

Andrzej KRASIŃSKI

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

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Rozdzielanie dyspersji ciecz-ciecz w aparatach koalescencyjnych

### Wstęp

Z układami niejednorodnymi ciecz – ciecz mamy do czynienia w wielu procesach przemysłu chemicznego, petrochemicznego, kosmetycznego, farmacji oraz w technologii oczyszczania ścieków. W wielu z nich dobre wymieszanie dwóch faz ciekłych i wytworzenie stabilnej emulsji jest efektem pożądanym, jednakże niniejsza praca skupia się na procesach, których celem jest efektywne rozdzielanie tego typu układów niejednorodnych.

Dyspersje ciecz – ciecz charakteryzowane rozmiarami kropeł mniejszymi od 50  $\mu\text{m}$  nie mogą być skutecznie rozdzielane w aparatach wykorzystujących różnicę gęstości obu faz ciekłych i siłę grawitacji ze względu na bardzo wolną sedimentację. W aparatach wykorzystujących działanie siły odśrodkowej (np. hydrocyklony, wirówki) średnica graniczna kropeł mogących być efektywnie usuniętych spada do około 5–10  $\mu\text{m}$ , lecz nadal najmniejsze kropelki o rozmiarach bliskich 1 mikronowi nie będą praktycznie wcale usuwane w tych urządzeniach. Do realizacji procesu rozdzielania niezbędna jest ich wcześniejsza koalescencja. Istnieje wiele metod wywołujących koalescencję kropeł fazy rozproszonej, np. koalescencja elektrostatyczna, metoda zamrażania i topnienia (*freezing-thawing*), czy też najbardziej rozpowszechniona w praktycznych zastosowaniach koalescencja w przepływie przez różnorodne struktury porowate. Oprócz ww. metod połączenie kropeł może następować w wyniku oddziaływań pomiędzy nimi w przepływie (a także w cieczy nieruchomej), gdy zapewniony jest dostatecznie długi czas kontaktu.

### Charakterystyka układów emulsyjnych

Podstawowymi parametrami charakteryzującymi układy emulsyjne, są: zawartość fazy rozproszonej (ułamek objętości) i stopień zdyspergowania (rozdrobienia) kropeł. Tak więc z punktu widzenia rozdzielania takich układów niejednorodnych ważna jest ich historia, tzn. czy były poddane działaniu urządzeń, który mogły doprowadzić do ich emulsyfikacji. Rozmiar kropeł jest funkcją własności fizykochemicznych obu cieczy, parametrów procesowych, ale także składu chemicznego (w tym głównie zawartości surfaktantów). Zakres surfaktantów mogących być obecnych w rozdzielanych cieczach jest bardzo szeroki i obejmuje zarówno zanieczyszczenia naturalne, jak i specjalne substancje chemiczne dodawane w celu poprawy wydajności i niezawodności procesu lub jakości produktu końcowego. Substancje powierzchniowo czynne obniżają wartość napięcia międzyfazowego, przez co rozmiar kropeł wynikający z bilansu sił rozrywających (naprężenia w płynie) i spajających krople (siły napięcia powierzchniowego) jest mniejszy. Ponadto surfaktanty osadzając się na granicy faz tworzą otoczkę wokół kropli (tzw. micelle lub micelle odwrotne, w zależności od rodzaju dyspersji), które oddziałując pomiędzy sobą utrudniają koalescencję kropeł.

W zastosowaniach praktycznych, gdy pomiary rozmiaru wielkości kropeł nie są wykonywane znajomości składu chemicznego oraz historii emulsji przed separatorem jest sprawą bardzo istotną aby móc oszacować rozmiar kropeł i stabilność układu ciecz – ciecz. Ma to także wpływ na wymiarowanie strefy sedimentacji (w przypadku separatorów 1-stopniowych), aby zapewnić optymalne warunki przepływu wewnątrz urządzenia.

### Własności powierzchniowe wypełnień koalescencyjnych

W przypadku procesu koalescencji przy przepływie przez struktury włókniste istotnym czynnikiem jest zwilżalność powierzchni materiału złoża. W literaturze spotkać można różne opinie na temat wpływu

zwilżalności na proces koalescencji. *Voyutskii* i wsp. [1] zaobserwowali eksperymentalnie, że efektywność procesu rozdzielania była najwyższa przy zastosowaniu materiałów mających średnie wartości kąta zwilżania. Gdy powierzchnia elementu koalescencyjnego była dostatecznie zwilżalna aby umożliwić proces osadzania się kropeł na włóknach i ich dalszego łączenia się w większe krople, lecz nie powinna być bardzo mocno zwilżalna aby zapobiec blokowaniu objętości elementu przez akumulującą się ciecz fazy zdyspergowanej. *Hazlett* [2] badał koalescencję kropeł wody z ciągłej fazy olejowej. Wnioskiem z jego prac było, że krople wody łatwiej wypierają i zastępują olej ze strefy na powierzchni ciała stałego, gdy ma ona własności hydrofilowe. W pracach *Austina* i *Jeffreysa* [3], *Davies* i *Jeffreysa* [4] oraz *Othmana* i *Fahima* [5] autorzy uzyskali wyniki świadczące, że chropowatość powierzchni włókien jest najważniejszym parametrem wpływającym na koalescencję kropeł dyspersji wtórnych. *Austin* i *Jeffreys* [4] obserwowali zmniejszającą się efektywność rozdzielania dyspersji wody w oleju wraz ze spadkiem energii powierzchniowej włókien (szkło, stal nierdzewna, Nylon<sup>®</sup>, Teflon<sup>®</sup>). *Shin* i wsp. [6–8] stwierdzili, że dobra zwilżalność powierzchni materiałów sprzyja koalescencji kropeł. *Fahim* i *Othman* [5] otrzymali najlepsze wyniki rozdzielania przy zastosowaniu struktury złożonej z drobnych włókien szklanych z wysoką energią powierzchniową w pierwszej części złoża oraz poprzepłatanych warstw zbudowanych z siatki ze stali nierdzewnej i polipropylenu na wylocie. W przypadku niektórych materiałów wpływ na zwilżalność ich powierzchni może mieć adsorpcja różnych substancji obecnych w rozdzielanych cieczach, co może prowadzić do drastycznej redukcji właściwości koalescencyjnych [9].

Własności powierzchni w sposób ilościowy można opisać przy użyciu kąta zwilżania lub wartości energii powierzchniowej. Dobre zwilżanie ciała stałego przez ciecz odpowiada kątowi zwilżania 0° i wysokim wartościom energii powierzchniowej (np. szkło, ceramika, stal). Z kolei brak zwilżania powierzchni odpowiada kątowi kontaktu kropli z powierzchnią większym od 90° (niskie wartości energii powierzchniowej, np. politetrafluoroetylen, polipropylen). Zależność wiążąca napięcie powierzchniowe i międzyfazowe z kątem jaki tworzy kropla zanurzona w drugiej cieczy na powierzchni ciała stałego opisuje równanie *Younga*:

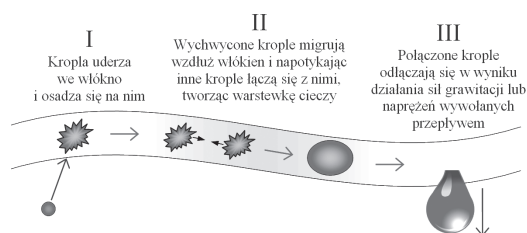
$$\cos(\theta_{ow}) = \frac{\sigma_o \cos(\theta_o) - \sigma_w \cos(\theta_w)}{\sigma_{ow}} \quad (1)$$

w którym  $\sigma_o$  i  $\sigma_w$  oznaczają napięcia powierzchniowe odpowiednio oleju i wody,  $\theta_o$  i  $\theta_w$  kąty kontaktu kropli oleju i wody z powierzchnią ciała stałego w powietrzu,  $\sigma_{ow}$  napięcie międzyfazowe olej – woda,  $\theta_{ow}$  kąt kontaktu kropli jednej z cieczy w otoczeniu drugiej cieczy.

### Efektywność procesu

Istotą pracy warstw koalescencyjnych jest efektywne wychwycenie kropełek fazy rozproszonej, które następnie łączą się w warstewkę cieczy na elemencie wypełnienia (np. włóknie).

W ostatniej fazie procesu wypływając z warstwy koalescencyjnej ulegają wtórnemu rozpadowi na duże krople (Rys. 1).



Rys. 1. Trzy etapy pracy wypełnienia koalescencyjnego [9]

Liczni autorzy próbowali opisywać proces koalescencji kropeł w złożu wykorzystując analogie i parametry filtrów stosowane przy modelowaniu filtracji aerozoli. *Rebelein* [10] przedstawił nowe podejście włączając do zaproponowanego modelu parametry wypełnienia, które w przypadku procesów filtracyjnych nie mają znaczenia, natomiast w procesie koalescencji odgrywają istotną rolę. W jego uproszczonym modelu mechanistycznym autor uwzględnił takie własności złoża jak: średnica kropeł i włókien, głębokość złoża, jego porowatość i stopień nasycenia w stanie ustalonym pracy oraz ponadto napięcie międzyfazowe, lepkość fazy ciągłej, kierunek przepływu i zwilżalność wypełnienia przez ciecz obu faz. Prawdopodobieństwo przyłączenia kropli wynosi [10]:

$$P_R = 1 - \exp(-\mu_{ad}\tau), \text{ gdzie } \tau = \frac{L}{u} \quad (2)$$

gdzie  $L$  to długość złoża,  $u$  prędkość pozorna.

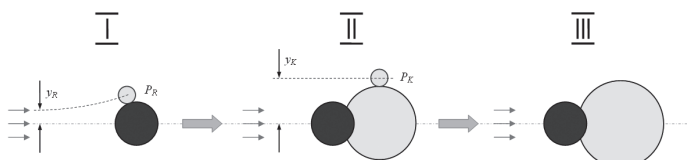
Współczynnik proporcjonalności  $\mu_{ad}$  zdefiniowany jest wyrażeniem:

$$\mu_{ad} = \frac{4(1-\varepsilon)\varepsilon_{ad}d_k u(2d_{f,eff} + d_k)}{\pi\varepsilon(1-S)d_f^2(d_{f,eff} + d_k)} \quad (3)$$

gdzie: 
$$d_{f,eff} = d_f \left(1 + \frac{\varepsilon S}{1-\varepsilon}\right) \quad (4)$$

W powyższych zależnościach  $S$  to *nasycenie* definiowane jako stosunek objętości jaki zajmuje faza rozproszona do całkowitej wolnej objętości wewnątrz złoża, natomiast  $\varepsilon$  to porowatość.

Ciekawy sposób podejścia do modelowania procesu koalescencji na włóknie przedstawił *Speth* i wsp. [11], wykorzystując koncepcję trajektorii granicznej. Kropla, której trajektoria oddalona jest o  $y_R$  od linii łączącej jej geometryczny środek i oś włókna napotyka kolektor ulega depozycji na jego powierzchni z prawdopodobieństwem  $P_R$ . Jednakże krople oddalone o większą odległość,  $y_K$ , nadal mają szansę ulec przyłączeniu i koalescencji do warstwy cieczy formującej się bezpośrednio za włókniem (są z niego „spychane” w wyniku działania sił oporu). W modelu tym warstwa cieczy przyłączona do włókna reprezentowana jest kształtem cylindrycznym. Prawdopodobieństwo koalescencji pomiędzy kroplą i warstwą wynosi  $P_K$  [11].



Rys. 2. Główne mechanizmy procesu według modelu *Spetha* i wsp. [11]: kolor czarny – włókno, kolor szary – krople

Z bilansu sił oporu i adhezji cieczy do włókna [10] określić można czy warstwa cieczy o określonym rozmiarze pozostanie na włóknie czy odłączy się.

### Osadzanie kropeł emulsji na włóknie

Badania nad procesem koalescencji przy przepływie przez wypełnienie porowate dowiodły, że dominującym mechanizmem jest w większości przypadków bezpośrednie zaczepienie [12]. Efektywność tego mechanizmu dla przepływu emulsji wokół cylindrycznego kolektora (włókna filtracyjnego) została określona teoretycznie:

$$\eta = 2A_{cyl} \left(\frac{\bar{d}_k}{d_f}\right)^2 \quad (5)$$

gdzie  $\bar{d}_k$  to średni rozmiar kropeł,  $d_f$  średnica włókna,  $A_{cyl}$  parametr hydrodynamiczny przepływu:

$$A_{cyl} = -\ln(\varepsilon) - \frac{1-\varepsilon^2}{1+\varepsilon^2} \quad (6)$$

Rozważania na temat efektywności koalescencji na pojedynczym włóknie przy założeniu, że dominującym mechanizmem jest bezpośrednie zaczepienie, przedstawili *Sherony* i *Kintner* [13, 14] oraz *Li* [15],

który rozszerzył model wcześniejszych autorów o efekty zderzeń i koalescencji pomiędzy dwiema kroplami [15]:

$$\eta = \frac{\ln Y}{\{3(1-\varepsilon)S/\pi d_f(1-S)(1+\bar{d}_k/d_f) + [16C_o(1-\varepsilon)/\pi d_f \varepsilon]\}L} \quad (7)$$

gdzie  $C_o$  jest ułamkiem objętościowym fazy rozproszonej.

### Ociekanie cieczy fazy rozproszonej

Siłą napędową procesu odłączania się kropeł z włókien mogą być siły grawitacji wynikające z różnicy gęstości obu faz oraz przy większych prędkościach przepływu dodatkowo siły oporu przepływu, jak we wcześniej omówionym modelu [11]. *Sharifi* and *Shaw* [16] w swojej pracy badali zjawisko grawitacyjnego odłączania się kropeł i otrzymali spadek rozmiaru odłączających się kropeł wtórnych wraz ze wzrostem siły napędowej (różnicy gęstości). Obserwowaną zależność tłumaczyli krótszym czasem do utworzenia „szyjki” łączącej kroplę z warstwą cieczy w złożu, w związku z czym przy większej różnicy gęstości obu cieczy lub większej prędkości przepływu szyjka będąca kanałem transportującym ciecz do powstającej kropli szybciej pęka i odłączając się kropla ma mniejszy rozmiar. Z kolei wyższa wartość napięcia międzyfazowego stabilizuje obszar szyjki przeciwdziałając jej pękaniu. Bazując na wynikach eksperymentalnych autorzy zaproponowali korelację określającą maksymalny rozmiar kropeł odłączających się z warstwy koalescencyjnej w postaci [15]:

$$d_{\text{secondary,max}} \approx 0,016 \left(\frac{\sigma}{g\Delta\rho}\right)^{0,5} \quad (8)$$

Wnioskiem z pracy *Sharifego* i *Shawa* był także obserwowany brak wpływu własności powierzchni na rozmiar kropeł po koalescencji. Także odpowiednia struktura i orientacja włókien (w przypadku wypełnienia włóknistego) może mieć istotny wpływ na wielkość odłączających się kropeł.

### Wnioski

Proces koalescencji i rozdzielania dyspersji cieczy – ciecz jest bardzo złożony. Do określenia i zaprojektowania optymalnej struktury wypełnienia koalescencyjnego konieczna jest znajomość zarówno parametrów fizykochemicznych rozdzielanych cieczy, jak i własności powierzchniowych i struktury wypełnienia porowatego. Efektywność procesu rozdzielania zależy również od zapewnienia odpowiednich warunków hydrodynamicznych zarówno wewnątrz warstwy koalescencyjnej, na wylocie z niej oraz prędkości przepływu w strefie rozdzielania (sedymantacji). Określenie efektów pracy złoża koalescencyjnego, a w szczególności wielkości połączonych kropeł, jest więc podstawą do dalszych obliczeń projektowych związanych z wymiarowaniem aparatu.

### LITERATURA

- [1] S.S. *Voyutskii*, K.A. *Akl'yanova*, R. *Panich*, N. *Fodiman*: Dokl. Akad. Nauk SSSR **91**, 1155 (1953).
- [2] R.N. *Hazlett*: Ind. Eng. Chem. Fund. **8** (4), 625 (1969).
- [3] D.G. *Austin*, G.V. *Jeffreys*: J. Chem. Tech. & Biotech. **31**, 475 (1981).
- [4] G.A. *Davies*, G.V. *Jeffreys*: Filtr. & Sep. **6** (4), 349 (1969).
- [5] F.M. *Othman*, M.A. *Fahim*, G.V. *Jeffreys*, C.J. *Mumford*: J. Disp. Sci. Technol. **9** (2), 91 (1988).
- [6] C. *Shin*, G.G. *Chase*: AIChEJ **50** (2), 343 (2004).
- [7] C. *Shin*, G.G. *Chase*, D.H. *Reneker*: AIChEJ **51** (12), 3109 (2005).
- [8] C. *Shin*, G.G. *Chase*: J. Disp. Sci. Technol. **27** (4), 517 (2006).
- [9] T.H. *Wines*, R.L. *Brown*: Chem. Eng. **72**, 12, 95 (1997).
- [10] F. *Rebelein*: Ph. D. Thesis, Tech. Univ. of Munich, Germany (1989).
- [11] H. *Speth*, A. *Pfennig*, M. *Chatterjee*, H. *Franken*: Chem. Ing. Tech. **74**, 266 (2002).
- [12] L.A. *Spielman*, S.L. *Goren*: Ind. Eng. Chem. Fundam. **11**, 66 (1972).
- [13] D.F. *Sherony*, R.C. *Kintner*: Can. J. Chem. Eng. **49**, 314 (1971).
- [14] D.F. *Sherony*, R.C. *Kintner*: Can. J. Chem. Eng. **49**, 321 (1971).
- [15] J. *Li*, Y. *Gu*: Sep. Purif. Technol. **42**, 1 (2005).
- [16] H. *Sharifi*, J.M. *Shaw*: Chem. Eng. Sci. **51**, 21, 4817 (1996).