



Doctoral Thesis

Hydrodynamic properties and breakup dynamics of colloidal aggregates

Author(s):

Harshe, Yogesh M.

Publication Date:

2011

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007328065> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

ETH Diss. No. : 20139

Hydrodynamic properties and breakup dynamics of colloidal aggregates

A dissertation submitted to

ETH Zurich

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Yogesh M. Harshe

MSc. in Chem. Engg., TU Dortmund, Germany

born on January 5, 1981

Citizen of India

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Massimo Morbidelli, Examiner

Prof. Dr. Hans Herrmann, Co-examiner

Dr. Marco Lattuada, Co-examiner

Zurich, 2011

Abstract

In this thesis we have presented a detailed study of hydrodynamic properties and dynamics of breakup of a single colloidal fractal aggregate, composed of uniform sized spherical particles and covering a broad range of masses ($N = 10$ to 1000) and morphologies ($d_f = 1.8$ to 3.0), based on Stokesian Dynamics method. The thesis can be considered to be divided into two parts. In the first part we have treated colloidal clusters as rigid bodies and have estimated their hydrodynamic properties, whereas in the second part of the thesis several important issues related to the breakup dynamics of colloidal aggregates have been evaluated.

The first part of the thesis can be further subdivided into two sections. In the first section rigid body motion equations are applied to Stokesian Dynamics model to obtain the grand resistance matrix for a cluster. Explicit expressions have been reported for each individual sub-matrix constituting the grand rigid body matrix. The developed methodology has been used to determine static (*i.e.*, configuration specific) hydrodynamic properties of rigid colloidal aggregates. The dependence of the translational and angular hydrodynamic radii and the radius of gyration, and their relative ratios on the aggregate mass and morphology has been discussed in detail. Two simplified models, namely, equivalent sphere and equivalent ellipsoid, have been proposed to express the complex hydrodynamic behavior of aggregates in terms of equivalent simple geometries for which exact expressions are known. It was found that aggregates can be fairly well represented in terms of their equivalent simplified geometries for all the conditions examined. In the second section, instead, the rigid body resistance matrix developed as described before has been used to perform Brownian dynamic simulations under simple shear conditions over a wide range of Peclet numbers to estimate the first

order contribution of our aggregates to the viscosity in a dilute suspension. The dependence of the viscosity contribution on the cluster mass and morphology has been investigated thoroughly, wherein rather open structures ($d_f = 1.8$ and 2.1) showed a prefactor differing significantly from the coefficient of 2.5 proposed by Einstein for spherical particles. Conversely, for dense clusters ($2.5 \leq d_f \leq 3.0$) the spherical limit value was recovered. The viscosity contribution for all cluster properties have been successfully compared with the viscosity contribution of their equivalent ellipsoid. Finally, the linear viscoelasticity response of clusters as a function of frequency has been studied and modeled by means of a Maxwell viscoelastic model, and the dependence of its parameters on the cluster mass and morphology has been outlined.

The second part has been subdivided into three sections. In all cases, a dynamic model, coupling Stokesian Dynamics for estimating the hydrodynamic interactions with inter-particle interactions comprising of attractive van der Waals and repulsive Born interaction along with the tangential contact forces, was developed. In the first section we have focused on the first breakage event of colloidal aggregates in both simple shear and extensional flow, spanning a broad range of applied stresses. The time required to reach the first breakage event has been computed and inverted to obtain a breakage kernel that can be directly used for the solution of Population Balance Equations (PBEs). Through this breakup study the dependence of breakage rate, of the produced Fragment Mass Distribution (FMD), and of critical stable aggregate mass on the cluster mass and morphology and on the applied flow-field has been clearly presented. Moreover, a power law model for fitting the breakage kernel was successfully applied to all investigated conditions. In the second section, instead, the long term breakup dynamics of a cluster exposed to simple shear flow has been studied. First all, the dependence of the evolution of the average fragment size and number of fragments on the applied stress and the initial cluster mass and morphology has been presented. A universal scaling relating the steady-state FMD to the characteristics of all investigated aggregates has been proposed for all applied stress values. It was found that the total hydrodynamic force acting on an

aggregate controls the complete breakup kinetics and also the steady-state values of the resulting fragments. In addition, the fracture scaling law and its power law exponent have been determined. A special attention has been given to investigate the evolution of the average morphology of fragments in terms of their fractal dimension and coordination number and their dependence on the set of operating conditions is probed. For the evolution of coordination number increase at low stress values, decrease at high stresses, and almost no change at moderate stresses from the initial coordination number has been observed independent of the initial cluster properties. On the other hand, for the evolution of the fractal dimension two distinct regimes have been identified. In the last and third section of this second part of the thesis, a combined experimental and modeling study of the dynamics of colloidal aggregates breakage in contracting nozzle is presented. Aggregates having two different structures, open ($d_f = 1.7$) and dense ($d_f = 2.7$), generated under respectively stagnant and sheared conditions, and composed of two different sizes ($d_p = 90$ and 810 nm) of polystyrene particles have been produced, leading to four very different initial conditions. The produced aggregates were broken in a contracting nozzle connected between two syringes under a wide range of applied hydrodynamic stresses, always under very dilute conditions. The evolution of the average fragment size and fractal dimension were obtained by using a combination of light scattering measurement and confocal laser microscopy. The experimental flow-field conditions inside the nozzle were analyzed by performing a Computational Fluid Dynamics (CFD) study. Using these flow-field conditions simulations were performed to study the breakage process of aggregates under the same set of conditions as in the experiments. The experimental results have been compared with the model simulations both qualitatively and quantitatively and very good agreement between the two has been found. Additionally, simulations were used to explain various breakage phenomena such as the densification and the kinetics of breakup.

Zusammenfassung

In dieser Thesis präsentieren wir eine detaillierte Studie der hydrodynamischen Eigenschaften und der Zerfalldynamik eines einzelnen kolloidalen fraktalen Aggregats bestehend aus gleich grossen sphärischen Partikeln. Dabei wird ein breiter Bereich von Massen ($N = 10$ bis 1000) und Morphologien ($d_f = 1.8$ bis 3.0) abgedeckt, basierend auf einer Stokesian Dynamics Methode. Diese Thesis kann als aus zwei Teilen bestehend betrachtet werden. Im ersten Teil haben wir kolloidale Cluster als Starrkörper behandelt und ihre hydrodynamischen Eigenschaften abgeschätzt. Im zweiten Teil der Thesis haben wir mehrere wichtige Punkte bezüglich der Zerfalldynamik von kolloidalen Aggregaten untersucht.

Der erste Teil der Thesis kann weiter in zwei Sektionen unterteilt werden. In der ersten Sektion werden Starrkörperbewegungsgleichungen auf ein Stokesian Dynamics Modell angewandt um die grand resistance matrix eines fraktalen Clusters zu erhalten. Es wurden explizite Ausdrücke für jede einzelne Untermatrix berichtet, die die Grand rigid body matrix ausmachen. Die entwickelte Methodik wurde verwendet um die statischen (d.h. konfigurationsspezifischen) hydrodynamischen Eigenschaften von starren kolloidalen Aggregaten zu bestimmen. Die Abhängigkeit des translatorischen hydrodynamischen Radius und des hydrodynamischen Radius für Winkelgeschwindigkeit sowie des Trägheitsradius, und ihre relativen Verhältnisse auf die Aggregatsmasse und -morphologie wurde in Detail diskutiert. Zwei vereinfachte Modelle, nämlich äquivalente Kugel und äquivalentes Ellipsoid, wurden vorgeschlagen um das komplexe hydrodynamische Verhalten von Aggregaten mittels äquivalenter einfacher Geometrien, für welche die genauen Ausdrücke bekannt sind, zu beschreiben. Es wurde gefunden dass unter allen untersuchten Konditionen Aggregate recht gut mit ihren äquivalenten vereinfachten Geometrien repräsentiert werden können. Im zweiten Teil wurde

stattdessen die wie schon beschrieben entwickelte rigid body resistance matrix verwendet um Brownian Dynamics Simulationen unter einfachen Scherbedingungen über einen breiten Bereich von Peclet-Zahlen durchzuführen, um die Beiträge erster Ordnung zur Viskosität in verdünnter Suspension abzuschätzen. Die Abhängigkeit des Beitrags zur Viskosität von der Clustermasse und –morphologie wurde gründlich untersucht, wobei eher offene Strukturen ($d_f = 1.8$ und 2.1) einen Präfaktor zeigen, der significant abweicht von dem von Einstein für sphärische Partikel vorgeschlagenen Koeffizienten 2.5. Umgekehrt wurde für dichte Cluster ($2.5 \leq d_f \leq 3.0$) der sphärische Grenzwert erhalten. Der Beitrag zur Viskosität für alle Clustereigenschaften wurde erfolgreich verglichen mit dem Beitrag zur Viskosität durch ihr äquivalentes Ellipsoid. Letztlich wurde die viskoelastische Antwort von Clustern als Funktion der Frequenz untersucht und mittels einem Maxwell-Viskoelastizitätsmodell modelliert, und die Abhängigkeit seiner Parameter von der Clustermasse und –morphologie abgegrenzt.

Der zweite Teil wurde weiter in drei Sektionen unterteilt. In allen Fällen wurde ein dynamisches Modell entwickelt, das Stokesian Dynamics, um die hydrodynamischen Wechselwirkungen abzuschätzen, verbindet mit inter-Partikel Interaktionen, die anziehende van der Waals und abstossende Born Interaktionen sowie tangentielle Kontaktkräfte umfassen. In der ersten Sektion haben wir uns auf das erste Zerfallsereignis von kolloidalen Aggregaten in einfachen Scherbedingungen und Dehnströmung fokussiert, wobei ein breiter Bereich von angewendeten Scherkräften abgedeckt wurde. Die benötigte Zeit bis zum ersten Zerfallsereignis wurde berechnet und invertiert, wobei ein Zerfallskern erhalten wurde, der direkt zur Lösung von Populationsbilanzgleichungen (PBEs) verwendet werden kann. Durch diese Zerfallsstudie wurde die Abhängigkeit der Zerfallsrate, der produzierten Fragmentmassenverteilung (FMD) und der kritischen stabilen Aggregatsmasse von der Clustermasse und –morphologie und des angewendeten Flussfelds präsentiert. Darüberhinaus wurde ein Potenzgesetz zur Anpassung des Zerfallskerns in allen untersuchten Bedingungen erfolgreich angewandt. In der zweiten Sektion wurde stattdessen die langfristige Zerfallsdynamik eines Clusters untersucht, der einfachem Scherfluss ausgesetzt ist. Zuerst wurde

die Abhängigkeit der Entwicklung der durchschnittlichen Fragmentgrösse und der Anzahl von Fragmenten von der angewendeten Spannung und der anfänglichen Clustermasse und -morphologie präsentiert. Es wurde eine universelle Skalierung, die die Fragmentmassenverteilung aller untersuchter Aggregate im stabilen Zustand auf die angewendeten Scherkräfte bezieht, vorgeschlagen. Es wurde gefunden dass die totale hydrodynamische Kraft, die auf ein Aggregat wirkt, die komplette Zerfallskinetik und auch die Werte der entstehenden Fragmente im stabilen Zustand bestimmt. Darüberhinaus wurde das Bruchskalierungsgesetz und seine Potenzgesetzexponenten bestimmt. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Untersuchung der Entwicklung der durchschnittlichen Fragmentmorphologie bezüglich ihrer fraktalen Dimension und Koordinationszahl gewidmet und ihre Abhängigkeit von dem Satz von Betriebsbedingungen ist untersucht. Zwei verschiedene Regime wurden identifiziert. In der letzten und dritten Sektion dieses zweiten Teils der Thesis wird eine kombinierte experimentelle und modellierte Studie der Dynamik des kolloidalen Aggregatzerfalls in einer kontrahierenden Düse präsentiert. Aggregate mit zwei verschiedenen Strukturen, offen ($d_f = 1.7$) und dicht ($d_f = 2.7$), hergestellt unter stagnanten beziehungsweise Scherbedingungen, und bestehend aus zwei verschiedenen Grössen ($d_p = 90$ und 810 nm) von Polystyrolpartikeln wurden hergestellt, resultierend in vier sehr verschiedenen Anfangsbedingungen. Die produzierten Aggregate wurden in einer kontrahierenden Düse verbunden zwischen zwei Spritzen in einem breiten Bereich angewendeter hydrodynamischer Spannung zerbrochen, immer in sehr verdünnten Bedingungen. Die Entwicklung der durchschnittlichen Fragmentgrösse und fraktaler Dimension wurde durch eine Kombination von Lichtstreuungsmessungen und konfokaler Laser-mikroskopie erhalten. Die experimentellen Flussfeldbedingungen innerhalb der Düse wurden durch eine numerische Strömungsmechanikstudie analysiert. Diese Flussfeldbedingungen wurden verwendet um Simulationen zur Untersuchung des Zerfallsprozessen von Aggregaten unter dem selben Satz von Bedingungen wie in den Experimenten durchzuführen. Die experimentellen Ergebnisse wurden verglichen mit den Modellsimulationen und sowohl

qualitativ als auch quantitativ wurde sehr gute Übereinstimmung der beiden gefunden. Darüberhinaus wurden Simulationen verwendet um die verschiedenen Zerfallsphänomene wie die Verdichtung und die Zerfallskinetik zu beschreiben.