

Marcin GRABIAS, Wioletta PODGÓRSKA

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

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

Modelowanie wpływu filmu towarzyszącego koalescencji w układzie ciecz-ciecz - wpływ mieszania i surfaktantów jonowych

Wstęp

Dostępne w literaturze przedmiotu modele wpływu filmu w mieszaniu z surfaktantem pozwalają przewidywać zmiany profilu powierzchni oddziaływujących na siebie kroplel, a tym samym zmiany grubości filmu w czasie i wzdłuż współrzędnej promieniowej. Wpływ filmu rozważany jest jednak zwykle w oderwaniu od sytuacji w układzie makroskopowym. Wykorzystanie tych modeli do przewidywania rozkładu wielkości kroplel w mieszalniku wymaga uwzględnienia wpływu przepływu zewnętrznego. Ponadto, w sytuacji, gdy w układzie obecny jest surfaktant jonowy, oprócz naprężeń generowanych w wyniku gradientu napięcia międzyfazowego należy uwzględnić dodatkową siłę odpychającą.

W niniejszej pracy uwzględniono jedynie efekt odpychania w wyniku nagromadzenia na powierzchni kroplel ładunku pochodzącego od zaadsorbowanych jonów surfaktantu, przy założonym początkowym rozkładzie nadmiaru powierzchniowego. Na tym etapie nie wzięto natomiast pod uwagę wpływu obecności podwójnej warstwy elektrycznej.

Poprzednia postać równań

Wynikające z teorii smarowania równania na zmiany grubości filmu i nadmiaru powierzchniowego w czasie, przekształcone do postaci bezwymiarowej, przyjmują następującą postać:

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

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

przy czym, oryginalnie [1, 2]:

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

$$\nu_{ri} = \frac{R}{4\lambda} \left(2 \frac{\partial \gamma}{\partial r} - h \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad (4)$$

$$Pe_s = \frac{h_0(\gamma_0 - \gamma_m)}{\mu D_s} \quad (5)$$

Zmienne w równaniach: h – grubość filmu, Γ – nadmiar powierzchniowy (stężenie powierzchniowe surfaktantu), r – współrzędna promieniowa, t – czas, p – ciśnienie w filmie ν_{ri} – składowa promieniowa prędkości powierzchni międzyfazowej. Wszystkie zmienne są bezwymiarowe. Stałe w równaniach: ε – stosunek początkowej grubości filmu do jego promienia, R – stosunek promienia kroplel do promienia filmu, Pe_s – powierzchniowa liczba *Pecleta*, λ – stosunek lepkości kinematycznej faz (rozproszonej – kroplel do ciągłej – filmu), B – bezwymiarowa stała *Hamakera*, m – parametr związany z oddziaływaniami *van der Waalsa*, γ_m^* – napięcie międzyfazowe odpowiadające powierzchni nasyconej cząsteczkami surfaktantu.

Równania zakładają wpływ filmu spomiędzy dwóch identycznych kroplel, jednak można je stosować do opisu układu kroplel o różnej wielkości, przez wprowadzenie promienia równoważnego.

Warunki początkowe dla równań to jednorodny rozkład nadmiaru powierzchniowego i kulisty profil kroplel, natomiast brzegowe zakładają symetrię na środku obszaru i kontynuację profilów na brzegu.

Wprowadzone modyfikacje

Uwzględnienie ciśnienia hydrodynamicznego

Ciśnienie hydrodynamiczne płynu oddziaływującego na element powierzchni międzyfazowej proporcjonalne jest do kwadratu różnicy

prędkości pomiędzy środkami kroplel v , gęstości płynu ρ oraz zależne od kąta nachylenia powierzchni do płaszczyzny przecinającej środek filmu, równoległej do kierunku jego wypływu α (im większy kąt nachylenia, tym mniejsze ciśnienie hydrodynamiczne, dla brzegu kroplel dążące do zera):

$$p_{hd} = \frac{\rho v^2}{2} \sin \alpha \quad (6)$$

Uwzględnienie oddziaływania grup jonowych

Zgodnie z prawem *Coulomba*, siła z jaką ładunek punktowy i oddziałuje na ładunek punktowy j jest określona za pomocą wzoru:

$$F_{es,j} = A \frac{q_i q_j b}{c^2} \quad (7)$$

gdzie: A – wartość stała (zależna od przenikalności elektrycznych próżni ε_0 i ośrodka ε_r), q – ładunek, c – odległość pomiędzy ładunkami.

W rozpatrywanym przypadku ładunków jest wiele, oprócz tego istotna jest określona składowa tej siły, działająca na różniczkowy element powierzchni odpowiadający rzutowi powierzchni kroplel na powierzchnię prostopadłą do osi symetrii układu (stąd mnożnik b/c).

Ładunki znajdujące się na różniczkowych wycinkach powierzchni o kształcie pierścienia można wyrazić wzorem:

$$q_i = S_i \Gamma_i e N_A w \quad w = 1, \quad S_i = \pi(r_i^2 - r_{i-1}^2) \quad (8)$$

gdzie S_i – powierzchnia, na której znajduje się ładunek, Γ_i – stężenie powierzchniowe jonów (surfaktantu), e – ładunek elementarny, N_A – liczba *Avogadra*, w – wartościowość jonu.

Ciśnienie wywołwane przez siłę elektrostatyczną równe jest sumie sił działających na element powierzchni, pochodzących od wszystkich innych elementów, podzielonej przez wartość powierzchni tego elementu:

$$p_{es,i} = \frac{1}{S_i} \sum_{j=0}^N F_{es,j} \quad (9)$$

Po wstawieniu wyrażenia (7) do (9) otrzymujemy:

$$p_{es,i} = ESC \Gamma_i \sum_{j=0}^N \frac{\Gamma_j (r_j^2 - r_{j-1}^2) b_{i,j}}{c_{i,j}^3} \quad (10)$$

gdzie $c_{i,j}$ to odległość pomiędzy ładunkami, a *ESC* – stała uwzględniająca wszystkie występujące wcześniej wartości stałe:

$$ESC = \frac{(e N_A W)^2}{4 \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (11)$$

$ESC = 3,286 \cdot 10^{18} [\text{Nm}^2/\text{Mol}^2]$. Przy tak dużej wartości stałej, już przy niewielkich stężeniach powierzchniowych surfaktantu siła elektrostatyczna jest znaczna, a wpływ filmu utrudniony, co zaobserwowano również podczas doświadczeń.

Po wstawieniu składowych ciśnienia hydrodynamicznego i elektrostatycznego, ciśnienie w filmie wyrażone jest wzorem:

$$p = \frac{2}{R} \frac{\varepsilon \gamma_m^*}{S^*} - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2 \gamma_m^*}{S^*} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right] + \left(\Phi_\infty + \frac{B}{h^m} \right) + p_{hd} - p_{es} \quad (12)$$

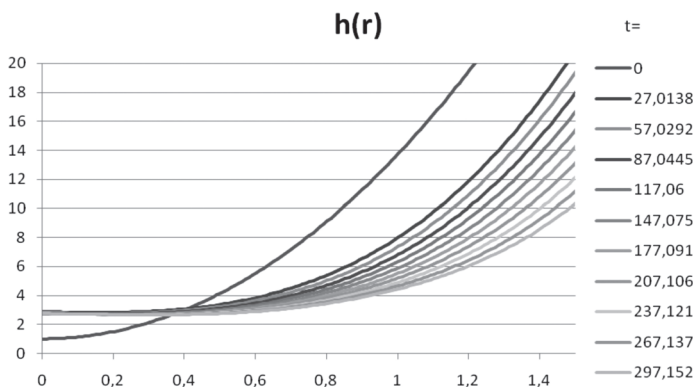
Obliczenia wykonano stosując metodę linii, w której pochodne były zamieniane na różnice skończone przez rozwinięcie wartości w otoczeniu odpowiedniego punktu w szereg *Taylora* z pominięciem wyrazów rzędu piątego i wyższych (rozwiązywany układ równań różniczkowych cząstkowych czwartego rzędu). Procedurę całkującą równania różniczkowe zwyczajne powstałe po dyskretyzacji napisano w oparciu o metodę *BGH* [3].

Wyniki obliczeń

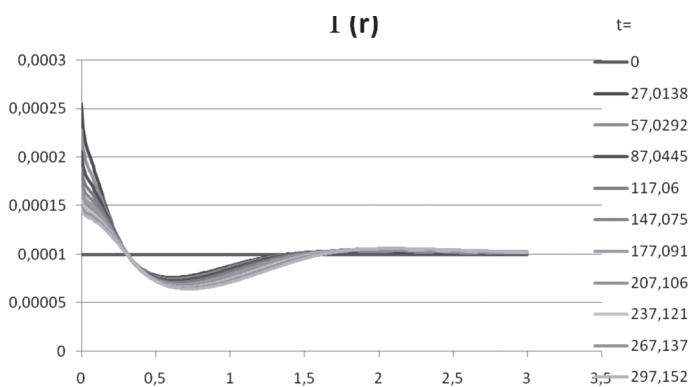
Wyniki zaprezentowano w postaci wykresów przedstawiających zależność grubości filmu i nadmiaru powierzchniowego od położenia przestrzennego (czyli od wartości współrzędnej promieniowej r) dla różnych chwil czasowych. Wielkości na wykresach są bezwymiarowe. Procedura całkująca zwraca ogromną liczbę wyników, które można przedstawić nawet w postaci animacji, tutaj jednak ograniczono się do 10 krzywych na jednym wykresie, w celu zachowania jego czytelności.

Wartości parametrów w równaniach:

$$Pe_S = 10^6, \Gamma_0 = 10^{-4}, V = 0,1$$



Rys. 1. Grubość filmu dla stałej prędkości zbliżania kropli równej 0,1



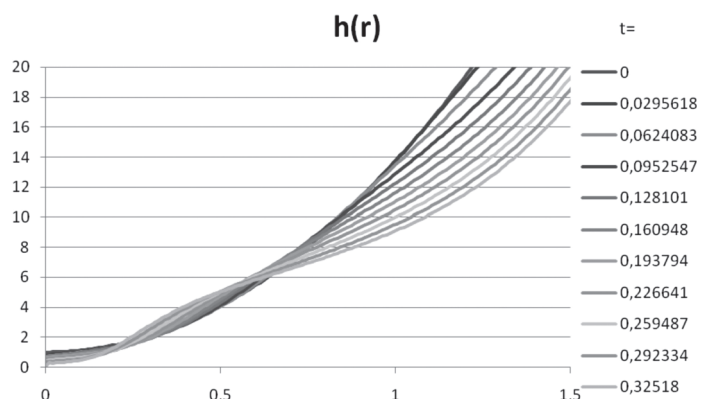
Rys. 2. Nadmiar powierzchniowy dla stałej prędkości zbliżania kropli równej 0,1

Na powyższych wykresach prędkość zbliżania kropli jest zbyt mała, by przewyciężyć odpychającą siłę elektrostatyczną, dochodzi jedynie do spłaszczenia kropli i ustalenia się odległości, przy której siły powodujące zbliżanie kropli równoważą siły powodujące ich oddalenie.

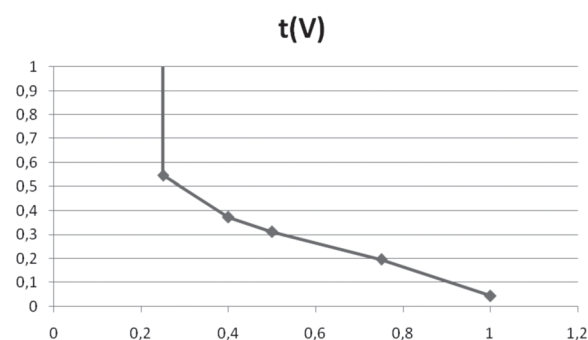
Na kolejnym wykresie (Rys. 3) widać, że po zwiększeniu prędkości zbliżania kropli, dochodzi do zbliżania ich powierzchni i wypływu filmu aż do momentu, gdy krople ulegają koalescencji. Przed uwzględnieniem dodatkowych efektów grubość filmu była najmniejsza na zewnątrz pola kontaktu, co by świadczyło o dużym prawdopodobieństwie powstawania kropli w kropłach. Po ich uwzględnieniu grubość filmu jest najmniejsza w środku, czyli krople w kropłach nie powinny powstawać. Podczas doświadczeń również nie zaobserwowano tworzenia takich kropli.

Kolejne dwa wykresy (Rys. 4 i 5) przedstawiają zależności czasu wypływu filmu od prędkości zbliżania kropli i od ich promienia. W pierwszym przypadku poniżej pewnej krytycznej wartości prędkości, krople nie są w stanie się do siebie wystarczająco zbliżyć, a wypływ filmu jest hamowany przez siłę elektrostatyczną lub wręcz ma miejsce w przeciwnym kierunku. Powyżej wartości krytycznej czas wypływu filmu spada wraz ze wzrostem prędkości zbliżania kropli.

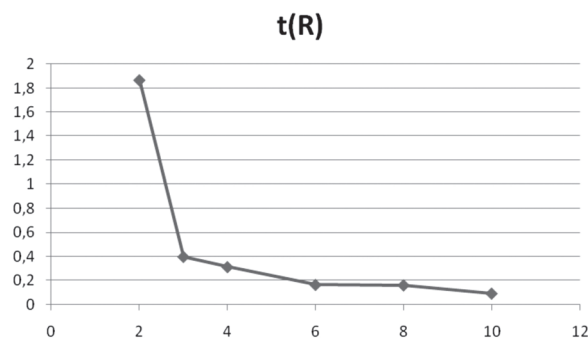
Drugi wykres jest szczególnie istotny, ponieważ przedstawione na nim wyniki mogą posłużyć do wyznaczenia zależności efektywności



Rys. 3. Grubość filmu dla stałej prędkości zbliżania kropli równej 0,5



Rys. 4. Czas wypływu filmu w zależności od prędkości zbliżania kropli



Rys. 5. Czas wypływu filmu w zależności od promienia kropli

koalescencji kropli od ich średnicy, możliwej do zastosowania w równaniu bilansu populacji. Podobnie jak ma to miejsce w rzeczywistości, wyniki obliczeń wskazują, że czas wypływu filmu pomiędzy małych kropli jest dłuższy, dlatego trudniej ulegają one koalescencji.

Wnioski

Wyniki prezentowanej pracy mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w procedurze doboru warunków mieszania, niezbędnych do uzyskania pożądanego rozkładu wielkości kropli w układach ciecz-ciecz zawierających jonowe środki powierzchniowo czynne. Model pozwala bowiem wyznaczyć czasy wypływu filmu pomiędzy kroplami, a więc również efektywność koalescencji w różnych warunkach pracy mieszalników.

LITERATURA

- [1] L. Y. Yeo, O. K. Matar, E. S. Perez de Ortiz and G. F. Hewitt. Journal of Colloid and Interface Science **241**, 233 (2001).
- [2] L. Y. Yeo, O. K. Matar, E. S. Perez de Ortiz and G. F. Hewitt. Journal of Colloid and Interface Science **257**, 93 (2003).
- [3] R. K. Brayton, F. G. Gustavson and G. D. Hatchel, Proc. IEEE **60**(1), 98 (1972).

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