

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.063.61

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА МИКРОКАПЕЛЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЯХ ПРИ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ

Ю.А.Таран, ассистент, Т.И. Пынькова, аспирант, А.Л. Таран, профессор

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: pynkova_@mail.ru

В статье рассмотрена возможность применения подходов теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы для изучения динамики образования эмульсий за счет пересыщения относительно равновесных концентраций в трехкомпонентных растворах.

The article discusses the possibility of applying the approaches of the theory of the formal analogy of processes with structural transformation of the original system for studying the dynamics of emulsions formation by supersaturation with respect to the equilibrium concentrations in three-component solutions.

Ключевые слова: эмульсия, скорость зарождения, скорость роста, трехкомпонентная система, пересыщение, формальная аналогия процессов.

Key words: emulsion, rate of nucleation, rate of growth, three-component solution, supersaturation, formal analogy of processes.

Динамика процесса образования и разрушения эмульсий и получение зависимостей для расчета изменения степени превращения во времени $\eta(\tau)$ представляет интерес для разработчиков процессов экстракции [1, 2], жидкофазной эмульсионной полимеризации [3], производства эмульсий различного назначения (средства защиты растений, фарм- и ветпрепараты, лакокрасочные материалы, экологически безопасные и эффективные растворители и т.д.) [4–7].

Рассмотрим процесс образования эмульсии из «гомогенного» раствора за счет пересыщения относительно равновесных концентраций, лежащих на бинодальной кривой трехкомпонентного раствора, при переходе их в гетерогенную область. Строгое описание динамики образования капель эмульсий при создании пересыщения относительно равновесного состава, лежащего на бинодальной кривой, достаточно сложно [5] и отличается для различных способов создания пересыщения (изменением температуры раствора, добавлением «высаливающего» («высаживающего») агентов и т.д. [5, 8]) [3, 4, 5, 8].

Для упрощения получения результатов по динамике рассматриваемого процесса с допустимой для инженерных расчетов погрешностью можно воспользоваться подходами предложенной на кафедре ПАХТ МИТХТ теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы [9, 10]. Суть ее в том, что процесс перестройки структуры исследуемой системы может проходить не иначе, как путем зарождения в ней элементов (зародышей или центров новообразований) с новой структурой и их последующего роста до достижения предельной степени превращения

$\eta(\tau)$, иногда равной 1. В данном случае под «фазой» понимают систему с определенной структурой. То, что под действием «термодинамического стимула» («выигрыша» в изменении свободной энергии Гиббса, представляемом в виде переохлаждения, пересыщения, разности давлений, электрических потенциалов и т.д.), протекают «классические» фазовые превращения (конденсация-испарение, кристаллизация-плавление (растворение), десублимация-сублимация, обратимые полиморфные превращения в кристаллической фазе) общеизвестно [11–14]. То, что с формальной точки зрения метастабильную («старую») фазу можно рассматривать, как систему, способную под действием «термодинамического стимула» и локальных флуктуаций перейти в гетерофазное состояние с «проигрышем» соответствующей энергии за счет образования «межфазной поверхности» стабильной («новой») фазы, а, соответственно, отнести к формально аналогичным процессам «классических» фазовых превращений такие процессы, как гранулирование порошков-дробление (стирание) гранул [9, 10], образование капель эмульсий (диспергирование)-коалесценция капель, закупорка каналов фильтров путем роста «бляшек» отложений на стенках-регенерация путем их удаления (размывания) промывкой (продувкой) фильтра, переход гидродинамически устойчивого течения (ламинарного) образованием «пятен турбулентности» и их ростом в области переходного режима в турбулентное и других, есть основная идея предложенного формально аналогичного подхода. Такой подход позволяет легко получить необходимые для инженерных расчетов параметры динамики превращений (изменение во времени степени превращения в системе $\eta(\tau)$ и изме-

нение во времени структуры «двухфазной» системы с использованием хорошо разработанных математических описаний «классических» фазовых превращений, подходов к расчету (экспериментальному определению) кинетических параметров, наработок по аппаратному оформлению этих процессов [11–14] для менее изученных, названных выше, формально аналогичных им процессов. При этом формальная аналогия не затрагивает физико-химических механизмов построения фаз, явлений переноса и оканчивается на уровне коэффициентов кинетических моделей (объемного, последовательного и объемно-последовательного превращений [9, 11–14]), которые количественно могут быть определены в настоящее время в основном экспериментально. Предлагаемая формальная аналогия позволяет провести границу между предметами изучения инженерных дисциплин (типа ПАХТ) и дисциплин физического и физико-химического профиля. Последние изучают механизмы образования, построения новой фазы и явления переноса. На этом уровне указанные процессы не являются аналогичными даже формально.

Косвенным подтверждением существования предлагаемой формальной аналогии процессов с «фазовыми» превращениями является давнее и успешное использование уравнения Колмогорова-Авраами [15] для описания изопотенциальных процессов как классических фазовых превращений (кристаллизации, конденсации, десублимации, полиморфных превращений [9, 11–14], так и для описания реакционных процессов [16], гранулирования порошков [9] и др. [9,17]. Колмогоров же получил это уравнение, описывающее динамику превращения [15], используя понятия о скоростях зарождения и роста точек на числовой оси и аппарата математической статистики.

Для использования данного подхода при определении степени превращения $\eta(\tau)$ (изменения во времени доли дисперсной фазы в эмульсии) и функции распределения капель эмульсии по размерам во времени необходимо иметь данные по скоростям зарождения и роста центров образования дисперсной фазы (капель в эмульсии) от пересыщения относительно равновесной концентрации. В качестве примера приведем результаты работы с системой вода–ацетон–ксилол, равновесные данные для которой даны на рис. 1 (часть данных получена нами, а остальные взяты из [17]).

Для экспериментального определения скоростей зарождения центров образования дисперсной фазы использована обобщенная методика, предложенная в [9]. Она основана на положении о вероятностном характере этого процесса.

Скорость зарождения центров дисперсной

фазы (новообразований) ω_3 трактуют, как и для других формально аналогичных процессов [9, 11–13], в виде наиболее вероятного числа зародышей $M(\tau)$, образующихся в единице объема «старой» фазы V в единицу времени τ :

$$\omega_3 = \frac{1}{V} \frac{dM(\tau)}{d\tau}. \quad (1)$$

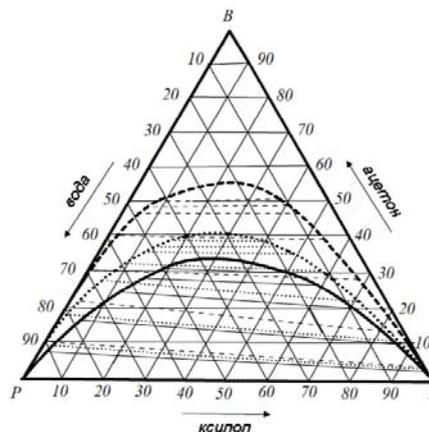


Рис. 1. Бинальные кривые и коноды для системы вода – ацетон – ксилол [17]. Сплошная линия – температура смеси $t=33^\circ\text{C}$; точечная – $t=24^\circ\text{C}$; пунктирная – $t=15^\circ\text{C}$.

Поскольку, исходя из физической картины явления [5, 3], число положительных событий в этом случае много меньше числа элементарных актов, вероятность $P(\kappa, \tau)$ образования κ центров превращения за время τ хорошо описывается распределением Пуассона [18]:

$$P(\kappa, \tau) = \frac{M(\tau)^\kappa}{\kappa!} \exp[-M(\tau)]. \quad (2)$$

Вероятность образования одного и более центров превращения определяется выражением:

$$P(\kappa, \tau) = 1 - \exp[-M(\tau)], \quad \kappa \geq 1. \quad (3)$$

Последнюю определяли экспериментально через эмпирическую функцию ожидания начала превращения (появления первого центра) превращения $F(\tau)$:

$$P(\kappa, \tau) \cong F(\tau) = \frac{n(\tau)}{n_\Sigma + 1} = 1 - \exp[-M(\tau)], \quad \kappa \geq 1, \quad (4)$$

где $n(\tau)$ – число опытов, в которых превращение началось ко времени τ , n_Σ – общее число опытов.

Скорость зарождения центров превращения определяли по экспериментальным данным, фиксирующим момент начала превращения, с использованием зависимостей в бесконечно малых и конечных приращениях соответственно:

$$\omega_3 = -\frac{1}{V} \frac{d\{\ln[1-F(\tau)]\}}{d\tau} \cong -\frac{1}{V} \frac{\Delta \ln[1-F(\tau)]}{\Delta \tau}. \quad (5)$$

Поскольку при определении скорости зародышеобразования использовали конечные приращения $\Delta \ln[1-F(\tau)]$ и $\Delta \tau$, то точная фиксация времени появления первого центра превра-

щения критических размеров [19] (микрокапли субмикронных размеров) не играет решающей роли (важно лишь, чтобы погрешность определения этого параметра была систематической). Таким образом, можно зафиксировать момент, когда капля достигает размеров, регистрируемых визуально (по появлению опалесценции) или инструментально на установке, разработанной нами [20] (рис. 2).

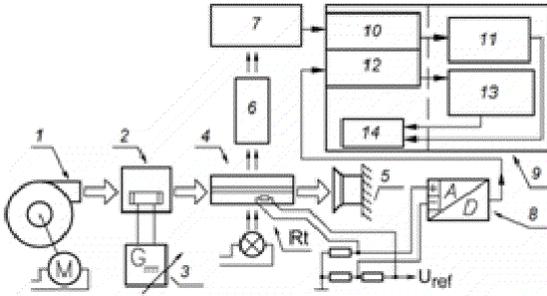


Рис. 2. Блок-схема измерительной установки исследования процесса зародышеобразования.

1 - центробежный вентилятор, 2 - воздухопровод с нагревателем, 3 - регулируемый источник питания, 4 - измерительная ячейка, 5 - вытяжка, 6 - объектив микроскопа, 7 - матрица видеокмеры, 8 - АЦП (аналого-цифровой преобразователь), 9 - ПК (персональный компьютер), 10 - карта видеозахвата, 11 - программное обеспечение видеозаписи, 12 - порт для подключения АЦП, 13 - программное обеспечение записи температуры, 14 - диск для записи данных, Rt - термистор (датчик температуры).

Данная установка позволяет получать видеоряд в качестве инструментальной записи с оптического микроскопа с увеличением ($\times 10^3$) двухмерного изображения зарождения и роста центров превращения в тонком ($\delta=0.5\text{мм}$) слое раствора. После цифровой обработки каждый кадр видеоряда содержал численные значения соответствующего момента времени с начала процесса, выводимые на ПЭВМ и обрабатываемые с помощью соответствующего программного обеспечения. Для каждого раствора и при каждом пересыщении эксперимент повторяли 20 раз. При этом удавалось непосредственно измерить скорости зарождения и роста одиночных капель размером ≥ 0.1 мкм, т.е. в условиях максимально приближенных (при использовании обычной оптики $\times 10^3$) к образованию центров превращения критических размеров [19]. После обработки каждого кадра видеоряда (при необходимости его фрагментов),

$$\eta(\tau_k) = \int_{\tau_{инд}}^{\tau_k} \beta \left[\int_{\tau}^{\tau_k} v_{\Lambda}(\tau') d\tau' \right]^n \omega_3(\tau) [\eta_{max} - \eta(\tau)] d\tau + \frac{\beta}{V} \left[\int_{\tau_{инд}}^{\tau_k} v_{\Lambda}(\tau') d\tau' \right]^n \quad (6)$$

где β - фактор формы; $\beta=4/3\pi$ для сферических частиц; n - размерность роста; $n=3$ для объемного роста; η_{max} - максимально возможная степень превращения, в данном случае соответ-

ствующая «плотной упаковке» $\eta_{max}=0.6$; V - объем исходной фазы; $инд$ - индукционный период, k - конечный.

видеоряда в целом и одновременной записи температуры, а, следовательно, и концентрационного пересыщения целевого компонента в образце, выводили на периферийные устройства динамическую картину процесса («фильм» о зарождении и росте капель в растворе).

Полученные экспериментально данные, обработанные на основе описанных теоретических представлений, позволили получить зависимость скорости зарождения центров эмульгирования от пересыщения по целевому компоненту в гетерофазной области.

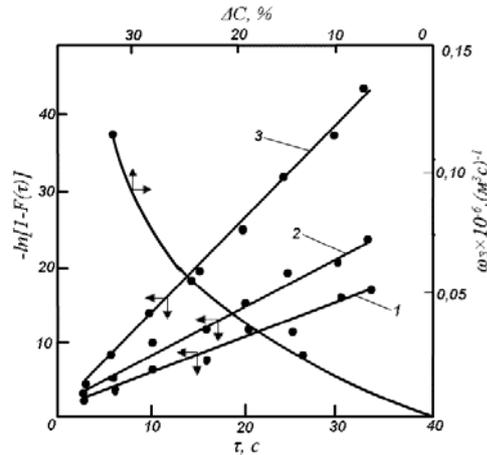


Рис. 3. Зависимость эмпирической функции ожидания начала превращения $F(\tau)$ от времени τ и скорости зарождения центров превращения ω_3 от пересыщения ΔC по целевому компоненту В (ацетон): 1 - пересыщение 14%; 2 - пересыщение 24%; 3 - пересыщение 32%.

Линейный характер зависимости $-\ln[1-F(\tau)]=f(\tau)$ при изопотенциальном превращении ΔC , $\Delta t_s = \text{const}$, т.к. пересыщение создавалось за счет фиксированного переохлаждения метастабильной фазы, свидетельствует о стационарном процессе зародышеобразования [9, 11, 12] $\omega_3 = \text{const}$, что характерно для невязких систем, не содержащих ВМС.

Для определения линейной скорости роста радиуса капель v_{Λ} использовали метод непосредственного наблюдения за ростом капель на установке (рис. 2) и сопоставляли ее с v_{Λ} , определенной по зависимости, характерной для гомогенного изопотенциального объемного превращения, записанной в дифференциальной и разностной форме (6 и 7) соответственно [9]. Это допустимо, ибо при гетерогенном превращении отсутствует $\tau_{инд}$. В данном случае $\tau_{инд}$ был зафиксирован в опытах:

где β - фактор формы; $\beta=4/3\pi$ для сферических частиц; n - размерность роста; $n=3$ для объемного роста; η_{max} - максимально возможная степень превращения, в данном случае соответ-

$$\eta(\tau_k) = \frac{4}{3} \pi \left[\sum_{i=1}^{N_1} \left[\sum_{j=1}^{N_2} v_{\Lambda j} \Delta \tau_j \right]^3 \right] \omega_3 \left[\eta_{\max} - \eta \left(\sum_{i=1}^{N_1} \Delta \tau_i \right) \right] \Delta \tau_i + \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^{N_1} v_{\Lambda i} \Delta \tau_i \right]^3, \quad (7)$$

где $N_1 = (\tau_k - \tau_{\text{инд}}) / \Delta \tau_i$, $N_2 = (\tau_k - i \tau_i - \tau_{\text{инд}}) / \Delta \tau_i$

$$\Delta \tau_j = \begin{cases} 0,5 \Delta \tau_i, & npi - j = 1 \\ \Delta \tau_i, & npi - j > 1 \end{cases}$$

Экспериментально получив зависимость изменения превращения во времени $\eta(\tau)$, зная ω_3 и η_{\max} , рассчитывали методом однопараметрической оптимизации, изложенным в [9], линейную скорость роста капель эмульсии v_{Λ} (рис. 4)

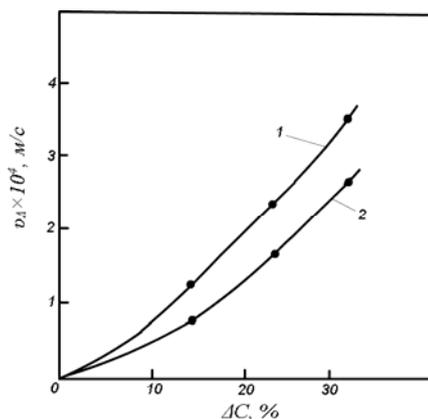


Рис. 4. Зависимость линейной скорости роста микрокапель эмульсии вода – ацетон – ксилол в зависимости от пересыщения ΔC по целевому компоненту В (ацетон): 1 – данные, полученные путем непосредственного эксперимента на установке (рис. 2); 2 – данные, полученные путем опосредованного эксперимента и расчета по зависимости $\eta(\tau)$ – уравнение (7).

Причем, как и в ранее проведенных работах [9, 10], для расчета v_{Λ} брали начальный участок кривой $\eta(\tau)$ для $\eta \leq 0,1$, когда «стесненность» роста капель эмульсии минимальна. Линейную скорость роста капель эмульсии определяли параллельно двумя независимыми методами: опосредованным по зависимости $\eta(\tau)$ при известной ω_3 , полученной описанным выше способом, и непосредственно на установке, созданной на кафедре ПАХТ, используемой для непосредственного инструментально-оптического определения скоростей зарождения и роста кристаллов в оптически прозрачных растворах (расплавах) [20], в разработанном программном обеспечении которой имеется возможность выделения межфазных границ произвольной формы, расчета скоростей движения границы (или ее участков) и обработки экспериментальных данных интер- и экстраполяционными зависимостями. Подробно методика работы с описан-

ной установкой приведена в [20].

Таким образом, скорости зарождения и роста центров эмульгирования получены двумя независимыми экспериментальными методами: непосредственно на установке (рис. 2) и опосредованно по массиву $\tau_{\text{инд}}$ и зависимости $\eta(\tau)$ по вышеописанной методике. Расхождения не превысили 15%. Для получения каждой точки на рис. 3, 4 проводилась серия из 20 экспериментов двумя различными методами. Погрешность определения ω_3 и $v_{\Lambda} = f(\Delta C)$ не превышала 10%.

Наличие экспериментально полученных скоростей зарождения ω_3 и роста v_{Λ} центров эмульгирования в зависимости от пересыщения ΔC (рис. 3, 4) позволило рассчитать зависимости изменения во времени степени превращения гомогенного раствора в эмульсию $\eta(\tau)$ и интегральную функцию распределения капель по размерам $\xi(d)$ в любой момент времени с использованием уравнения (7), при $\Delta C = \text{const}$ по алгоритму, разработанному, успешно применявшемуся для расчета объемной кристаллизации, и описанному в [9], также сопоставить результаты расчета с данными независимого эксперимента (рис. 5). Удовлетворительное согласование расчета и эксперимента убедило нас в работоспособности теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы и ее полезности при инженерном решении вышеописанных задач.

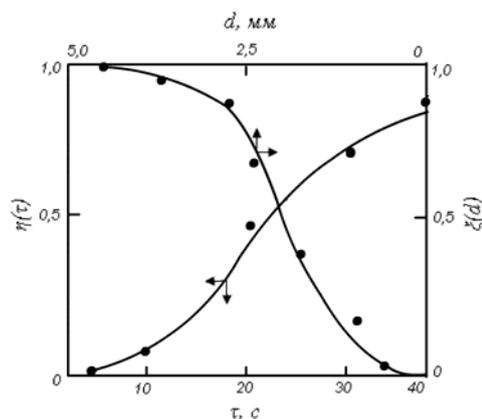


Рис. 5. Зависимость степени превращения гомогенного раствора в эмульсию от времени $\eta(\tau)$ и интегральной функции распределения капель эмульсии по размерам (диаметром – d) $\xi(d)$ ко времени $\tau=10$ с. Сплошные линии – расчет по уравнению (7); точки – эксперимент; $\Delta C=24\%$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. 724 с.
2. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.
3. Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. 240с.
4. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения / Гл. ред. О.О. Аваделькарим, Бай Чунъли, С.П. Капица. – М.: ИД Магистр-пресс., 2009. 991 с.
5. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир, 1986. 487 с.
6. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей : справочник. – Л.: Химия, 1988. 688 с.
7. Чуешов В.И., Чернов М.Ю., Хохлова Л.М. Промышленная технология лекарств : учебник : в 2-х т. / под ред. В.И. Чуешова. – Харьков: МТК Книга, изд-во НФАУ, 2002. Т. 2. 716 с.
8. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. – М.: Химия, 1980. 216 с.
9. Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 524 с.
10. Таран А.Л., Носов Г.А. Формальная аналогия кинетики гранулирования мелкодисперсных материалов и фазового превращения // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 5. С. 523–526.
11. Зельдович Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М.: Наука, 1984. 374 с.
12. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. – М.: Metallurgia, 1969. 263 с.
13. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. 592 с.
14. Горелик А.Г., Амитин А.В. Десублимация в химической промышленности. – М.: Химия, 1986. 272 с.
15. Колмогоров А.Н. К статической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. Математическая. 1937. Вып. 3. С. 355–359.
16. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики : учебник для химических факультетов университетов. – М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
17. Зюлковский З. Жидкостная экстракция в химической промышленности / под ред. П.Г. Романкова – Л.: Ленинградское отделение Госхимиздата, 1963. 480 с.
18. Боровков А.А. Курс теории вероятностей. – М.: Наука, 1972. 287 с.
19. Григорьев Г.А., Еськова Е.В., Андреянцева А.А., Ильиничева В.Б. Анализ термодинамических условий образования эмульсий при самодиспергировании // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 42–47.
20. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем : дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2011. 254 с.