

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

Wpływ surfaktantu polimerowego PVA 98% na rozpad i koalescencję kropeł

Wstęp

Rozkład wielkości kropeł w mieszalniku jest zależny od dwóch współzawodniczących ze sobą procesów – koalescencji i rozpadu. W polu burzliwym na krople większe od skali *Kolmogorowa* działają rozrywające siły bezwładnościowe. Mechanizm deformacji i rozpadu jest wówczas zależny od naprężeń, których źródłem są fluktuacje ciśnienia dynamicznego. Siłom destabilizującym przeciwdziałają siły stabilizujące związane z napięciem międzyfazowym i lepkością fazy rozproszonej. Rozpad kropeł zachodzi, gdy naprężenia generowane przez rozprężalność w fazie ciągłej przewyższają siły stabilizujące. Proces ten dominuje w początkowym etapie mieszania faz, gdy w układzie są obecne niestabilne duże krople lub po zwiększeniu częstości obrotów mieszadła. Krople rozpadają się głównie w bliskim otoczeniu mieszadła, bo w tej strefie dyssypowana jest największa część doprowadzanej do układu energii. W przypadku koalescencji poza oddziaływaniami kropla – płyn istotne są także oddziaływania kropla – kropla. Podobnie jak rozpad koalescencja zależy od własności fizykochemicznych faz oraz od hydrodynamiki układu. Proces ten jest ponadto czuły na śladowe zanieczyszczenia, które mogą wywołać zmianę zachowania kropeł bez mierzalnej zmiany własności fizykochemicznych obu faz.

Surfaktant rozpuszczony w fazie ciągłej, obniża napięcie międzyfazowe i usztywnia powierzchnie kropeł, przez co wypływ cieczy z filmu znajdującego się między kroplami jest utrudniony i szybkość koalescencji zmniejszona. Dodatek surfaktantu umożliwia otrzymanie większego stopnia rozwinięcia powierzchni międzyfazowej przy niższych nakładach energetycznych. Wyróżnia się środki jonowe, niejonowe, amfoteryczne i polimerowe. W przypadku surfaktantów jonowych obecność podwójnej warstwy elektrycznej dodatkowo stabilizuje krople utrudniając im zbliżyć się na odległość, przy której zaczynają dominować destabilizujące siły *van der Waalsa*. Natomiast w przypadku aktywnych powierzchniowo polimerów takim dodatkowym czynnikiem stabilizującym są oddziaływania steryczne. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki dla rozpadu i koalescencji kropeł z rozpuszczonym w fazie ciągłej alkoholem poliwinylowym (PVA 98%) należącym do aktywnych powierzchniowo polimerów, które silnie adsorbują się na powierzchniach kropeł, a ponadto mogą być stosowane w obecności wysokich stężeń elektrolitów i w wysokich temperaturach [1].

Układ doświadczalny i przebieg eksperymentów

Proces rozpadu i koalescencji badano w układzie dwufazowym ciecz – ciecz w obecności surfaktantu polimerowego PVA o stopniu hydrolizy 98% i masie molowej 13000–23000 g/mol (*Sigma-Aldrich*). Fazę ciągłą stanowiła woda dejonizowana z rozpuszczonym polimerem PVA, który wcześniej był rozpuszczany przez kilka godzin w temperaturze 90°C. Jako fazę rozproszoną użyto toluen (*Fluka*), który stanowił 5% objętości dyspersji. Doświadczenia przeprowadzono w dwóch seriach – pierwsza: dla początkowo dominującej koalescencji i druga: dla rozpadu przeważającego na początku mieszania. W pierwszej serii doświadczeń przed przystąpieniem do rejestracji sekwencji obrazów kropeł, fazy były wstępnie mieszane przez 1 h przy nominalnej częstości obrotów $N_0 = 700$ obr/min. Następnie częstość obrotów redukowano ręcznie do zadanych wartości nominalnych. Sekwencje nagrywano w chwili redukcji obrotów (t_0) oraz po 1 min, 10 min, 1 h, 2 h, 3 h i 4 h od tej redukcji. Pomiary wykonano dla stężeń PVA równych 0,005% wag., 0,002% wag. i 0,001% wag. oraz dla trzech nominalnych częstości obrotów mieszadła: $N = 350, 420$ i 460 obr/min.

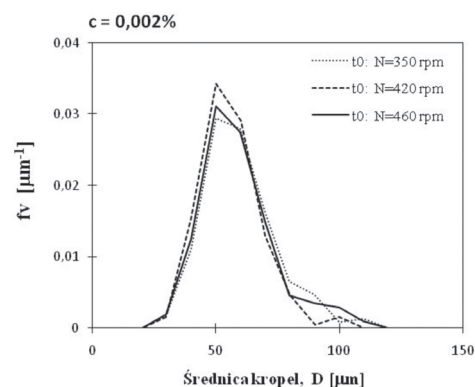
W drugiej serii pomiarów, czyli z dominującym początkowo rozpadem kropeł, doświadczenia prowadzono bez redukcji częstości obrotów mieszadła. Po ustaleniu się temperatury fazy ciągłej szybko dolewano toluen i jednocześnie włączano kamerę. Sekwencje obrazów nagrywa-

no dla czasów (licząc od momentu wiania toluenu): 1 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h i 3 h. Pomiary przeprowadzono dla takich samych stężeń PVA i częstości obrotów mieszadła jak w serii pierwszej.

Eksperymenty wykonywano w zamkniętym i całkowicie wypełnionym cylindrycznym zbiorniku o średnicy $T = 0,15$ m i wysokości $H = T$, który był zaopatrzonej w cztery przegrody o szerokości $T/10$ i w mieszadło *Rushtona* z sześcioma łopatkami prostymi ($D = T/3$). Cylindryczny zbiornik był umieszczony w szklanym zbiorniku o przekroju kwadratu, który służył do termostatowania układu i umożliwiał obserwowanie dyspersji bez zniekształceń wywołanych cylindrycznymi ściankami reaktora. Pomiary prowadzono w stałej temperaturze $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Szczegóły dotyczące układu do akwizycji obrazów kropeł podano w pracy [2].

Dyskusja wyników

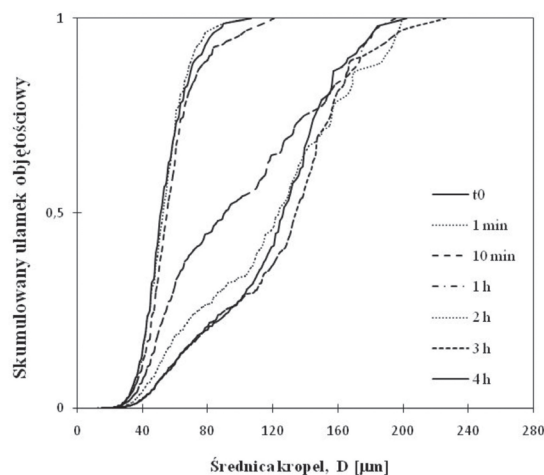
Rys. 1 przedstawia funkcje gęstości rozkładu objętości kropeł dla stężenia PVA równego 0,002% wag. w chwili redukcji obrotów mieszadła z 700 do 350, 420 lub 460 obr/min.



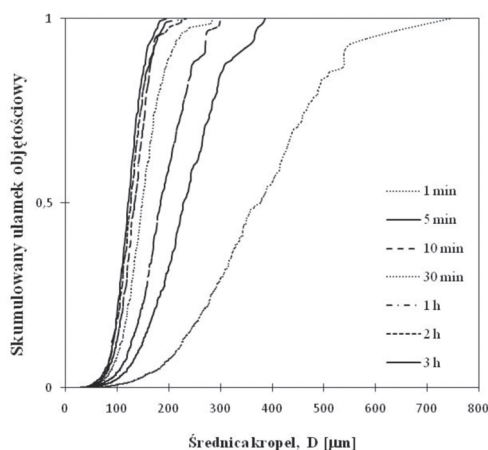
Rys. 1. Funkcje gęstości rozkładu objętości kropeł w chwili t_0 dla $c = 0,002\%$ wag. i $N = 350, 420, 460$ [obr/min] przy początkowo dominującej koalescencji

Dobra zgodność otrzymanych rozkładów oznacza poprawne przygotowanie roztworów i aparatury oraz uzyskanie powtarzalności warunków, przy których badano koalescencję kropeł.

Rozkłady wielkości kropeł dla stężenia PVA równego 0,002% wag. i częstości obrotów $N = 350$ obr/min dla początkowo dominującej koalescencji i początkowo przeważającego rozpadu kropeł przedstawiają odpowiednio rys. 2 i 3.



Rys. 2. Rozkłady skumulowanego ułamka objętościowego dla $c = 0,002\%$ wag. i $N = 350$ [obr/min] przy początkowo dominującej koalescencji



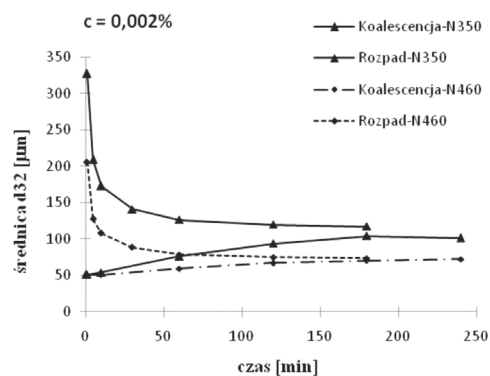
Rys. 3. Rozkłady skumulowanego ułamka objętościowego dla $c = 0,002\%$ wag. i $N = 350$ [obr/min] przy początkowo dominującym rozpadzie

W przypadku dominującej początkowo koalescencji rozkłady po około 1 h od redukcji częstości obrotów są bimodalne, co oznacza, że większe krople łatwiej ulegały koalescencji niż krople mniejsze. Szybszy wzrost dużych kropli może wynikać z tego, że pomimo obecności polimeru, powierzchnie kropli większych przy zastosowanym stężeniu PVA są częściowo ruchliwe, a małe pozostają sztywne. Podobne zachowanie obserwowano dla niskich stężeń innego PVA (PVA *protective colloid* o nieznannej masie molowej i nieznanym stopniu hydrolizy) [2, 3]. Zaobserwowano również przesunięcie górnej części rozkładu po 4 h mieszania (w stosunku do rozkładu po 3 h) w stronę mniejszych kropli. Oznacza to, że przed 4 h w układzie były obecne nietrwale duże krople, które rozpadały się na mniejsze krople potomne pod wpływem rzadkich i gwałtownych zdarzeń burzliwych.

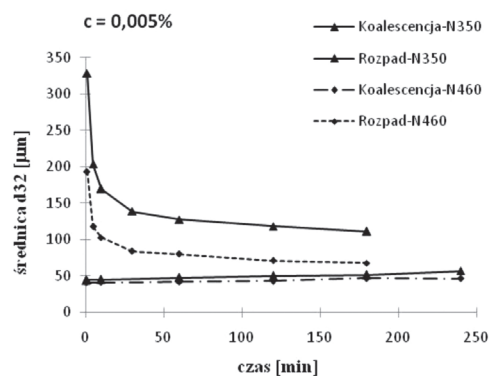
Dla początkowo dominującego rozpadu (Rys. 3) największe zmiany wielkości kropli zachodzą w ciągu pierwszych 30 minut mieszania. Wraz ze zmniejszaniem się wielkości kropli rozpad zachodzi wolniej, gdyż zmniejsza się różnica między siłami rozrywającymi i stabilizującymi, które są proporcjonalne do napięcia międzyfazowego i odwrotnie proporcjonalne do średnicy kropli. Siły stabilizujące maleją ze zmniejszaniem napięcia międzyfazowego, czyli ze wzrostem stężenia surfaktantu. Z drugiej strony, rozważając koalescencję, stabilność kropli zwiększa się ze wzrostem stężenia polimeru, przez co w układzie obserwuje się mniejsze krople toluenu. Powierzchnie kropli dla 0,005% roztworu PVA są lepiej usztywnione przez zaadsorbowane cząsteczki surfaktanta niż w przypadku stosowanych mniejszych stężeń polimeru. Rozpuszczony w fazie ciągłej surfaktant obniża napięcie międzyfazowe i powoduje powstawanie gradientu jego stężenia na powierzchniach kropli. Gradient ten z kolei wywołuje gradient napięcia międzyfazowego, generuje dodatkowe naprężenia styczne i spowalnia koalescencję. Zmiana stężenia PVA z 0,001% wag. do 0,005% wag. przy $N = 350$ obr/min wiąże się ze zmniejszeniem wartości średnicy Sautera dla początkowo dominującej koalescencji: po 4 h mieszania od około 117 do około 57 μm , a dla początkowo dominującego rozpadu: po 3 h mieszania od około 130 do około 111 μm . Dla porównania dla układu bez rozpuszczonego w fazie wodnej surfaktanta wartość średnicy Sautera wyniosła około 236 μm (dla $N = 357$ obr/min) [3]. Ponadto w układach bez surfaktantu ostateczny rozkład wielkości kropli zależy od częstości obrotów mieszadła i nie ma znaczenia, czy uzyskano je po redukcji, czy też układ pracował cały czas przy stałych obrotach.

Przedstawione na rys. 3 rozkłady wielkości kropli po 2 i 3 h mieszania niewiele się od siebie różnią, co oznacza, że została osiągnięta równowaga dynamiczna między zachodzącymi procesami koalescencji i rozpadu kropli. W układzie z fazą rozproszoną o niskiej lepkości (jak w przypadku stosowanego tu toluenu), ale bez środka powierzchniowo czynnego, do takiej równowagi przy $\phi = 0,05$ dochodzi znacznie wcześniej [4].

Na rys. 4 i 5 przedstawiono zmiany wartości średnicy Sautera w czasie mieszania dla dwóch serii doświadczeń – z przeważającą początkowo koalescencją i z dominującym początkowo rozpadem kropli.



Rys. 4. Zmiany średniej średnicy Sautera dla rozpadu i koalescencji dla $c = 0,002\%$ wag. oraz $N = 350$ i 460 [obr/min]



Rys. 5. Zmiany średniej średnicy Sautera dla rozpadu i koalescencji dla $c = 0,005\%$ wag. oraz $N = 350$ i 460 [obr/min]

Rozważono dwa stężenia PVA: 0,002% wag. i 0,005% wag. oraz dwie wartości częstości obrotów mieszadła: 350 i 460 obr/min.

Zwiększenie częstości obrotów mieszadła przyspiesza zbliżanie się pary krzywych do określonej wartości średnicy Sautera, czyli przyspiesza osiągnięcie stanu równowagi między koalescencją a rozpadem kropli. Krzywe obrazujące zmiany średnicy Sautera w czasie dla stężenia PVA równego 0,002% wag. i $N = 460$ obr/min zbiegły się po 3 h mieszania, co świadczy o tym, że został osiągnięty stan równowagi dynamicznej między koalescencją a rozpadem kropli, zarówno dla przypadku, gdy na początku mieszania dominowała koalescencja, jak również, gdy początkowo przeważał rozpad kropli. Natomiast dla 350 obr/min po 3 h mieszania krzywe nie osiągnęły jeszcze zbliżonych wartości średnicy Sautera (początkowo dominująca koalescencja: $d_{32} = 104$ μm ; początkowo dominujący rozpad: $d_{32} = 117$ μm). Aby sprawdzić, po jakim czasie rozkłady wielkości kropli z obu serii eksperymentów pokryją się, należałoby wydłużyć czas mieszania obu faz.

Dla stężenia PVA równego 0,005% wag. (Rys. 5) odpowiednie pary krzywych nie zbiegły się zarówno dla 350 jak i 460 obr/min. Szybkość koalescencji (pierwsza seria pomiarowa) jest bardzo silnie ograniczona przez obecny w układzie PVA, przez co wartości średnic Sautera niewiele się zmieniają dla stosowanych dwóch różnych częstości obrotów mieszadła. Dla początkowo dominującej koalescencji po 4 h mieszania wartość d_{32} wyniosła około 57 μm dla 350 obr/min oraz 46 μm dla 460 obr/min. Natomiast dla początkowo przeważającego rozpadu po 3 h mieszania otrzymano d_{32} równe około 111 μm dla 350 obr/min oraz 68 μm dla 460 obr/min.

LITERATURA

- [1] Th.F. Tadros, A. Vandamme, B. Leveck, K. Booten, C.V. Stevens: Adv. Colloid Interface Sci. **108-109**, 207 (2004).
- [2] W. Podgórska: Chem. Proc. Eng. **29**, 257 (2008).
- [3] A. Bąk, A. Pacholewska, W. Podgórska: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 6, 23 (2009).
- [4] W. Podgórska: Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej. OWPW, Warszawa 2006.

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