

Magdalena JASIŃSKA, Jerzy BAŁDYGA, Mateusz MAŃKOWSKI

e-mail: magdalena.jasinska@pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Model reologiczny dla gęstych emulsji

Wstęp

Emulsje stosowane są w operacjach i procesach przemysłowych do formulacji wielu użytecznych produktów, jak np. produkty spożywcze, kosmetyki, środki higieny osobistej, środki gaśnicze, produkty przemysłu rolnego, farby i tusze. Wytwarzanie i stosowanie emulsji wymaga często przewidywania i kontroli struktury przepływu emulsji i manipulacji jej lepkością, przez dodatek surfaktantu i zmianę rozkładu rozmiarów kropel.

Opis modelu podstawowego

W niniejszej pracy wykorzystano metodę uwzględnienia wpływu rozkładu rozmiarów kropel na właściwości reologiczne gęstych emulsji oleju zdyspergowanego w wodzie jako fazy ciągłej. Metoda polega na rozszerzeniu modelu reologii emulsji Pala [2003] dotyczącego stężonych, mono-dyspersyjnych emulsji na układy emulsji polidispersyjnych. Model rozszerzony opisuje wpływ ułamka objętości fazy rozproszonej, rozkładu rozmiarów kropel, napięcia międzyfazowego i szybkości deformacji na lepkość względną emulsji [Bałdyga i in., 2016]

$$\eta_r \left[\frac{M - P + 32\eta_r}{M - P + 32} \right]^{N-1,25} \left[\frac{M + P - 32}{M + P - 32\eta_r} \right]^{N+1,25} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2,5\phi_m} \quad (1)$$

$$M = \sqrt{\frac{64}{N_{Ca}^2} + 1225K^2 + 1232 \frac{K}{N_{Ca}}} \quad (2)$$

$$P = \frac{8}{N_{Ca}} - 3K \quad (3)$$

$$N = \frac{\frac{22}{N_{Ca}} + 43,75K}{\sqrt{\frac{64}{N_{Ca}^2} + 1225K^2 + 1232 \frac{K}{N_{Ca}}}} \quad (4)$$

$N_{Ca,i} = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R_i}{\sigma}$ – liczba kapilarna, $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_c}$ – lepkość względna,

$K = \eta_d / \eta_c$, gdzie: η – lepkość emulsji, η_d – lepkość fazy rozproszonej, η_c – lepkość fazy ciągłej, ϕ i ϕ_m w zależności (1) oznaczają ułamek objętości fazy rozproszonej oraz ułamek objętości fazy rozproszonej odpowiadający maksymalnemu upakowaniu kropel. Promień zastępczy, R_z , widoczny w definicji liczby kapilarnej, oblicza się wg zależności

$$I(R_z) = \int_0^{\infty} f_v(R_i) I(R_i) dR_i \quad (5)$$

gdzie: I to zależny od rozkładu rozmiarów kropel współczynnik proporcjonalności opisujący wpływ fazy rozproszonej na lepkość emulsji, przy czym $f_v(R_i)$ oznacza gęstość rozkładu objętości fazy rozproszonej charakteryzowanej przez promień kropel R_i

$$I(R_i) = \frac{\frac{4(2+5K)}{N_{Ca,i}} + (K-1)(16+19K)}{40(1+K) + (2K+3)(16+19K)} \quad (6)$$

gdzie:

$$N_{Ca,i} = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R_i}{\sigma}$$

Model ma charakter uniwersalny i może być stosowany łącznie z równaniem bilansu populacji i CFD. W niniejszej pracy model ten został rozszerzony poprzez wprowadzenie opisu efektu obecności

zaadsorbowanej na powierzchni kropel warstewki polimeru lub surfaktantu na reologię emulsji, korzystając z metodologii opisanych między innymi w pracy Howe'a i in. [1997] przez uwzględnienie efektu grubości zaadsorbowanej warstewki.

Formulacja emulsji w mieszalniku typu rotor-stator. Mieszalniki te cechuje właściwość wytwarzania wysokich naprężeń hydrodynamicznych w ściśle określonych obszarach mieszalnika.

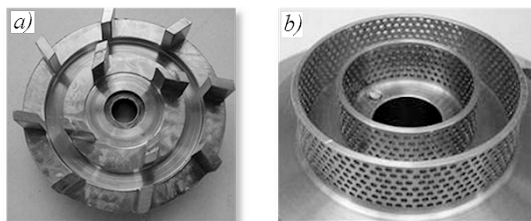
Efektywność energetyczna urządzeń typu rotor-stator jest w związku z tym relatywnie wysoka w porównaniu z efektywnością energetyczną mieszalników zbiornikowych z mieszadłem. Stosowanie tych mieszalników umożliwia wytwarzanie produktów o wysokiej jakości i z tego powodu stosowane są one w wielu technologiach w przemyśle: chemicznym, farmaceutycznym, biotechnologicznym, kosmetycznym, spożywczym i ochrony zdrowia w celu prowadzenia procesów homogenizacji, dyspergowania, emulsyfikacji, mielenia, rozpuszczania, dezintegracji komórek, koagulacji oraz prowadzenia reakcji chemicznych w sposób selektywny.

Przykład zastosowania modelu

Poniżej przedstawiono przykład formulacji gęstej emulsji w przepływowym mieszalniku typu rotor-stator *Silverson 150/250 MS* (Rys. 1) przez modyfikację jej właściwości reologicznych.

W celu symulacji rozpadu kropel zastosowano bilans populacji z kinetyką rozpadu kropel wyprowadzoną z wykorzystaniem multifraktalnego modelu turbulencji intermitentnej [Bałdyga i Podgórska, 1988].

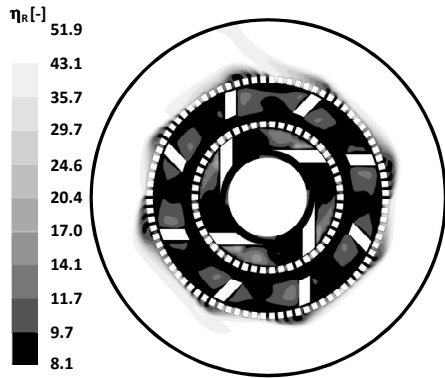
Bilans populacji rozwiązywano stosując metodę QMOM (*Quadrature Method of Moments*) [McGraw, 1997]. Model stosowano wcześniej do symulacji dyspersji kropel w mieszalniku typu rotor-stator dla rozcieńczonych [Jasińska i in., 2014] i gęstych emulsji [Bałdyga i in., 2016]. Niniejsze symulacje wykonano dla następujących danych: $\eta_c = 0,91$ mPa, $\eta_d = 9,4$ mPas, $\sigma = 10,6$ mN/m, $\rho_c = 997,05$ kg/m³, $\rho_d = 937$ kg/m³, $\phi = 0,75$; $\phi_m = 0,8$.



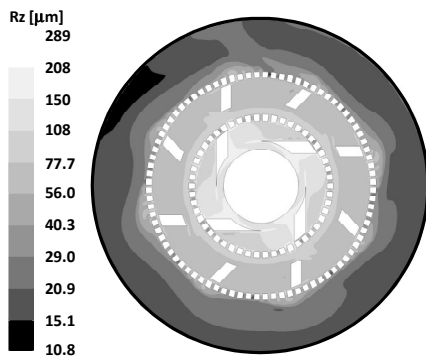
Rys. 1. *Silverson 150/250 MS* mixer: a) rotor b) stator

Wyniki symulacji pokazano na rys. 2 - 4. Rozkład lepkości względnej w mieszalniku przedstawiono na rys. 2. Na nieliniowym charakterze płynu wskazuje zmienność lepkości względnej od 8,1 do 51,9 w zależności od szybkości ścinania, która najwyższe wartości przybiera wokół łopatek statora. Rys. 3 pokazuje rozkład promienia zastępczego w mieszalniku. Można zaobserwować obszary (głównie przed ekranami statora), w których kropki rozpadają się. Poza ekranem zewnętrznym widać strumienie generowane przez obracające się łopatki, w których również widoczny jest rozpad.

Na rys. 4 pokazano krzywe płynięcia gęstych emulsji po formulacji przy stałej szybkości dopływu emulsji surowej Q oraz różnych częstościach obrotów rotora N . Widać, że ze wzrostem częstości obrotów rotora podczas formulacji rośnie lepkość względna w dużym przedziale szybkości ścinania. Obserwuje się efekt rozrzedzenia ścinaniem. Wielkości graniczne dla szybkości ścinania bliższych zeru i bardzo wysokich przestają zależeć od częstości obrotów rotora stosowanych podczas formulacji.

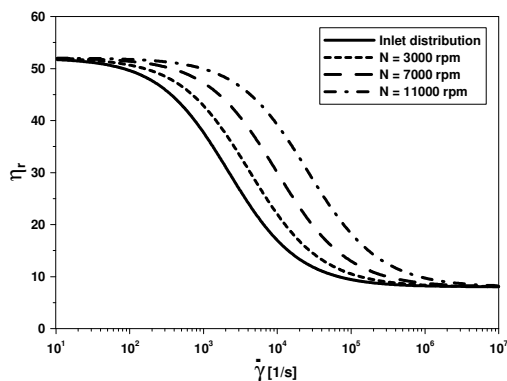


Rys. 2 Rozkład lepkości względnej w mieszalniku, $Q = 600 \text{ kg/h}$, $N = 300 \text{ rpm}$



Rys. 3 Rozkład promienia zastępczego w mieszalniku, $Q = 600 \text{ kg/h}$, $N = 300 \text{ rpm}$

Porównanie wyników symulacji przy użyciu modelu przedstawionego przez Bałdygę i in. [2016] i opisanego w niniejszej pracy z wynikami eksperymentu można znaleźć w artykule [Vipin i in., 2017].

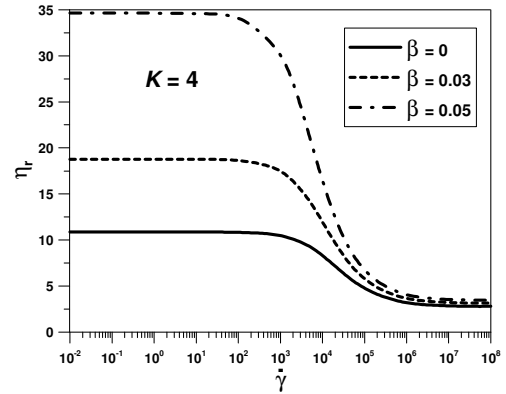


Rys. 4 Krzywe płynięcia dla różnych parametrów formułacji w mieszalniku Silverson 150/250 MS dla $Q=600 \text{ kg/h}$ podczas formułacji oraz różnych wartości częstotliwości obrotów rotora, N .

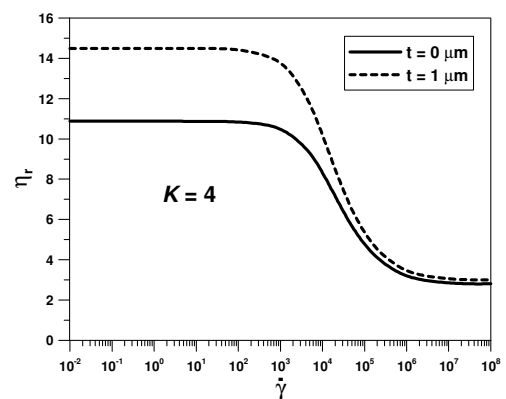
Efekty modyfikacji modelu podstawowego

Wiele gęstych emulsji o znaczeniu praktycznym jest stabilizowana przez oddziaływania steryczne, wynikające z adsorbowania na powierzchni kropli tworzących emulsję warstwek polimeru i/lub surfaktantu [Howe and Clarke, 1997]. Wpływ obecności warstewki o grubości t można opisać wg tych autorów zależnością korygującą ułamek objętości ϕ i zamianę ϕ na ϕ_e w równ. (1)

$$\phi_e = \phi \frac{(t+R)^2}{R^2} = \phi \frac{R^2(\beta+1)^2}{R^2} = \phi(\beta+1)^2 \quad (7)$$



Rys. 5 Krzywe płynięcia dla różnych wartości parametru β , $K = 4$; rozkład rozmiarów kropli ma kształt litery U, $R_c=20 \mu\text{m}$ (Pozostałe parametry podano w danych symulacji)



Rys. 6. Wpływ obecności warstewki polimeru na lepkość emulsji, rozkład rozmiarów kropli ma kształt litery U, $R_c = 20 \mu\text{m}$, $K = 4$, (Pozostałe parametry podano w danych symulacji)

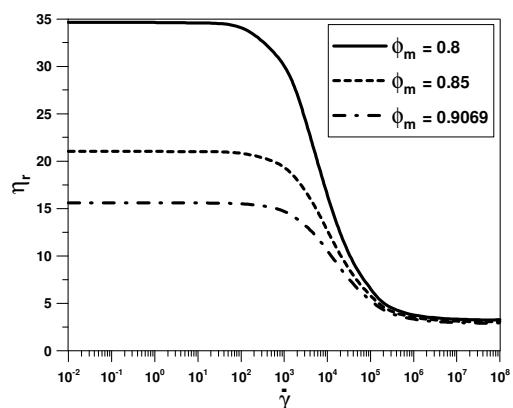
przy czym $t = \beta R$, zaś ϕ_e to efektywny ułamek objętości fazy rozproszonej. Na rys. 5 widać silny wpływ współczynnika β na lepkość przy małych szybkościach ścinania oraz pomijalny wpływ β na lepkość obserwowaną przy dużych szybkościach ścinania (pozostałe parametry podano poprzednio w danych symulacji).

Jeśli grubość warstewki t jest stała i niezależna od średnicy kropli, wtedy

$$\phi_e = \phi \int_0^\infty f_v(R_i) \left(\frac{R_i+t}{R_i} \right)^2 dR_i \quad (8)$$

W tym przypadku efekt warstewki jest podobny, jak przy $t = \beta R$, co pokazano na rys. 6. Prowadzi to do wniosku, że efekty obecności zaadsorbowanej warstewki widoczne są głównie dla średnich i niskich szybkości ścinania.

Kolejny problem stanowi maksymalne upakowanie kropli. Dla mono-dyspersyjnych, kulistych kropli dla upakowania sześciennego $\phi_m = 0,52$; dla upakowania przypadkowego $\phi_m = 0,62$; zaś dla upakowania heksagonalnego $\phi_m = 0,74$. W przypadku układu polidyspersyjnego i kropli kulistych ułamek ϕ_m dla maksymalnego upakowania sięga wartości $\phi_m = 0,8 \div 0,85$. Wynika to z faktu, że dla układów polidyspersyjnych małe krople wypełniają przestrzeń pomiędzy kroplami dużymi. W przedstawionych wyżej symulacjach stosowano $\phi_m = 0,8$. Dodatkowy efekt związany z maksymalnym upakowaniem wynika z deformacji kropli. Jeśli krople ulegną silnej deformacji aż do kształtu cylindrycznego, to wtedy $\phi_m = \pi/\sqrt{12}$. Aby sprawdzić, jak silny jest wpływ tego parametru przeprowadzono symulacje dla kilku wartości ϕ_m , a wyniki przedstawiono na rys. 7. Jak widać wzrost ϕ_m obniża lepkość dla niskich szybkości ścinania. Jest to efekt nieco podobny do efektu zaadsorbowanej warstewki, obu przypadkach chodzi bowiem w o różnicę $\phi - \phi_m$ lub $\phi_e - \phi_m$.



Rys. 7. Wpływ ułamka objętości dla maksymalnego upakowania ϕ_m na lepkość emulsji, rozkład rozmiarów kropeł ma kształt litery U, $R_c = 20 \mu\text{m}$, $K = 4$ (Pozostałe parametry podano w danych symulacji)

Aby sprawdzić, jak deformacja kropeł wpływa na właściwości reologiczne emulsji w warunkach pomiaru lepkości, wykorzystane zostaną wyrażenia opisujące stopień deformacji kropeł w zależności od szybkości ścinania oraz wyrażenia szacujące ϕ_m w zależności od stopnia deformacji kropeł. W tym celu można wykorzystać wyrażenia zaproponowane przez Taylora [Clift i in., 1978]. Dla umiarkowanych wartości liczby kapilarnej N_{Ca} oraz prostego przepływu Couette'a można skorzystać z zależności (9)

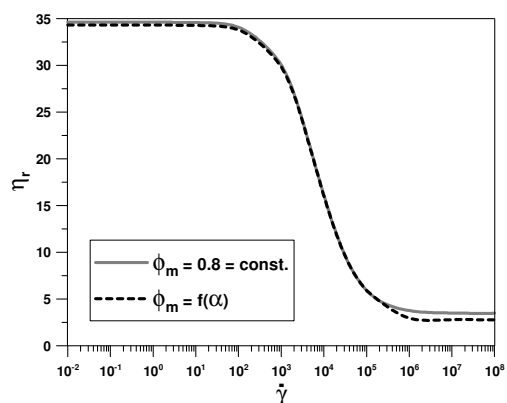
$$\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} = \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1) \sqrt{(19K)^2 + \frac{20}{N_{Ca}^2}}} \quad (9)$$

przy czym kropla kulista deformuje się do elipsoidy o osiach proporcjonalnych do $\alpha^{1/2} : 1 : \alpha^{1/2}$. Dla małych wartości liczby kapilarnej zależność (9) redukuje się do opisu wydłużonej bądź spłaszczonej elipsoidy obrotowej

$$\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} = \frac{19K + 16}{16(K + 1)} N_{Ca} \quad (10)$$

Wykorzystując zależności na maksymalne upakowanie dla elipsoid obrotowych od współczynnika proporcji α podane w pracy [Donev i in., 2004] można wyznaczyć kolejno: współczynnik proporcji α dla danego stosunku lepkości K i liczby kapilarnej N_{Ca} , po czym dysponując α można wyznaczyć ϕ_m . Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 8.

Rys. 8 pokazuje, że dla niskich szybkości ścinania efekt zmienności ϕ_m jest pomijalnie mały. Przy silniejszej deformacji kropeł wpływ ten staje się widoczny, ale jest niewielki, podobny do efektu obserwowanego na rys. 5 - 7.



Rys. 8. Wpływ szybkości deformacji na lepkość emulsji dla przypadku, gdy wartość maksymalnego upakowania ϕ_m zależy od szybkości deformacji, rozkład rozmiarów kropeł ma kształt litery U, $R_c = 20 \mu\text{m}$, $K = 4$, (Pozostałe parametry podano w danych symulacji)

Podsumowanie i wnioski

Przedstawiono model reologii gęstych emulsji, który uwzględnia efekt polidispersyjności kropeł. Wykazano, że proponowany model może być zastosowany do opisu przepływu gęstych emulsji oraz dyspersji kropeł tę gęstą emulsję tworzących. Model jest zdolny do współpracy z CFD i bilansem populacji, co oznacza, że umożliwi jednocześnie śledzenie procesu rozpadu kropeł i zmian właściwości reologicznych. Przykładem takiej procedury jest przedstawiona w niniejszej pracy formułacja emulsji w mieszalniku typu rotor-stator.

Przedstawiono wyniki modyfikacji modelu podstawowego przez uwzględnienie obecności warstwy polimeru bądź surfaktantu na powierzchni kropeł oraz wpływu ułamka objętości fazy rozproszonej odpowiadającego maksymalnemu upakowaniu kropeł.

W obecności zaadsorbowanej warstwy symulacje wykazały, że efekt ten jest bardzo silny dla małych wartości szybkości ścinania, a staje się nieznaczny dla wysokich wartości szybkości ścinania.

W przypadku maksymalnego upakowania stwierdzono, że:

- ułamek objętości fazy rozproszonej odpowiadający maksymalnemu upakowaniu w przypadku emulsji polidispersyjnych jest znacznie większy aniżeli dla modeli monodispersyjnych, zaś deformacja kropeł jeszcze powiększa wartość tego ułamka,
- wpływ maksymalnego upakowania jest znaczący dla niewielkich szybkości ścinania. Jeśli jednak ułamek fazy rozproszonej wyrazi się z uwzględnieniem wpływu deformacji kropeł na jego wartość, to okazuje się, że wpływ ten jest pomijalnie mały dla małych szybkości ścinania, ze względu na niewielką deformację kropeł. Wpływ ten widoczny, ale niewielki dla dużych szybkości ścinania. Oznacza to, że w przypadku emulsji gęstych i małych szybkości ścinania stosowanie stałej wartości ułamka fazy rozproszonej, odpowiadającej maksymalnemu upakowaniu, może prowadzić do błędnych wyników. Dalsze badania tego efektu są zatem niezbędne.

LITERATURA

- Bałdyga J., Podgórska W., (1988). Drop break-up in intermittent turbulence. Maximum stable and transient sizes of drops. *Can. J. Chem. Eng.*, 76, 456-470. DOI: 10.1002/cjce.5450760316
- Bałdyga J., Jasińska M., Kowalski A.J., (2016). Effect of rheology of dense emulsions on the flow structure in agitated systems. *Chem. Eng. Res. Des.*, 108, 3-12. DOI: 10.1515/cpe-2017-0007
- Clift R., Grace J.R., Weber, M.E., (1978). *Bubbles, drops and particles*. Academic Press, New York
- Donev A., Stillinger F.M., Chaikin P.M., Torquato S., (2004). Unusually dense crystal packings of ellipsoids. *Physical Review Letters*. 92(25), 1-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.255506
- Howe A.M., Clarke A., (1997). Viscosity of emulsions of polydisperse droplets with a thick adsorbed layer. *Langmuir*. 13, 2617-2626. DOI: 10.1021/la960871f
- Jasińska M., Bałdyga J., Hall S., Pacek A.W., (2014). Dispersion of oil droplets in rotor-stator mixers: Experimental investigations and modeling. *Chem. Eng. Proc.*, 84, 45-53, DOI: 10.1016/j.cep.2014.02.008
- McGraw R., (1997). Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Sci. Technol.*, 27, 255-265. DOI: 10.1080/02786829708965471
- Pal R., (2003). Viscous behavior of concentrated emulsions of two immiscible Newtonian fluids with interfacial tension, *J. Coll. Interface Sci.*, 263, 296-305. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00125-5
- Vipin M., Prosser R., Kowalski A., (2017). CFD-PBM simulation of dense emulsion flows in a high-shear rotor-stator mixer, *Chem. Eng. Res. Des.*, 125, 494-510. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.08.002

Praca została wykonana w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki zgodnie z UMO-2017/27/B/ST8/01323.