ETH zürich

ETH Library

Studies on the stability of liquid/liquid dispersions

theory and practice

Doctoral Thesis

Author(s):
Pu, Bing-Yin

Publication date:
1995

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-001508720

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.

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No. 11315

STUDIES ON THE STABILITY OF LIQUID/LIQUID DISPERSIONS — THEORY AND PRACTICE

ETH-BIBLIOTHEK ZURICH

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Science

presented by
BING-YIN PU
B.S. Chemistry Department, The East China Normal University, Shanghai, China
Master of Science, Chemistry Department, Hangzhou University, Hangzhou, China
born Aug. 19, 1944
citizen of Shanghai, China

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Stanley Hartland, examiner
Prof. Dr. Pier Luigi Luisi, co-examiner

1995

1

Abstract

The present work includes :

1. A study on the fundamental knowledge of sedimentation, flocculation and coalescence which is closely connected with the stability of liquid/liquid dispersion systems.

2. The chemical potential and coalescence force of the dispersed liquid drops are studied thermodynamically. The Young–Laplace equation of excess pressure in smaller liquid droplets is revised. A new generalized Young–Laplace equation is deduced which is simply and directly connected to small drop size spherical shape. Liquid drop free energy includes interface free energy, excess interface free energy and excess inner phase free energy. The chemical potential of smaller liquid droplet is higher than that of the bigger one. The free energy of smaller liquid drop should be $\Delta G_{total} = \Delta G_{\sigma} + \Delta G_{r}$.

3. A binary coalescence model of a two–component oil mixture in water system to simulate the coalescence phenomenon in an ideal dispersion has been set up. The original coalescence driving force directly connected to the chemical potential difference of the oil drops has been investigated under a mimetic 'weightlessness' condition. The coalescence time is defined as the binary coalescence time. The relationship between binary coalescence time (t_b) and drop size can be expressed as $t_b = \frac{\mu_d \ln(\frac{h_{oi}}{h_{or}})}{2\Delta\sigma_i} be$.

4. Investigation extended to the relationship between the chemical reactions at the interface and interfacial phenomena, the stability behavior of liquid/liquid dispersion systems and their applications. Five different liquid/liquid dispersion systems and related interfacial chemical reactions were investigated :

(a) A chemical method using a water–soluble polymer (polyvinylalcohol), which reacts with small aldehyde molecules, was developed to separate a stable 50% brine–

in–crude–oil emulsion. The polymer is acetalized by the aldehydes to produce a third phase at droplets interface which accelerates the processes of sedimentation, flocculation and coalescence (B.Y.Pu and S. Hartland, 1990) [94].

(b) An inorganic chemical reaction which produces a third phase at the interface was used to break a stable 50% brine–in–crude–oil emulsion. The chemical treatment accelerates the processes of flocculation, coalescence and sedimentation. Separation of a stable 50% brine (10% NaCl) emulsion was achieved at room temperature by using calcium chloride and sodium silicate (B.Y.Pu and S.Hartland, 1991) [95].

(c) Chemical reactions between polyvinylalcohol in the water phase and isobutylaldehyde and butylaldeheyde in the toluene phase produce a third phase which immediately encapsules each toluene drop. These interfacial chemical reactions were used to measure the drop size distribution in liquid/liquid dispersions (W.Q.Zhao,B.Y.Pu and S.Hartland, 1991) [110].

(d) Interfacial chemical reactions between metal chelates in organic phase and hydrogen ions in the water phase were used to accelerate the mass transfer process. This emulsion technique was used to directly determine zinc and manganese in organic reactants by atomic absorption spectrometry (L.Steiner, M.L.Xing, B.Y.Pu and S.Hartland, 1991) [62].

(e) Natural surfactants in crude oil were isolated and their surface and interface properties were investigated. Artificial water–paraffine emulsions stabilized by the natural surfactants were made in different conditions and their stability was observed.

Experimental results prove that the introduction of a chemical reaction at the interface strongly affects its liquid/liquid dispersion interfacial behavior. As a result, interfacial chemical reactions (1) accelerate the process of demulsification of brine–in–crude–oil emulsions, (2) encapsule toluene drops to prevent drops from coalescing and (3) increase the speed and efficiency of the mass transfer process. Mechanisms of interfacial chemical reactions for demulsification, encapsulation and mass transfer are proposed. In the treatment of liquid/liquid dispersion systems in industrial production, the chemical reaction at the interface is an important factor which should not be neglected.

5. The maximum liquid drop volume (v_{max}) is measured by using a sucking back technique of the micrometer syringe piston. Different very viscous liquids are measured by (v_{max}) and (v_f) methods to observe the viscosity effect on the tension measurement. No apparent variation of tension data are existed by means of Harkins–Brown factors and the theoretical correction factors in the viscosity range of 0.590–10090 centipoise.

2

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst:

1. Ein Studium über die Grundlagen der Sedimentation, Flokkulation und Koaleszenz, welche nahe mit der Stabilität der Flüssigkeit / Flüssigkeit—Dispersions—Systeme verbunden sind.

2. Das chemische Potential und die Koaleszenz–Kraft der Flüssigkeitstropfen der Dispersion wurden thermodynamisch untersucht. Die Gleichung von Young–Laplace über Überdruck in Flüssigkeitstropfen ist bewiesen. Es wurde eine neue verallgemeinerte Young–Laplace–Gleichung gefunden, welche einfach und direkt mit der Tropfengrösse verbunden ist. Die Freie–Energie des Flüssigkeitstropfen enthält die Freie–Energie der Grenzfläche, ein Überschuss an Freier–Energie der Grenzfläche und ein Überschuss an Innerphasen–Freier–Energie. Das chemische Potential von kleineren Flüssigkeitstropfen ist höher als das von Grösseren. Die Freie–Energie der kleineren Flüssigkeitstropfen sollte $\Delta G_{total} = \Delta G_{\sigma} + \Delta G_{r}$ sein.

3. Es wurde ein Zweier–Koaleszenz–Modell mit einer Zweikomponenten–Ölmischung im Wassersystem gemacht, um das Koaleszenz–Phänomen in einer idealen Dispersion zu simulieren. Die Bewegungskraft der Original–Koaleszenz, welche direkt mit der chemischen potenziellen Differenz der Koaleszenz der Öltropfen verbunden ist, wurde unter Nachahmung der Gewichtslosigkeit untersucht. Die Koaleszenzzeit ist definiert als Zweier–Koaleszenzzeit. Die Beziehung zwischen der Zweier–Koaleszenzzeit und der Tropfengrösse kann durch die Gleichung $t_b = \frac{\mu_d \ln(\frac{h_{oi}}{h_{or}})}{2\Delta\sigma_i} be$ ausgedrückt werden.

4. Ausgedehnte Untersuchungen über die Beziehung zwischen den chemischen Reaktionen an der Grenzfläche und den Grenzflächen–Phänomenen, dem Stabilitäts–Verhalten der Flüssigkeit/Flüssigkeit–Dispersions–Systeme und deren Verwendungen. Es werden fünf verschiedene Flüssigkeit/Flüssigkeit–Dispersions–Systeme und

betreffende chemische Reaktionen der Grenzfläche untersucht.

(a) Es wurde eine chemische Methode mit wasserlöslichen Polymeren (Polyvinylalkohol), welcher mit kleinen Aldehyd Molekülen reagiert, entwickelt, um stabile 50% Sole in Rohöl–Emulsion zu brechen. Polymere werden durch Aldehyde acetalisiert, um eine dritte Phase der Tröpfchen auf der Grenzfläche hervorzubringen. Dies bewirkt eine Beschleunigung des Prozesses der Sedimentation, der Flokkulation sowie der Koaleszenz (B.Y.Pu and S. Hartland, 1990) [94].

(b) Um stabile 50% Sole in Rohöl–Emulsion zu brechen, wurde eine anorganische chemische Reaktion, welche eine dritte Phase auf der Grenzfläche produziert, benutzt. Die chemische Behandlung beschleunigt die Prozesse der Flokkulation, der Koaleszenz und der Sedimentation. Die Trennung von stabilen 50% Sole (10% NaCl)–Emulsion wurde bei Raumtemperatur mit Kalzium–Chlorid und Natrium–Silikat ausgeführt (B.Y.Pu and S.Hartland, 1991) [95].

(c) Chemische Reaktionen zwischen Polyvinylalkohol in Wasserphase, Isobutylaldehyd und Butylaldehyd in Toluol Phase erzeugen eine dritte Phase, welche sofort jeden Toluol–Tropfen einbettet. Diese chemischen Reaktion der Grenzfläche wurde zur Messung der Tropfenverteilung in Flüssigkeit/Flüssigkeit–Dispersion benutzt (W.Q. Zhao,B.Y.Pu and S.Hartland, 1991) [110].

(d) Chemische Grenzflächen–Reaktionen zwischen Metall–chelaten in einer organischen Phase und Wasserstoff–Ionen in einer Wasserphase wurden benutzt um die Stoffaustausch–Prozesse zu beschleunigen. Mit dieser technischen Emulsion kann Zink und Mangan im organischen Ausgangsstoff mit Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt werden (L.Steiner, M.L.Xing, B.Y.Pu and S.Hartland, 1991) [62].

(e) Natürliche Surface–Active–Agents in Rohöl wurden isoliert und die Eigenschaften ihrer Oberfläche und der Grenzfläche untersucht. Es wurden durch natürliche Surface–Active–Agents stabilisierte künstliche Wasser–Paraffin–Emulsionen in verschiedenen Konditionen gemacht und ihre Stabilität beobachtet.

Die Resultate der Experimente beweisen, dass die Einführung einer chemischen Reaktion auf der Grenzfläche das Verhalten der Flüssigkeit/Flüssigkeit–Dispersion Grenzfläche stark beeinflusst. Die Resultate der chemischen Grenzflächen–Reaktion sind : (1) Beschleunigung des Demulgierungs–Prozesses der Sole in Rohöl–Emulsion. (2) Einbettung der Toluol Tropfen um die Koaleszenz der Tropfen zu verhindern. (3) Zunahme der Geschwindigkeit und der Leistungsfähigkeit des Stoffaustauschprozesses. Die Meschanismen der chemischen Grenzflächen–Reaktionen zu Demulgierung, Einbettung und Stoffaustausch werden vorgeschlagen. In der Behandlung, der Flüssigkeit /Flüssigkeit–Dispersions–Systeme in der industriellen Produktion ist die chemische Grenzflächen–Reaktion ein wichtiger Faktor, der nicht vernachlässigt werden sollte.

5. Das maximale Volumen des Flüssigkeitstropfens wurde mit Rückzugstechnik des Spritzekolbens gemessen. Um die Wirkung der Viskosität auf die oberfläche Spannungsmessung zu überwachen, verschiedene Flüssigkeiten von grosse Viskosität wurden mit beider Methoden $\mathbf{v_{max}}$ und $\mathbf{v_f}$ gemessen. Von der gemessenen oberflächen Spannungsdaten, mit Hilfe von beider Faktoren, Harkins–Brown und die theoretische Korrektion, weisen keine offensichtliche Variationen in Viskositätsbereich von 0.590–10090 Centipoise auf.