dla liczby *Pecleta*). Mamy tu trzy zakresy liczby *Pecleta*: w pierwszym czas wypływu filmu spada wraz z jej wzrostem, w drugim rośnie, aż do osiągnięcia pewnej stałej wartości w trzecim zakresie. Profile końcowe grubości filmu natomiast wykazują jednolity kierunek zmian, zafalowanie powierzchni jest coraz większe, a miejsce rozerwania filmu przesuwa się na zewnątrz pola kontaktu kropel wraz ze wzrostem wartości liczby *Pecleta*. Podobnie jak w przypadku czasu wypływu filmu, powyżej pewnej wartości Pe zmiany profilu już nie zachodzą, ponieważ równanie (2) redukuje się do:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_n \Gamma) \quad (5)$$

czyli równania różniczkowego cząstkowego pierwszego rzędu.



Rys. 5. Zależność czasu wypływu filmu do momentu jego rozerwania od liczby *Pecleta*

Wnioski

W oparciu o obliczenia modelowe zbadano wpływ stosunku lepkości fazy rozproszonej do lepkości fazy ciągłej oraz powierzchniowej liczby *Pecleta* na przebieg wypływu filmu pomiędzy kropelkami podczas ich koalescencji. Wykazano liniową zależność czasu wypływu filmu od stosunku lepkości faz oraz bardziej skomplikowaną, z wystąpieniem minimum (Rys. 5) od powierzchniowej liczby *Pecleta*.

LITERATURA

- [1] L.Y. Yeo, O.K. Matar, E.S. Perez de Ortiz, G. F. Hewitt: J. of Colloid and Interface Science **241**, 233 (2001).
- [2] Method of lines: http://en.wikipedia.org/wiki/Method_of_lines
- [3] M.M. Stabrowski: Simulation Practice and Theory **5**, 333 (1997).
- [4] R.K. Brayton, F.G. Gustavson, G.D. Hatchel: Proc. IEEE **60**(1), 98 (1972).
- [5] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery: Numerical Recipes – the art of scientific computing. Cambridge Uni. Press, the 3rd ed. 2007.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008–2011 jako projekt badawczy.