

引用格式:解静,尚汝松,初广文,等.超高速旋转填充床连续可控制备乳液研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(1):11-16.

XIE Jing, SHANG RuSong, CHU GuangWen, et al. Continuous emulsification in an ultra-high-speed rotating packed bed [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022,49(1):11-16.

超高速旋转填充床连续可控制备乳液研究

解 静^{1,2} 尚汝松^{1,2} 初广文^{1,2} 孙宝昌^{1,2*} 陈建峰^{1,2}

(北京化工大学 1. 有机-无机复合材料国家重点实验室; 2. 教育部超重力工程技术研究中心, 北京 100029)

摘 要:首次提出采用超高速旋转填充床对分散相单独做功连续制备乳液,考察了操作参数和填料规格对乳液粒径和粒径分布的影响规律。研究发现上述操作条件对乳液分散相的粒径和粒径分布具有显著影响,并获得了较优操作条件:转速 9 000 r/min,乳化剂质量分数 4.2%,油相流量 15 L/h,填料类型为 3D 打印填料;在该条件下制备出平均液滴粒径约为 12 μm 的乳液。建立了用于预测分散相粒径的数学模型。所得结果为连续、可控、低成本制备乳液提供了一条新途径。

关键词:乳液;超高速旋转填充床;分散相粒径;粒径分布;可控制备

中图分类号: TQ031 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.01.002

引 言

乳液是由两种互不相溶的液体在表面活性剂的作用下混合形成的多相分散体系,以液滴形式存在的为分散相,另一相为连续相。乳状液在乳液聚合以及活性物质的负载方面有着突出优势,因此在食品、医药、石油开采以及精细化工等领域应用广泛^[1-4]。乳液主要包括“水包油”和“油包水”两种类型,其中分散相的平均粒径和粒径分布是影响其性能的重要参数^[5]。

用于优化乳液制备的方法大致可分为两类,即乳化剂复配和工艺强化。乳化剂复配是将不同的乳化剂添加到乳化系统中以达到更好的分散效果。乳化剂复配不仅可以降低乳化系统的界面张力,还可以阻碍液滴的聚结^[6]。工艺强化主要是通过使用特殊工艺强化技术来实现分散相的高度分散,例如使用高剪切混合器进行乳化^[7-8],该混合器具有高的剪切速率,且在混合头附近具有高的局部能量耗散率。Hall 等^[9]研究发现分散相的

黏度对其平均粒径和粒径分布有很大的影响,随着高剪切混合器转速和停留时间的增加,分散相的粒径分布逐渐变窄。通常地,乳化是对乳液体系的连续相及分散相同时做功,制备过程中存在能耗高、乳液批次不稳定等问题。目前已有将旋转填料床用于乳液制备的研究,可以制备得到微米级乳液^[10-14],然而这些工作仍是停留在中低转速条件下,且基本都是对油水混合物进料,能量利用率较低,尤其是在低的油相含量下。

因此,本课题组设计了一种超高速旋转填料床^[10-12],利用其产生的巨大剪切力和离心力来实现对分散相的切割破碎,并将传统设备对油水混合液的剪切改为对分散相单独剪切,破碎后的油相被水相捕集直接形成乳液。该工艺可有效降低功耗,提高能量利用率。为了评估超高速旋转填料床的乳化效果,本文系统地研究了超高速旋转填料床的转速、填料孔径、填料类型和乳化剂浓度对分散相液滴平均粒径及粒径分布的影响规律,以获得较优的工艺参数;并对分散相的平均粒径进行了模型化研究。相关研究结果可为乳液可控制备技术的工业应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 材料与设备

煤油、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-7),分析纯,皆

收稿日期:2021-05-19

基金项目:国家自然科学基金(21725601)

第一作者:女,1986年生,博士生

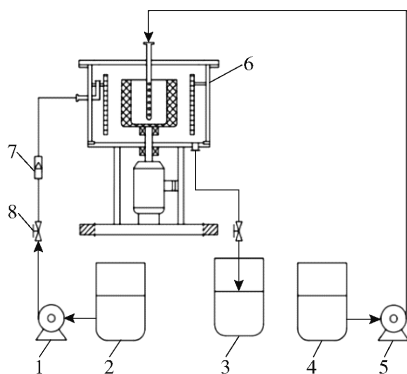
*通信联系人

E-mail: sunbc@mail.buct.edu.cn

购自青岛优索化学技术有限公司。Mastersizer 2000 激光粒度仪,英国马尔文公司;BT300-2J 蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司;JET370W 自吸泵离心泵,北京凯美诺科技有限公司;40 ppi、100 ppi (pore per inch, 填料内部孔体积占总体积的比例) 泡沫镍丝网填料,广州广胜佳金属新材料公司;3D 打印填料,实验室自行设计。所有实验用水均为自制去离子水。

1.2 实验流程及装置

在本文实验中,选择煤油为分散相。根据亲水亲油平衡法(HLB),选择 AEO-7 作为煤油分散的乳化剂。实验装置流程如图 1 所示。以去离子水为水相,水相由离心泵泵入反应器形成降膜。将乳化剂 AEO-7 溶于煤油中作为油相,油相由蠕动泵泵入反应器,经过旋转填料的高速剪切破碎后被甩入器壁的降膜中,形成乳液,再进入产品罐,从而完成乳液的制备。



1—离心泵;2—水相罐;3—产品罐;4—油相罐;5—蠕动泵;6—超高速旋转填料床;7—转子流量计;8—进口阀。

图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow chart of the experimental device

1.3 分析与测试

使用 Sauter 平均直径 d_{32} 来描述液滴的平均直径大小,计算公式如下。

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} \quad (1)$$

式中, d_i 为液滴的直径, n_i 是直径为 d_i 的液滴数量, N 为液滴总数。另外,采用直径分布宽度 $span$ 来反映液滴的粒径分布,计算公式如下。

$$span = \frac{d_{0.9} - d_{0.1}}{d_{0.5}} \quad (2)$$

式中, $d_{0.1}$ 、 $d_{0.5}$ 和 $d_{0.9}$ 分别为累积体积分布概率在10%、50%和90%时的液滴直径。 $span$ 值越小,表示液滴粒径分布越均匀。乳液中液滴直径通过马尔文激光粒度仪表征得到。

2 结果与讨论

2.1 转速对乳化的影响

转速作为新型超重力降膜反应器的一项重要指标,其超高值相对于其他旋转设备具有巨大的优势。因此,首先研究了不同油相流量下转速对液滴粒径的影响。实验中固定乳化剂的含量(相对于油相的质量分数,下同)为4.20%,分别在10、15、20 L/h 这3种不同的油相流量条件下研究不同转速反应器的乳化性能,所得结果如图2所示。实验中改变转子转速从3 000 r/min至9 000 r/min,以2 000 r/min 为1个实验间隔点。

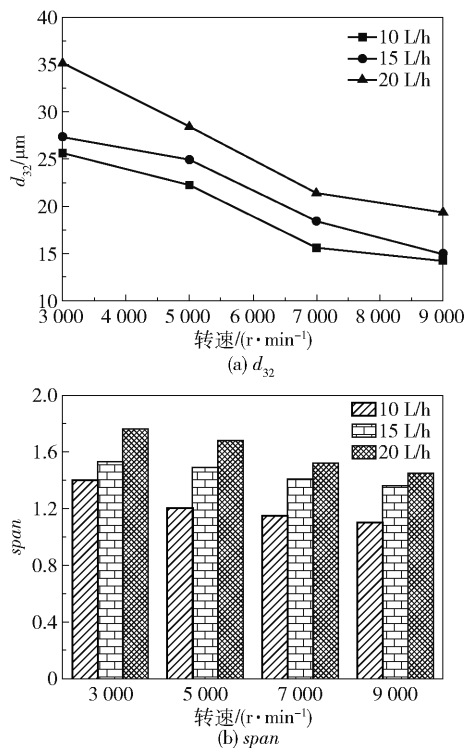


图 2 不同油相流量下转速对 d_{32} 和 $span$ 的影响

Fig. 2 Effect of rotational speed on d_{32} and $span$ for different oil phase flow rates

由图2可知,在测定范围内, d_{32} 和 $span$ 值都随转速的增大而减小。在油相流量为10 L/h时, d_{32} 由3 000 r/min 时的25.66 μm 下降到9 000 r/min 时的14.21 μm ;在油相流量为15 L/h时, d_{32} 由3 000 r/min

时的 27.34 μm 下降到 9000 r/min 时的 17.94 μm ; 在油相流量为 20 L/h 时, d_{32} 由 3 000 r/min 时的 35.20 μm 下降到 9 000 r/min 时的 19.35 μm 。平均直径与转速的关系为非线性关系, 随着转速的增大, 改变相同的转速时液滴粒径的减小量有所降低。

通过转子的高速旋转对液滴进行剪切作用, 乳化过程中输入的能量随着转速的增大而增大, 高转速有利于克服液滴的表面张力使液滴直径减小, 但由于直径减小过程中表面张力的作用, 当直径较小时提高转速对直径的影响会减小。而油相流量越小, 单位油相所得到的能量越大, 其直径就越小。

2.2 乳化剂含量对乳化的影响

乳化剂在乳化过程中起着至关重要的作用, 乳化剂的存在有利于减小液滴的表面张力, 因此在不同转速下研究不同乳化剂含量对乳化效果的影响, 结果如图 3 所示。

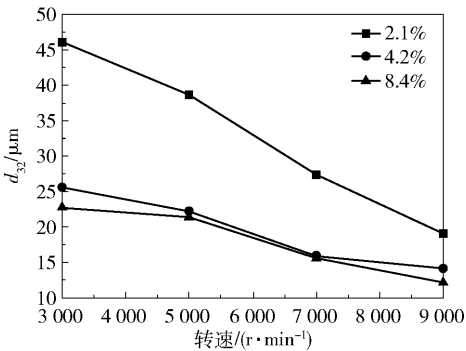


图 3 不同转速下乳化剂含量对 d_{32} 的影响

Fig. 3 The effect of emulsifier concentration on d_{32} at different rotational speeds

由图 3 可知, 当油相流量为 15 L/h 时, 在测定范围内, d_{32} 随乳化剂含量的增大而减小。在转子

转速为 3 000 r/min 的条件下, d_{32} 由乳化剂含量 2.10% 时的 46.10 μm 下降到 8.40% 时的 22.81 μm ; 在转子转速为 5 000 r/min 的条件下, d_{32} 由乳化剂含量 2.10% 时的 38.62 μm 下降到 8.40% 时的 21.40 μm ; 在转子转速为 7 000 r/min 的条件下, d_{32} 由乳化剂含量 2.10% 时的 27.37 μm 下降到 8.40% 时的 15.64 μm ; 在转子转速为 9 000 r/min 的条件下, d_{32} 由乳化剂含量 2.10% 时的 19.13 μm 下降到 8.40% 时的 12.26 μm 。在低转速以及低乳化剂浓度条件下, 乳化剂浓度的变化对平均直径的影响更大。乳化剂可以排布在油水相界面, 减小液滴的表面张力, 减少液滴之间的凝聚, 所以高浓度的乳化剂对于乳液的制备非常有利, 能够降低同转速下的乳化难度。但过高的乳化剂浓度会使得乳液制备的成本增加, 且会对乳液产品的质量产生影响。因此, 制备过程中可综合考虑各因素选择较优的乳化剂浓度。

2.3 填料对乳化的影响

填料是旋转填充床的核心部件, 其对油滴产生剪切作用, 填料性能的好坏是乳液制备的关键。因此在不同转速下研究不同孔径和不同类型的填料对乳化效果的影响。实验中固定油相流量为 15 L/h, 乳化剂浓度为 4.20%, 分别采用孔隙为 40 ppi 和 100 ppi 的泡沫镍丝网填料以及尼龙材料 3D 打印填料(结构如图 4 所示)进行乳化。

由图 5 可知, 在测定范围内, 减小填料孔径有利于降低液滴的 d_{32} 和 $span$ 值。孔隙密度较小的填料具有更多较小孔径的孔, 可将大油滴剪切并破碎成粒径较小的油滴。此外, 3D 打印填料比泡沫镍填料更有利于破碎油滴并减小液滴粒径, 主要原因是 3D 打印填料为自主设计, 结构更均匀, 孔更小且更多,

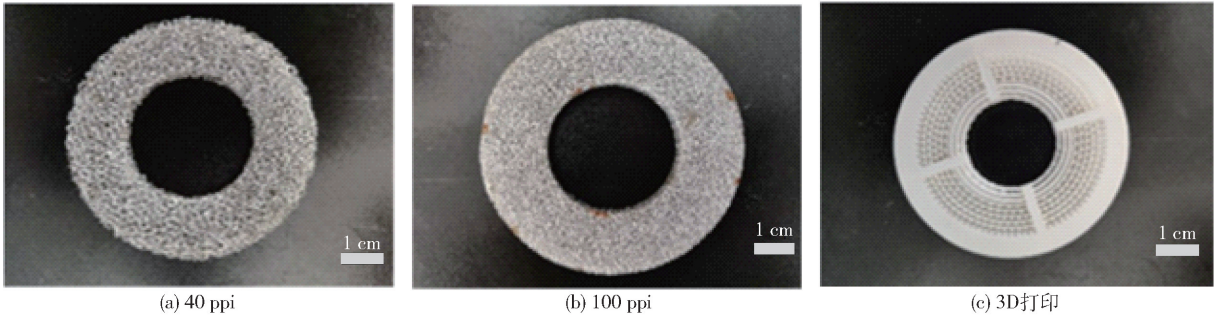


图 4 孔隙为 40 ppi 和 100 ppi 的丝网填料以及 3D 打印填料结构

Fig. 4 Structures of screen packing with porosity of 40 ppi and 100 ppi and 3D printed packing

有利于产生更小的油滴。

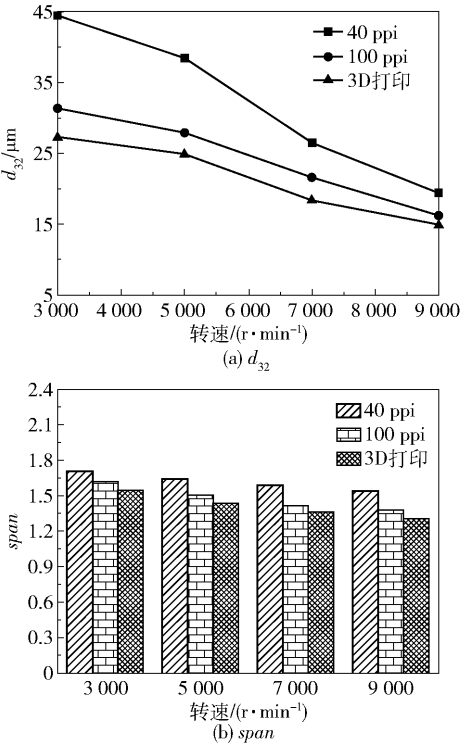


图5 不同转速下填料对 d_{32} 和 $span$ 的影响
Fig. 5 Effects of fillers on d_{32} and $span$ at different rotational speeds

2.4 油滴分散模型

为了更好地描述和预测不同工况下超高速旋转填料床的乳化效果,基于转速、乳化剂含量及填料对乳化影响的实验结果,建立了适用于 3D 打印填料的 d_{32} 与油相流量、转速和乳化剂含量的经验模型,具体如下。

$$\left(\frac{d_{32}}{d_0}\right) = A \left(\frac{L}{L_0}\right)^a \left(\frac{R}{R_0}\right)^b \left(\frac{C}{C_0}\right)^c + \zeta \tag{3}$$

式中, L 为油相流量, R 为转速, C 为乳化剂质量分数, A 为相关性校正因子, ζ 为常数; L_0 、 R_0 、 C_0 和 d_0 的值分别为 10 L/h 、 3000 r/min 、 2.1% 和 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。表 1 列出了所有拟合参数的实验值。

根据表 1 中的实验参数,按照式(4)计算拟合结果。

$$d_{32} = 0.71 \left(\frac{L}{10}\right)^{-0.83} \left(\frac{R}{3000}\right)^{-0.58} \left(\frac{C}{2.1\%}\right)^{7.18} + 25.72 \tag{4}$$

如图 6 所示,模型拟合结果与实验结果之间的差值较小。因此,所提模型可用于预测超高速旋转

填料床所制备乳液的分散相 d_{32} 值,可为反应器的设计及操作提供指导。

表 1 拟合中涉及的实验数据
Table 1 Experimental data involved in fitting

序号	油相流量/ ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	转速/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	乳化剂质 量分数/%	$d_{32}/\mu\text{m}$
1	10	3000	4.2	25.659
2	10	5000	4.2	22.291
3	10	7000	4.2	15.621
4	10	9000	4.2	14.207
5	15	3000	4.2	27.339
6	15	5000	4.2	24.915
7	15	7000	4.2	18.397
8	15	9000	4.2	14.935
9	20	3000	4.2	35.201
10	20	5000	4.2	28.452
11	20	7000	4.2	21.368
12	20	9000	4.2	19.352
13	15	3000	2.1	46.098
14	15	3000	4.2	27.339
15	15	3000	8.4	22.812
16	15	5000	2.1	38.623
17	15	5000	4.2	24.915
18	15	5000	8.4	21.403
19	15	7000	2.1	27.369
20	15	7000	4.2	18.397
21	15	7000	8.4	15.641
22	15	9000	2.1	19.128
23	15	9000	4.2	14.935
24	15	9000	8.4	12.256

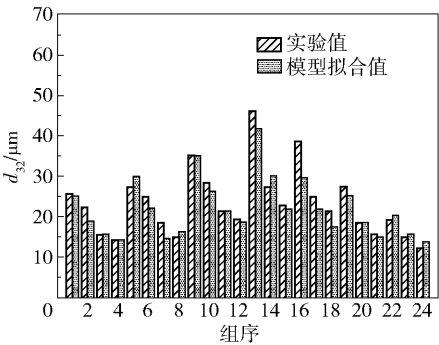


图 6 实验与模型拟合值比较
Fig. 6 Comparison of experimental and model fitting values

3 结论

本文首次采用超高速旋转填充床制备乳液,研究了转速、乳化剂含量、填料孔径和填料类型对乳液分散相液滴粒径及其分布的影响规律,建立了用于预测乳液中分散相液滴粒径的数学模型。研究发现:提高转速,液滴平均直径和直径分布宽度均减小,且转速对平均直径的影响非常显著,当转速超过 9 000 r/min 时,平均直径随转速增加而减小的幅度逐渐变小,但并未达到平衡值,预测继续增大转速可能会使平均直径进一步减小,但能耗会急剧增大;乳化剂含量越高,液滴的平均直径越小;填料的孔径对液滴直径以及直径分布宽度也有很大的影响,小孔径和高规整度有利于提高反应器的乳化性能,但易堵塞且难以清洗,可以根据原料的洁净程度以及乳化的目标直径来选取填料的孔径和规整度。通过工艺优化,制备出分散相粒径约为 12 μm 的乳液,且乳液的机械稳定性及储存稳定性均较好。此外,还建立了可准确预测乳液中分散相粒径 d_{32} 值的经验模型。

相较于传统的分批式制备乳液的方法,本文技术可实现乳液的连续可控制备,同时由于超高速旋转填充床作用的液体仅为分散相,可有望大幅降低能耗。因此,该技术在连续、可控、低成本制备乳液方面具有显著的优势。

参考文献:

[1] LIU Y C, LI Y L, HENSEL A, et al. A review on emulsification via microfluidic processes [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, 14: 350 – 364.

[2] HU J Q, PENG K M, GUO J S, et al. Click cross-linking-improved waterborne polymers for environment-friendly coatings and adhesives[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(27): 17499 – 17510.

[3] 王梦, 张鹏, 陈毅明, 等. 粘多糖乳化降黏稠油的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2018, 45(2): 48 – 53.

WANG M, ZHANG P, CHEN Y M, et al. Emulsification and viscosity reduction of heavy oil by mucopolysaccharides[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2018, 45(2): 48 – 53. (in

Chinese)

[4] 张海涛, 马培根, 刘凯文, 等. 气田采出水乳化规律及其与界面张力的关系研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2020, 47(1): 32 – 37.

ZHANG H T, MA P G, LIU K W, et al. Emulsification regularity for water produced in a gas field and its relationship with interfacial tension [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2020, 47(1): 32 – 37. (in Chinese)

[5] ZHANG W H, WANG D, WANG J X, et al. High-gravity-assisted emulsification for continuous preparation of waterborne polyurethane nanodispersion with high solids content[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, 14: 1087 – 1099.

[6] ZHANG D X, LIN Y P, LI A M, et al. Emulsification for castor biomass oil[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2011, 5: 96 – 101.

[7] XU S Q, SHI J T, CHENG Q, et al. Residence time distributions of in-line high shear mixers with ultrafine teeth [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 87: 111 – 121.

[8] KOWALSKI A J, COOKE M, HALL S. Expression for turbulent power draw of an in-line Silverson high shear mixer [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(3): 241 – 249.

[9] HALL S, COOKE M, EL-HAMOUZ A, et al. Droplet break-up by in-line Silverson rotor-stator mixer [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(10): 2068 – 2079.

[10] ZHENG X H, CHU G W, KONG D J, et al. Mass transfer intensification in a rotating packed bed with surface-modified nickel foam packing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 236 – 242.

[11] SU M J, LE Y, CHU G W, et al. Intensification of droplet dispersion by using multilayer wire mesh and its application in a rotating packed bed[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(8): 3584 – 3592.

[12] WEN Z N, WU W, LUO Y, et al. Novel wire mesh packing with controllable cross-sectional area in a rotating packed bed: mass transfer studies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(36): 16043 – 16051.

[13] YAN Q, DONG H H, SU J, et al. A review of 3D printing technology for medical applications[J]. *Engineering*,

2018, 4(5): 729–742.

Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 506: 120–

[14] LI Y, MEI R A, YANG Z Q. A facile method for preparation of emulsion using the high gravity technique[J].

125.

Continuous emulsification in an ultra-high-speed rotating packed bed

XIE Jing^{1, 2} SHANG RuSong^{1, 2} CHU GuangWen^{1, 2} SUN BaoChang^{1, 2*} CHEN JianFeng^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The performance of an emulsion is determined by the average particle size and size distribution of the dispersed phase. Developing new methods for the continuous and controlled preparation of emulsions is of considerable interest. Industrial emulsification processes usually involve mixing the dispersed phase and continuous phase in an intermittent manner, which results in high energy consumption and unstable properties of the product. In this work, an ultra-high-speed rotating packed bed (UHS-RPB) has been used for the first time to prepare an emulsion continuously. The influence of the operating parameters and packing specifications on the particle size and size distribution in the emulsion has been investigated. It was found that the above operating conditions had a significant effect on the particle size and particle size distribution of the dispersed phase. An emulsion with an average droplet size of 12 μm was obtained under the optimal operating conditions of rotational speed of 9 000 r/min, emulsifier concentration of 4.2%, oil flow rate of 15 L/h, and 3D printing packing in a UHS-RPB. A mathematical model for predicting the particle size of the dispersed phase was established. This study provides a new route for the continuous, controllable and low cost preparation of emulsions.

Key words: emulsion; ultra-high-speed rotating packed bed; particle size of dispersed phase; particle size distribution; controllable preparation

(责任编辑:吴万玲)