

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

Rozpad i koalescencja kropeł w obecności aktywnego powierzchniowo polimeru PVA 88% (85000-124000)

Wstęp

Zaletą aktywnych powierzchniowo polimerów jest możliwość ich stosowania w obecności elektrolitów i w wysokich temperaturach. Ponadto, w przeciwieństwie do surfaktantów o małej masie cząsteczkowej (jonowych i niejonowych), polimery silnie adsorbują się na powierzchniach kropeł, dzięki czemu nie ulegają desorpcji podczas wypływu filmu i zbliżania się kropeł [Tadros *in.*, 2004].

Wzrost stężenia środka powierzchniowo czynnego powoduje obniżenie napięcia międzyfazowego, w wyniku czego siły przeciwdziałające deformacji i rozerwaniu kropeł maleją, co prowadzi do zwiększenia częstości rozpadu kropeł, zmniejszenia rozmiarów kropeł i jednocześnie zwiększenia powierzchni międzyfazowej.

W pracy rozważono wpływ aktywnego powierzchniowo polimeru poli(alkoholu winylowego), PVA o stopniu hydrolizy 87-89% (przyjęte oznaczenie 88%) i masie cząsteczkowej 85000÷124000 na rozpad i koalescencję kropeł w dyspersji ciecz-ciecz mieszanej mechanicznie.

Układ doświadczalny i metodyka

Doświadczenia dla dyspersji toluen-wodny roztwór polimeru PVA (*Sigma Aldrich*) przeprowadzono w całkowicie wypełnionym, cylindrycznym zbiorniku, $D_{zb} = H = 0,15$ m, w temperaturze $25 \pm 0,1$ °C. Zbiornik wyposażony był w mieszadło *Rushtona*, $D = 0,05$ m, oraz cztery przegrody o szerokości $D_{zb}/10$.

Fazę wodną mieszano przy nominalnych częstościach obrotów mieszadła $N = 350$ i 460 obr/min, a toluen (*Fluka*), stanowiący 5% objętości dyspersji, wlewano w okolice mieszadła do fazy ciągłej po osiągnięciu zadanej temperatury. Pomiary rozkładów wielkości kropeł wykonano dla czasów 1, 5, 10 i 30 min oraz 1, 2 i 3 h licząc od momentu wprowadzenia toluenu do fazy wodnej.

Dyspersję filmowano przy użyciu kamery cyfrowej *RETIGA EX* przyłączonej do obiektywu mikroskopu stereoskopowego i podłączonej do komputera. Dodatkowe informacje dotyczące stanowiska doświadczalnego i układu do akwizycji obrazów kropeł przedstawiono w pracy [Podgórska, 2008].

Wpływ PVA 88% (85000-124000) na wielkość otrzymanych kropeł w dyspersji ciecz-ciecz rozważono dla zakresu stężeń polimeru: 0,001÷0,01 % mas. Dodatkowo zmierzono napięcia międzyfazowe przy użyciu tensjometru *DVA1 SINTERFACE*, który wykorzystuje metodę objętości kropeł.

Modelowanie rozpadu kropeł

Doświadczalne rozkłady wielkości kropeł porównano z wynikami przewidzianymi, uzyskanymi dzięki rozwiązaniu równania bilansu populacji. Ze względu na znacznie ograniczoną koalescencję kropeł, bilans populacji rozwiązano jedynie dla samego rozpadu:

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \int_v^{\infty} \beta(v, v') v(v') g(v', t) n(v', t) dv' - g(v, t) n(v, t) \quad (1)$$

gdzie:

- $g(v')$ – częstość rozpadu kropeł o objętości v' , [s^{-1}]
- $n(v, t)$ – gęstość liczbowa kropeł o objętości v w czasie t , [m^{-6}]
- $\beta(v, v')$ – gęstość rozkładu wielkości kropeł potomnych, [m^{-3}]
- $v(v')$ – liczba kropeł potomnych powstałych w wyniku rozpadu kropli matki o objętości v' . W obliczeniach przyjęto rozpad binarny.

Częstość rozpadu kropeł o średnicy d opisano modelem multifrakalnym [Bałdyga i Podgórska, 1998], który uwzględnia intermitencję burzliwości:

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

gdzie:

- L – skala całkowita burzliwości, [m]
- $\langle \varepsilon \rangle$ – średnia lokalna szybkość dyssypacji energii kinetycznej burzliwości, [$m^2 s^{-3}$]
- C_g – stała równa 0,0035
- $f(\alpha)$ – widmo multifrakalne.

W modelu multifrakalnym aktywność wirów jest charakteryzowana przez wykładnik multifrakalny α z zakresu od $\alpha_{\min} = 0,12$ do α_x . Wykładnik α_x charakteryzuje najsłabsze wiry mogące jeszcze spowodować rozpad kropeł o średnicy d . Zależność na α_x została wyznaczona z bilansu naprężeń działających na krople większe od mikroskali *Kolmogorowa* ($\lambda_K < d < L$). W stanie równowagi bilans naprężeń rozrywających i stabilizujących działających na krople o niskiej lepkości można zapisać jako:

$$p(d, \alpha) = C \frac{\sigma}{d} \quad (3)$$

gdzie:

- $p(d, \alpha)$ – naprężenia rozrywające wynikające z fluktuacji ciśnienia dynamicznego, które przeciwdziałają naprężeniom stabilizującym (proporcjonalnym do napięcia międzyfazowego σ), dążącym do zachowania kształtu i rozmiaru kropeł.

Z rozwiązania bilansu naprężeń (3) otrzymuje się:

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

gdzie: $C_x = 0,23$.

Funkcję $\beta(v, v')$ opisano modelem U-kształtnym, zaproponowanym przez *Tsourisa i Tavlaridesa* [1994]. Model ten przewiduje mini-malne prawdopodobieństwo rozpadu kropli matki na dwie identyczne krople potomne i maksymalne prawdopodobieństwo rozpadu na kroplę o najmniejszej objętości v_{\min} i drugą o objętości $v' - v_{\min}$.

Wyniki i dyskusja

Ze względu na zbyt krótki, technicznie ograniczony czas pomiarowy napięcia statyczne wyznaczono metodą ekstrapolacji zmierzonych napięć dynamicznych do czasu dążącego do nieskończoności.

W tab. 1 przedstawiono otrzymane wartości napięć statycznych dla badanych układów dwufazowych zawierających rozpuszczony PVA, jak również powierzchnie międzyfazowe po 3 h mieszania dyspersji przy 350 lub 460 obr/min, które obliczono z zależności:

$$a_v = \frac{6\phi}{d_{32}} \quad (5)$$

gdzie:

- ϕ – ułamek objętościowy fazy rozproszonej ($\phi = 5\%$)
- d_{32} – średnica *Sautera* wyznaczona po 3h mieszania faz.

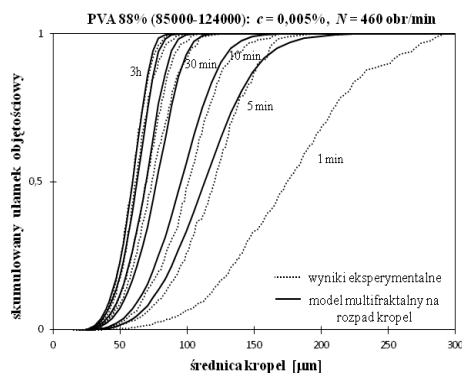
Tab. 1. Statyczne napięcie międzyfazowe i powierzchnia międzyfazowa po 3 h mieszania dyspersji

Stężenie c_{PVA} [% mas.]	Statyczne napięcie międzyfazowe σ [N/m]	Powierzchnia międzyfazowa a_v [m ² /m ³]	
		350 [obr/min]	460 [obr/min]
0,001	0,0259	2913	4615
0,002	0,0243	2941	4839
0,005	0,0205	3226	5357
0,01	0,0163	3571	-

Dla większych stężeń PVA otrzymano mniejsze napięcia międzyfazowe i większe powierzchnie międzyfazowe, które wynikają z szybszego rozpadu kropeł w mieszanej dyspersji.

Liczba *Webera* jest powiązana ze średnicą *Sautera* zależnością: $d_{32}/D \sim We^a$, w której wartość wykładnika a dostarcza informacji na temat zachodzących procesów rozpadu i koalescencji. Ze względu na to, że dla badanego zakresu stężeń PVA obliczone wartości wykładnika przy liczbie *Webera* były mniejsze od wartości -0,6, potwierdzono założenie o silnie ograniczonej koalescencji.

Na rys. 1 przedstawiono porównanie doświadczalnych rozkładów wielkości kropeł z rozkładami przewidzianymi dla stężenia PVA równego 0,005% mas. i częstości obrotów $N = 460$ obr/min.

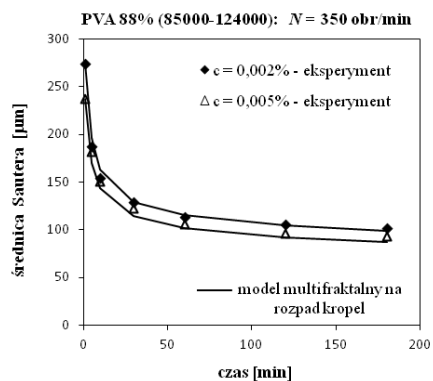


Rys. 1. Zmiana rozkładu wielkości kropeł w czasie mieszania dyspersji toluen-wodny roztwór PVA

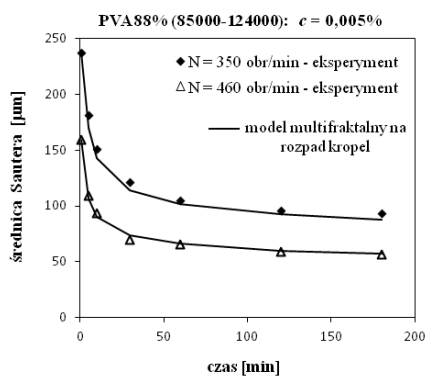
Największe zmiany wielkości kropeł zachodziły w ciągu pierwszych 30 minutach mieszania dyspersji. Następnie szybkość rozpadu malała, gdyż wraz ze zmniejszaniem się wielkości kropeł zmniejszała się różnica między siłami rozrywającymi a stabilizującymi, wynikającymi z działania napięcia międzyfazowego. Zastosowany model multifrakalny dla rozpadu kropeł poprawnie przewidział zmiany wielkości kropeł dla krótkich czasów mieszania dyspersji, gdy ujawnia się wpływ najbardziej prawdopodobnych zdarzeń burzliwych, charakteryzowanych przez wykładnik multifrakalny $\alpha \approx 1$. Dobrą zgodność uzyskano również dla długich czasów mieszania faz, gdy krople były rozbijane przez najbardziej gwałtowne, ale i najrzadziej występujące zdarzenia burzliwe, charakteryzowane przez wykładnik multifrakalny $\alpha < 1$.

Na rys. 2 przedstawiono wpływ stężenia PVA na zmiany średnicy *Sautera* dla dyspersji mieszanych przy $N = 350$ obr/min. Dla większego stężenia PVA równego 0,005% mas. otrzymano mniejsze krople ze względu na szybszy rozpad, który wynika z niższego napięcia międzyfazowego i sił przeciwdziałających deformacji i rozpadowi kropeł. Zwiększenie stężenia polimeru z 0,002% do 0,005% mas. spowodowało zwiększenie powierzchni międzyfazowej, która po 3h mieszania faz wzrosła z 2941 do 3226 m²/m³.

Na rys. 3 pokazano wpływ częstości obrotów mieszadła na zmianę wielkości kropeł dla $c = 0,005\%$ mas. Zwiększenie częstości obrotów mieszadła spowodowało zwiększenie szybkości dyssipacji energii kinetycznej burzliwości i naprężeń rozrywających $p(d, \alpha)$ działających na krople, których źródłem są fluktuacje ciśnienia dynamicznego.

Rys. 2. Wpływ stężenia PVA 88% (85000-124000) na zmianę średnicy *Sautera* dla $N = 350$ obr/min

W wyniku zwiększenia częstości obrotów mieszadła z 350 do 460 obr/min szybkość rozpadu kropeł wzrosła prowadząc do zmniejszenia wielkości kropeł i zwiększenia powierzchni międzyfazowej z 3226 do 5357 m²/m³.

Rys. 3. Wpływ częstości obrotów mieszadła na zmianę średnicy *Sautera* dla $c = 0,005\%$ mas.

Wnioski

Polimer PVA 88 % (85000-124000) w znacznym stopniu utrudnił koalescencję kropeł, dzięki czemu rozkłady wielkości kropeł zostały poprawnie przewidziane przez bilans populacji rozwiązany jedynie dla samego rozpadu opisanego modelem multifrakalnym.

Założenie o silnie ograniczonej koalescencji potwierdzono wyznaczając wartości wykładnika a przy liczbie *Webera* dla badanego zakresu stężeń polimeru ($a < -0,6$).

Zwiększenie częstości obrotów mieszadła i stężenia PVA spowodowało redukcję wielkości kropeł oraz rozwinięcie powierzchni międzyfazowej, co wynikało ze zwiększenia burzliwości i naprężeń rozrywających, jak również z obniżenia sił stabilizujących proporcjonalnych do napięcia międzyfazowego (które malało wraz ze wzrostem stężenia polimeru).

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
- Podgórska W., 2008. Drop coalescence in a turbulent flow. Factors affecting film drainage. *Chem. Proc. Eng.*, **29**, 257-269
- Tadros Th.F., Vandamme A., Leveck B., Booten K., Stevens C.V., 2004. Stabilization of emulsions using polymeric surfactants based on inulin. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **108-109**, 207-226. DOI: 10.1016/j.cis.2003.10.024
- Tsouris C., Tavlarides L.L., 1994. Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions. *AIChE J.*, **40**, 395-406. DOI: 10.1002/aic.690400303