

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Analisi sperimentale sulla distribuzione  
dimensionale di bolle in recipienti agitati  
operanti con sistemi coalescenti e non  
coalescenti**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Francesco Nerini

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Alessandro Paglianti

**CORRELATORE**

**Prof.** Federico Alberini



# INDICE

<b>ABSTRACT</b> .....	1
<b>INTRODUZIONE</b> .....	2
<b>Capitolo 1. STATO DELL'ARTE</b> .....	3
<b>1.1 Stato dell'arte sul fenomeno di trasferimento di materia</b> .....	3
1.1.1 Diffusione molecolare.....	4
1.1.2 Teoria dei due film .....	6
1.1.3 Trasferimento di materia convettivo .....	8
1.1.4 Dimensioni delle bolle e parametri matematici per descriverle .....	11
<b>1.2 Stato dell'arte sulla coalescenza e rottura delle bolle in sistemi bi-fasici gas liquido</b> .....	15
1.2.1 Fenomeno di coalescenza .....	15
1.2.2 Fenomeno di rottura delle bolle.....	32
1.2.3 Correlazioni semi-empiriche.....	38
<b>1.3 Stato dell'arte sulla miscelazione gas-liquido in sistemi turbolenti</b> .....	42
1.3.1 Componenti.....	43
1.3.2 Meccanismo di miscelazione .....	48
1.3.3 Potenze e cavità.....	52
<b>Capitolo 2. MATERIALI E METODI</b> .....	61
<b>2.1 Materiali e metodi adoperati per il rilevamento delle potenze</b> .....	61
<b>2.2 Materiali e metodi adoperati per la misurazione del diametro delle bolle</b>	64
2.2.1 Programma di analisi <i>Adaptive Shadow Tracking</i> .....	65
<b>Capitolo 3. RISULTATI SPERIMENTALI</b> .....	79
<b>3.1 Risultati sperimentali di potenze e cavità</b> .....	79
3.1.1 Potenze rilevate in acqua demineralizzata .....	80
3.1.2 Potenze rilevate in soluzioni diluite di NaCl.....	85

<b>3.2 Risultati sperimentali relative alle dimensioni delle bolle</b> .....	96
3.2.1 Design of Experiment (DOE).....	96
3.2.2 Diametri rilevati in acqua demineralizzata (soluzione coalescente) .....	108
3.2.3 Diametri rilevati in soluzione diluita di NaCl (coalescenza inibita) .....	115
<b>CONCLUSIONI</b> .....	120
<b>APPENDICE</b> .....	122
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	126



## **ABSTRACT**

Uno studio su un reattore bifase gas-liquido agitato meccanicamente è stato condotto per diverse condizioni operative, investigando vari regimi fluidodinamici turbolenti in bifase gas-liquido. Per caratterizzare tale sistema, sono state dapprima condotte misure sperimentali di potenza e dimensione di cavità in soluzioni coalescenti e non coalescenti. Le differenze riscontrate sono state discusse, cercando di identificare la relazione intercorrente tra questi due parametri.

La caratterizzazione del sistema è poi proseguita con la misurazione delle dimensioni delle bolle di gas, tramite l'impiego di tecniche di diagnostica ottica, in condizioni di coalescenza e non coalescenza. I dati sperimentali sono stati comparati con correlazioni presenti in letteratura, i parametri di tali correlazioni sono stati estrapolati per tali analisi.

## INTRODUZIONE

Lo studio e la comprensione dei fenomeni che regolano il trasferimento di materia all'interfaccia tra due fasi è di primaria importanza per lo sviluppo di processi biotecnologici, quali ad esempio i fermentatori utilizzati nei più svariati campi di applicazione. Sempre più spesso, nella fase di scale-up di un processo, si cerca di estrapolare correlazioni semi-empiriche che ci permettano di velocizzare i vari passaggi così da arrivare in tempi soddisfacenti alla progettazione dell'apparecchiatura industriale. Nel presente elaborato si discute il lavoro condotto su un reattore modello, in cui sono stati studiati fenomeni fisici e fluidodinamici. Questo studio ha riguardato soprattutto la rilevazione di parametri connessi al trasferimento di materia all'interfaccia gas-liquido. Sono stati studiati i regimi fluidodinamici di maggior interesse dal punto di vista industriale, a diverse condizioni di velocità di agitazione e di portate di gas. I parametri su cui ci siamo concentrati maggiormente sono le dimensioni della fase dispersa, responsabili dell'area interfacciale di trasferimento di materia, per le varie condizioni operative. Sono state estrapolate correlazioni empiriche relative ai risultati sperimentali, comparate con quelle già presenti in letteratura.

# Capitolo 1. STATO DELL'ARTE

## 1.1 Stato dell'arte sul fenomeno di trasferimento di materia

In molti dei processi chimici e biotecnologici più comuni, uno dei fenomeni più importanti che regola le reazioni che avvengono, e che presenta molti nodi significativi nello sviluppo del processo stesso, è il trasferimento di materia. Questo, infatti, ci permette di valutare ad esempio come un soluto trasferisca la propria quantità di materia al solvente per dare il prodotto desiderato piuttosto che stimare come una fase gassosa fornisca nutrienti (quindi ossigeno) ai microorganismi presenti in un fermentatore o in un processo biotecnologico più in generale. Prendendo come caso di riferimento un fermentatore, ad esempio, risulta evidente come la concentrazione di ossigeno racchiusa dalle superfici delle bolle della fase gassosa sia di gran lunga maggiore rispetto a quella che occorre per raggiungere le condizioni di equilibrio. Si viene così ad instaurare un gradiente di concentrazione, questo gradiente di concentrazione è una delle principali cause del fenomeno di trasferimento di materia. Il gradiente di concentrazione è a tutti gli effetti la forza motrice del trasferimento di materia, ed ha la stessa valenza della temperatura nel trasferimento di calore.

Volendo rappresentare in modo estremamente semplificato quanto appena descritto con una semplice formula potremmo scrivere:

$$\text{velocità di trasferimento} \propto (\text{superficie trasferimento}) \times (\text{forza motrice}) \quad (1.1)$$

Dove la velocità di trasferimento di materia è appunto proporzionale all'area disponibile per il trasferimento stesso e ad una forza motrice (abbreviata in *f.m.* nell'Eq. 1.2) che è stata individuata in questo caso dal gradiente di concentrazione. Se volessimo poi esplicitare il coefficiente di proporzionalità dell'Eq. 1.1 dovremmo introdurre il coefficiente di trasferimento di materia, quindi andrebbe riscritta come segue:

$$\text{portata di trasferimento} = (\text{coeff. trasf. massa}) \times (\text{area trasferimento}) \times (\text{f.m.}) \quad (1.2)$$

Il coefficiente di trasferimento di materia verrà trattato più approfonditamente nei prossimi paragrafi, così come la superficie di trasferimento; mentre la forza motrice

relativa al gradiente di concentrazione del soluto non verrà trattata in questo studio. Già da una prima osservazione risulta però evidente come il trasferimento di materia sia facilitato da un incremento delle forze motrici in gioco ma soprattutto, per quanto concerne l'argomento centrale di questo studio, delle aree di trasferimento disponibili. Proprio riguardo a questo ultimo aspetto si colloca questo lavoro, volgendo in particolare l'attenzione sulle dimensioni delle bolle di gas in sistemi agitati bifasici gas-liquido.

In molti ambienti di reazione, infatti, come ad esempio nei fermentatori, un apporto di ossigeno costante ed elevato è di fondamentale importanza per l'instaurarsi e per l'ottenimento dei prodotti desiderati; e proprio la velocità di trasferimento di materia può influenzare questo aspetto condizionando di conseguenza parametri chimici di riferimento come velocità di conversione, resa etc. Per i fluidi quiescenti, il trasferimento di materia è regolato dal fenomeno di diffusione molecolare. Nella maggioranza dei casi reali però, si ha a che fare con fluidi in movimento, spesso anche soggetti ad un moto turbolento, è proprio questo il nostro caso. In questa situazione il trasferimento di materia è regolato, oltre che dalla diffusione molecolare, dal fenomeno di trasferimento convettivo.

Trattiamo più approfonditamente i due fenomeni appena descritti, illustrando anche equazioni e modelli teorici sviluppati nel corso degli anni, al fine di collocare adeguatamente l'obiettivo di questo lavoro in un quadro generale complessivo.

### **1.1.1 Diffusione molecolare**

La diffusione molecolare è il fenomeno responsabile del trasferimento di materia in sistemi dove è presente un gradiente di concentrazione. Questa diffusione avviene nella direzione tale per cui questo gradiente si annulla, ovvero da zone a maggiore concentrazione di un certo componente a zone di minor presenza se non totale assenza dello stesso. La diffusione è un fenomeno caratteristico e sempre presente in qualsiasi sistema in cui sia presente un processo di trasferimento di materia, indipendentemente dal tipo di reazione interessata e dal numero di fasi presenti.

Ogni qualvolta non sia presente un'adeguata movimentazione di un fluido (es. scarsa agitazione) l'unica causa di omogenizzazione e di trasferimento di massa è dovuta al movimento randomico delle molecole, che permettono quindi il progredire (anche se minimo) di una reazione attraverso la sola diffusione molecolare. Per spiegare meglio questo fenomeno assumiamo inizialmente di avere un sistema mono-fase in cui sono

presenti due soli componenti A e B ed in cui il trasferimento di massa dal componente A avviene attraverso una sezione di area  $a$  perpendicolare alla direzione del flusso, come mostrato in Fig. 1.1.

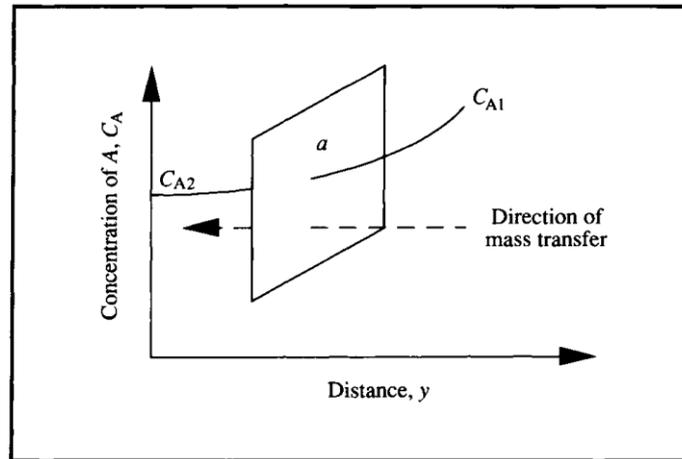


Figura 1.1: Gradiente di concentrazione del componente A che induce il trasferimento di massa attraverso la sezione di area  $a$  perpendicolare al flusso. <sup>1</sup>

La situazione rappresentata nella figura sovrastante può essere descritta dalla seguente legge di diffusione di Fick:

$$J_A = \frac{N_A}{a} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dy} \quad (1.3)$$

dove:

$J_A$  = flusso di massa del componente A ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )

$N_A$  = portata del trasferimento di massa del componente A ( $\text{mol s}^{-1}$ )

$a$  = area attraverso cui avviene il trasferimento ( $\text{m}^2$ )

$D_{AB}$  = coefficiente di diffusione o diffusività ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) del componente A nella miscela contenente A e B

$dC_A/dy$  = il gradiente di concentrazione di A lungo la direzione  $y$

Il segno meno davanti alla diffusività sta ad indicare come la direzione del trasferimento di massa avvenga sempre da alte verso basse concentrazioni, in direzione contraria al gradiente di concentrazione stesso. Anche la I legge di Fick conferma come la diffusione possa essere migliorata incrementando l'area disponibile per il trasferimento, il gradiente di concentrazione nel sistema e la diffusività. Il coefficiente

$D_{AB}$  è strettamente relazionato ai materiali di interesse ed i suoi valori sono spesso tabulati, data anche la difficoltà nel calcolarli sperimentalmente. Il suo valore dipende anche dalla temperatura e dalla pressione, ma dato che lavoreremo sempre a temperatura e pressione costante, questo aspetto risulta trascurabile per lo svolgimento del nostro lavoro. La diffusione molecolare è utile per spiegare soprattutto i fenomeni che avvengono all'interfaccia tra fasi diverse. Nonostante in ambito industriale la stragrande maggioranza dei bioprocessi che prevedono il trasferimento di materia includono la miscelazione dei fluidi, persistono comunque delle situazioni in cui la diffusione gioca un ruolo fondamentale. Per esempio, in presenza di regimi di alta turbolenza, si continua comunque ad avere fenomeni di diffusione a livello molecolare; la miscelazione su scala molecolare si basa quindi sulla diffusione come fase finale del processo di miscelazione. Oppure nei sistemi biologici in cui si ha a che fare con reazioni in fasi solide, spesso il trasferimento di massa all'interno di queste fasi non è assistito dalla convezione del bulk del fluido; l'unico meccanismo per il trasferimento di massa intraparticellare risulta quindi essere la diffusione molecolare. Infine, il caso più emblematico per spiegare l'importanza della diffusione è dato da sistemi, molto frequenti, come il nostro in cui il trasferimento di massa avviene in zone di confine di fasi diverse. Infatti, quando fasi diverse vengono in contatto, la velocità del fluido nelle immediate vicinanze dell'interfaccia subisce una notevole riduzione a causa della presenza di un film stagnante (vedi paragrafo 1.1.2) generato dall'interfaccia stessa; la diffusione diventa quindi cruciale in questo caso per il trasferimento di massa attraverso l'interfaccia tra le due fasi <sup>1</sup>.

### **1.1.2 Teoria dei due film**

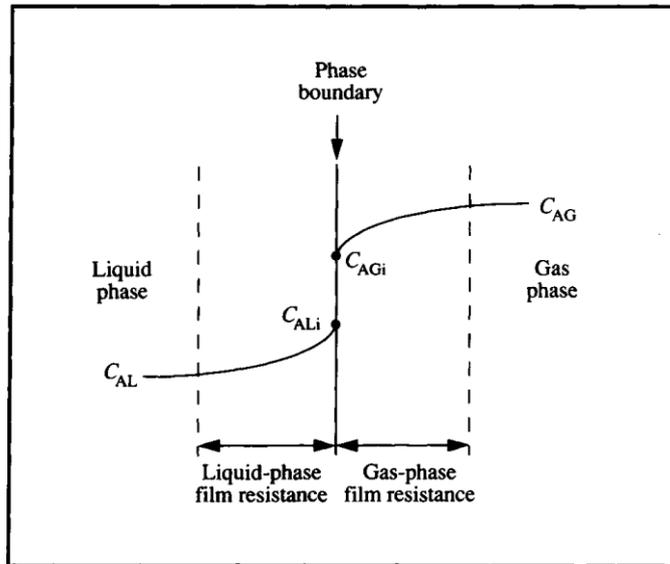
La seguente teoria è un modello utile per spiegare il trasferimento di massa tra due fasi. Infatti, il trasferimento di materia di soluto da una fase ad un'altra implica diversi step. Cercando di semplificarlo il più possibile possiamo riassumerlo in tre stadi principali:

un primo stadio in cui avviene il trasporto dal bulk della prima fase alla zona di confine (interfaccia), il secondo in cui c'è il passaggio di materia attraverso l'interfaccia, ed infine il terzo ed ultimo stadio in cui avviene il trasporto dall'interfaccia al bulk della seconda fase.

Come già detto in precedenza il fenomeno responsabile del trasporto di materia all'interfaccia è la diffusione nella zona dei due film (secondo stadio), mentre quello

responsabile nel cuore delle due fasi è la convezione (primo e terzo stadio); ipotizzando sempre una condizione di equilibrio.

La teoria del film è basata sulla semplificazione per cui, ogni qualvolta ci sia contatto tra due diverse fasi, si venga a formare un film di fluido; in cui è concentrata la resistenza al trasferimento di materia.



*Figura 1.2: Resistenza al trasferimento di massa compiuta dal doppio film stagnante presente all'interfaccia gas-liquido. <sup>1</sup>*

Quanto appena detto può essere rappresentato dalla Fig. 1.2, in cui siamo arrivati a rappresentare il trasferimento di materia tra due fasi e non più in monofase come raffigurato in Fig. 1.1. In questo caso si è considerato il trasferimento di materia del componente A attraverso due fasi gas-liquido, le due linee tratteggiate indicano lo spessore infinitesimale del doppio film stagnante (ognuno relativo ai due lati dell'interfaccia) che si viene a formare, in accordo con questa teoria, in corrispondenza delle zone di confine tra due fasi immiscibili. In questa zona, infatti, la turbolenza viene meno e il trasferimento di materia è a carico esclusivo della diffusione. Gran parte della resistenza complessiva al trasferimento di materia risiede proprio in questi film piuttosto che nel bulk dei fluidi. Quindi, anche se questi fluidi godono nel cuore di una buona miscelazione, la diffusione del componente A è cruciale per la riuscita finale del trasferimento di materia proprio a causa della velocità relativa dei fluidi prossima allo zero in corrispondenza delle interfacce di fase. Va inoltre tenuto di conto del fatto che il trasferimento di materia viene assunto come un fenomeno all'equilibrio, e non

transitorio, all'interfaccia; quindi, talmente veloce che avviene continuamente senza variare nel tempo a parità di condizioni operative. Possiamo quindi concludere che senza il fenomeno della diffusione molecolare non può avvenire nessun trasferimento di massa.

### 1.1.3 Trasferimento di materia convettivo

Come già introdotto nei paragrafi precedenti, il trasferimento di materia convettivo si riferisce al trasferimento che si verifica in presenza di masse fluidi movimentati. Come detto, la diffusione si verificava ogni qualvolta è presente un gradiente di concentrazione e quindi una forza motrice; tuttavia, se a questo fenomeno sommiamo gli effetti del movimento della massa di fluido, la velocità complessiva del trasferimento di massa sarà maggiore a causa del contributo delle correnti convettive. Ricontriamo quindi una sinergia tra questi due fenomeni che contribuiscono in modo diverso, o ma complementare, al trasferimento di massa complessivo.

Per ogni componente, possiamo esprimere la forza motrice del trasferimento in termini di differenza di concentrazione; inoltre avendo anche introdotto la teoria dei due film nel paragrafo precedente possiamo adesso raggruppare e riscrivere le Eq. 1.2 e 1.3 come segue:

$$N_A = k a \Delta C_A = k a (C_{A0} - C_{Ai}) \quad (1.4)$$

dove:

$N_A$  = velocità del trasferimento di massa volumetrico ( $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

$k$  = coefficiente di trasferimento di massa ( $\text{L s}^{-1}$ )

$a$  = area interfacciale per unità di volume ( $\text{m}^{-1}$ )

$C_{A0}$  = concentrazione del componente A nel bulk lontano dall'interfaccia

$C_{Ai}$  = concentrazione del componente A all'interfaccia

Più nello specifico il termine  $a$ , che rappresenta a tutti gli effetti un'area superficiale, è strettamente legato alle dimensioni delle bolle di gas. A parità di volume della fase dispersa, particelle più piccole presentano un'area superficiale maggiore, questo si traduce in un incremento del termine  $a$  relativo all'area interfacciale disponibile al trasferimento di massa e quindi in un aumento della velocità di questo fenomeno.

Possiamo poi semplificare l'Eq. 1.4 come segue:

$$N_A = \frac{\Delta C_A}{R_m} \quad (1.5)$$

Questa resistenza può essere a sua volta espressa come:

$$R_m = \frac{1}{ka} \quad (1.6)$$

Da quest'ultima equazione risulta ancora una volta più evidente l'effetto del coefficiente  $k$  e dell'area superficiale  $a$  sul valore della resistenza, incrementando  $k$  o  $a$  implica un miglioramento dei fenomeni. Il trasferimento di materia accoppiato al moto di fluidi risulta più complicato da studiare rispetto al solo trasferimento di massa diffusivo trattato in precedenza. Questo perché il termine  $k$ , ad esempio, che riflette il contributo al trasferimento da parte di tutti i processi coinvolti nel sistema, può dipendere da vari effetti spesso combinati tra di loro. Questi effetti includono aspetti fluidodinamici, ingegneristici e chimici fisici del sistema come velocità di flusso, geometrie del reattore e proprietà reologiche dei fluidi come viscosità e diffusività. Data la grande difficoltà nel tener conto simultaneamente di tutti questi aspetti, spesso non si riesce a calcolare in modo attendibile questo parametro, preferendo così misurarlo sperimentalmente o attraverso correlazioni presenti in letteratura. Questi aspetti verranno comunque approfonditi in un capitolo seguente dove si tratterà il mixing dei fluidi e la relativa reattoristica. In generale rimangono le regole guida per cui riducendo lo spessore del doppio strato, grazie ad esempio all'agitazione, oppure aumentando l'area di scambio riducendo le dimensioni delle bolle di gas, riusciamo a migliorare il trasferimento di materia.

### **1.1.3.1 Trasferimento di massa gas-liquido**

Nei bioprocessi possono avvenire trasferimenti di massa in sistemi bifasici o trifasici che vedono coinvolte fasi gassose, liquide e solide. In questo studio ci concentreremo sul trasferimento bifasico gas-liquido; questo è infatti di primaria importanza in tali processi data la richiesta di ossigeno per le fermentazioni aerobiche.

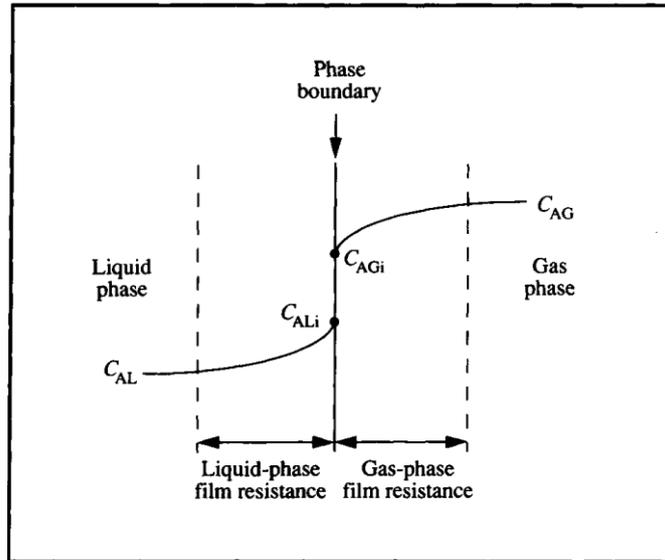


Figura 1.3: Gradienti di concentrazione per il trasferimento di massa gas-liquido. <sup>1</sup>

Assumiamo che il soluto A venga trasferito dalla fase gassosa a quella liquida. Da Eq. 1.4, la velocità del trasferimento di massa di A attraverso lo strato limite di gas può essere allora riscritta, per il lato liquido, come segue:

$$N_{AL} = k_L a (C_{ALi} - C_{AL}) \quad (1.7)$$

dove  $k_L$  è appunto il coefficiente di trasferimento di massa della fase liquida. Generalmente in questi sistemi il fattore limitante è sempre la resistenza da lato liquido, ovvero  $k_L$ , a causa della limitata solubilità del gas in questa fase. Il coefficiente di trasferimento del lato gas invece ( $k_G$ ), essendo proporzionale alla diffusività del gas, sarà molto grande. Per concentrazioni diluite di molti gas e per un ampio intervallo di concentrazione di alcuni di questi, la concentrazione di equilibrio nella fase gas è una funzione lineare della concentrazione in fase liquida.

Questo può essere espresso introducendo il fattore di ripartizione  $m$  ( $C_{ALi} = C_{AGi}/m$ ), che ci permette di riscrivere l'Eq. 1.7 come segue:

$$N_A \left( \frac{1}{mk_G a} + \frac{1}{k_L a} \right) = \frac{C_{AG}}{m} - C_{AL} \quad (1.8)$$

Attraverso questa possiamo definire anche il coefficiente di trasferimento di massa complessivo per la fase liquida  $K_L$ , definito come:

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{m k_G a} + \frac{1}{k_L a} \quad (1.9)$$

Potendo così riscrivere:

$$N_A = K_L a (C_{AL}^* - C_{AL}) \quad (1.10)$$

dove  $C_{AL}^*$  è la concentrazione di A nella fase liquida in equilibrio con  $C_{AG}$ .

Nella realtà, ottenere  $C_{AL}$  ed  $m$  è ragionevolmente semplice. Tuttavia, risulta difficile valutare l'area interfacciale  $a$ . Per i sistemi gas-liquido questo fattore dipende dal numero e dalle dimensioni di bolle che si generano nel sistema, che a loro volta dipendono da molti aspetti che agiscono spesso in concomitanza come velocità di agitazione, portate di gas e proprietà reologiche del sistema. I coefficienti di trasferimento di massa vengono quindi spesso stimati usando correlazione empiriche presenti in letteratura. Abbiamo fatto cenno in precedenza al coefficiente di trasferimento del lato gas invece ( $k_G$ ), affermando che sia molto grande per soluti come l'ossigeno ed andando ad azzerare quindi il termine in cui compare a denominatore nell'Eq. 1.9. Ne consegue che  $K_L$  è approssimativamente uguale a  $k_L$ ; il che conferma che in sistemi in cui si ha  $a$  che fare con soluti quali l'ossigeno tutta la resistenza che il trasferimento di massa incontrerà all'interfaccia tra le due fasi è da attribuirsi al lato liquido.

#### 1.1.4 Dimensioni delle bolle e parametri matematici per descriverle

L'efficienza del trasferimento di massa dipende in larga misura dalle caratteristiche delle bolle nel mezzo liquido. Le dimensioni ed il comportamento delle bolle influenza fortemente il valore del termine  $k_L a$ ; alcune proprietà influenzano maggiormente il coefficiente di scambio  $k_L$  mentre altre l'area interfacciale  $a$ . Fermentatori agitati sono usati principalmente per culture aerobiche. La proprietà più importante delle bolle di gas nei fermentatori risulta essere la loro dimensione (e distribuzione della popolazione). Per un dato volume di gas, si ha un'area interfacciale  $a$  maggiore se il gas è disperso in bolle più piccole rispetto a bolle di dimensioni maggiori; pertanto, un obiettivo importante nella progettazione dei bioreattori resta il raggiungimento di un elevato livello di dispersione del gas. Oltre a questo, ci sono altri importanti vantaggi

associati a bolle più piccole. Infatti, le bolle più piccole sono caratterizzate da una velocità di risalita più lenta; di conseguenza, rimanendo più a lungo disperse nel liquido, forniscono più tempo all'ossigeno per disciogliersi in esso. Bolle più piccole creano quindi un elevato *gas hold-up*, corrispondente alla frazione di volume del reattore occupata dalla fase gas e definita dalla seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{V_G}{V_L + V_G} \quad (1.11)$$

dove:

$\varepsilon$  = gas hold-up

$V_G$  = volume delle bolle di gas nel reattore

$V_L$  = volume di liquido

Dal momento che l'area interfacciale totale per il trasferimento dell'ossigeno dipende dal volume totale di gas nel sistema e dalle dimensioni medie delle bolle, una velocità di trasferimento di massa elevate viene raggiunta in corrispondenza di elevati valori di gas hold-up. Le dimensioni finali delle bolle sono determinate da vari aspetti che hanno spesso ruoli contrapposti, i due principali sono l'azione della girante e la coalescenza. Mentre il primo fenomeno porta, attraverso la rotazione dell'impeller e l'azione delle sue lame, alla rottura delle bolle di gas più grandi provenienti dallo sparger e alla dispersione delle stesse nel sistema; il secondo invece prevede che queste sotto opportune condizioni (vedi capitolo 2), incontrandosi soprattutto nel bulk del sistema, si aggregano ridando vita a bolle di dimensioni maggiori. Noti tutti i vantaggi connessi a bolle di dimensioni ridotte, va comunque tenuto conto del fatto che esistono dei limiti anche in tal senso. Infatti, nei bioreattori, bolle di diametri molto inferiori ad 1 mm possono dare alcuni effetti indesiderati. In queste bolle la concentrazione di ossigeno si equilibra in pochi secondi con quella presente nel mezzo, ne consegue che il gas hold-up non riflette più in modo appropriato la capacità di trasferimento di massa del sistema. Questi problemi incontrati con bolle di dimensioni molto ridotte sono amplificati qualora si abbia a che fare con fluidi viscosi Non Newtoniani; in questi fluidi, infatti, le bolle più piccole rimangono all'interno del sistema per tempi lunghissimi data la loro scarsissima velocità di risalita. Perciò in genere, per colture viscosi si tende a preferire bolle di dimensioni maggiori rispetto a quelle usualmente osservate in altri

sistemi <sup>2</sup>. Le dimensioni delle bolle influenzano in secondo luogo anche il valore del  $k_L$ . Infatti, nella maggior parte dei brodi di fermentazione, se le bolle presentano diametri minori di 2-3 mm, risulta preponderante il ruolo della tensione superficiale che domina il comportamento della superficie delle bolle. Sotto questa soglia le bolle sembrano comportarsi come sfere rigide, in cui quindi non si ha ricircolazione interna di gas e soprattutto le superfici risultano immobili. Ne consegue una forte diminuzione del valore del  $k_L$ . Di contro, dimensioni delle bolle maggiori di 3 mm sviluppano una circolazione interna di gas soddisfacente e soprattutto una superficie mobile; queste bolle sono quindi in grado di muoversi più facilmente in tutto il sistema aumentando la miscelazione, il  $k_L$  e di conseguenza la velocità del trasferimento di massa.

Una parte consistente del lavoro sperimentale presentato in questo elaborato riguarda la misurazione delle dimensioni di bolle in un reattore agitato gas-liquido. Esistono vari parametri che si possono considerare in tal senso, ma da ogni analisi la prima cosa che si può ricavare è la distribuzione dimensionale delle bolle. Tale distribuzione è generalmente rappresentata con degli istogrammi, in cui ogni classe dimensionale è rappresentativa di un intervallo di diametri delle bolle. Nota la distribuzione dimensionale delle bolle è possibile quindi risalire al parametro per noi di maggior interesse, ovvero il diametro medio di Sauter  $d_{32}$ ; che si esprime come il rapporto tra il terzo momento ed il secondo momento della distribuzione:

$$d_{32} = \frac{\sum_i^m n_i d_i^3}{\sum_i^m n_i d_i^2} \quad (1.12)$$

dove:

$m$  = numero di classi dimensionali della distribuzione

$n_i$  = numero di bolle per classe dimensionale  $i$ -esima

$d_i$  = diametro della classe dimensionale  $i$ -esima

Il diametro delle bolle così espresso, pesa il volume delle stesse per la loro superficie; fornendo così un'indicazione sull'area superficiale della fase dispersa, collegata alla frazione volumetrica della fase dispersa  $\varepsilon$  ed al  $d_{32}$  secondo la seguente relazione:

$$d_{32} = \frac{6\varepsilon}{a_V} \quad (1.13)$$

Dove  $a_v$  è l'area interfacciale totale per unità di volume tra le due fasi e  $\varepsilon$  il rapporto tra il volume della fase dispersa e quello della miscela bifase (gas hold-up). Esistono anche altri parametri dimensionali utili quali il  $d_{10}$  ed il  $d_{43}$  descritti da equazioni analoghe alla 1.12. Il  $d_{10}$  è il diametro medio aritmetico, poiché descrive il rapporto tra il primo ed il momento zero della distribuzione. Il  $d_{43}$  invece, dal momento che descrive il rapporto tra il quarto ed il terzo momento della distribuzione, è definito come il diametro medio volumetrico.

## **1.2 Stato dell'arte sulla coalescenza e rottura delle bolle in sistemi bi-fasici gas liquido**

### **1.2.1 Fenomeno di coalescenza**

Come detto, molti processi chimici e biochimici includono spesso operazioni in cui sono coinvolte una o più fasi gassose disperse nella fase liquida, talvolta anche con la presenza di particelle solide sospese. Le prestazioni di questi tipi di reattori sono strettamente correlate ai vari fenomeni di trasferimento di materia, alle cinetiche di reazione, ma soprattutto per quanto riguarda il tema centrale di questo lavoro alle velocità di trasferimento di materia gas-liquido. Come già illustrato nel capitolo precedente la cinetica di questo tipo di trasferimento di materia è controllato dal coefficiente di trasferimento di materia  $k$  e dall'area interfacciale  $a$ . Per poter conoscere e caratterizzare nel modo più completo possibile l'area interfacciale dei sistemi gas-liquido che ci troviamo ad investigare risulta necessario analizzare il fenomeno della coalescenza. La coalescenza è il fenomeno per cui piccole bolle di gas disperse ad esempio in una fase liquida tendono ad unirsi dando vita a degli aggregati di dimensioni maggiori. La fluidodinamica di questi reattori è fortemente influenzata dalla frequenza di coalescenza e da quella di rottura delle bolle che agiscono in modo opposto sulla loro dimensione e distribuzione statistica all'interno di un sistema agitato. Studiando inizialmente i casi in liquidi puri Newtoniani dovremo tenere in considerazione entrambi questi aspetti che concorrono alla stima finale del  $k_L a$ ; poi ci sposteremo su soluzioni diluite con concentrazioni crescenti di sale inorganico in cui la coalescenza viene fortemente limitata così da poter considerare in modo isolato solo il fenomeno di rottura delle bolle causato dall'agitazione. Nei seguenti paragrafi verranno discussi i vari processi fisici coinvolti nella coalescenza e verrà identificato il loro contributo in soluzioni di liquidi puri, e soluzioni diluite di elettroliti e surfattanti. Verranno inoltre introdotti i vari modelli teorici proposti nel corso degli anni e i diversi meccanismi alla base degli stessi. Nel corso degli anni è risultato molto difficile introdurre modelli assoluti per la descrizione e la previsione della coalescenza di bolle di gas soprattutto a causa dei numerosi fenomeni fisici che intervengono simultaneamente; a causa della mancanza della conoscenza esatta di questi fenomeni spesso i vari modelli sono stati sviluppati su base empirica. La scelta di modelli empirici è quindi attribuibile principalmente all'impossibilità di descrivere proprietà come dimensioni delle bolle e loro distribuzione, strutture turbolente, area interfacciale e gas hold-up come funzione

delle condizioni operative e delle proprietà dei sistemi; non permettendoci così di avere un modello assoluto e robusto adatto a descrivere la maggioranza delle situazioni che si incontrano nella fase di ricerca e seguentemente in quella industriale <sup>3</sup>.

### 1.2.1.1 Processi fisici nella coalescenza delle bolle

(Vrij, 1966) ha individuato tre stadi principali nel processo di coalescenza delle bolle <sup>4</sup>:

1° stadio:

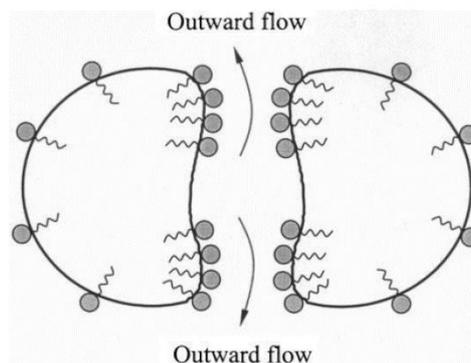
Formazione di un film liquido sottile interposto tra due bolle di gas che si avvicinano; lo spessore iniziale di questo film in genere si aggira in un range di 1-10  $\mu\text{m}$ . Questo stadio è controllato dalla fluidodinamica del bulk della fase liquida, che dipende a sua volta dall'energia dissipata dal sistema in quella zona.

2° stadio:

Assottigliamento del film. Questo stadio è influenzato anche da proprietà chimico-fisiche del sistema quali la tensione superficiale e la viscosità. Quando lo spessore del film si riduce a circa 10 nm le forze di attrazione quali quelle di van der Waals diventano preponderanti su quelle repulsive del doppio strato elettrico.

3° stadio:

Quando lo spessore del film scende al di sotto della soglia dei 10 nm avviene la sua rottura, che porta alla conseguente coalescenza delle due bolle.



*Figura 1.4: Rappresentazione del processo di drenaggio del film liquido frapposto tra due bolle di gas in avvicinamento.* <sup>5</sup>

Nel processo generale della coalescenza, si è ritenuto che lo stadio che controlla la cinetica sia la velocità di assottigliamento del film liquido (2° stadio), data l'elevata velocità dello step di rottura della bolla. Poniamo inizialmente la nostra attenzione sulla

velocità di riduzione del film liquido, analizzando i principali fattori che influenzano questa velocità nelle seguenti tre casistiche:

- (1) Liquido puro non newtoniano
- (2) Soluzione diluita di elettroliti
- (3) Soluzioni acquose contenenti surfattanti

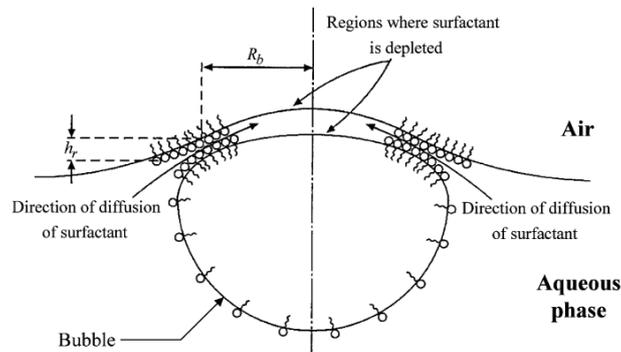
(1) Questa fase è influenzata dalla mobilità della superficie delle bolle e da proprietà fisiche del fluido come viscosità, gradiente della tensione superficiale, differenza di densità tra fasi liquide e gassose etc. Un aumento della tensione interfacciale crea una resistenza alla deformazione delle bolle e porta alla diminuzione dell'area di drenaggio del film quindi ad un aumento della velocità di coalescenza <sup>6</sup>.

(2) In soluzioni diluite di elettroliti la coalescenza delle bolle viene ridotta sensibilmente, portando ad avere una diversa distribuzione dimensionale delle bolle e una maggiore area interfacciale *a*. Questo comportamento è da spiegarsi con la formazione, in presenza di elettroliti, del doppio strato elettrico tra le due bolle e lo spessore liquido. In seguito al doppio strato elettrico si crea una sorta di immobilità del film a causa delle forze attrattive date dalle cariche opposte all'interfaccia; ne consegue un ritardo del flusso del film e quindi un ritardo di coalescenza. Questo effetto è chiamato "effetto elettroviscoso" ed è più pronunciato quando lo spessore del film è paragonabile a quello del doppio strato elettrico <sup>7</sup>.

(3) In presenza di agenti surfattanti la coalescenza viene inibita in maniera analoga al caso 2; nonostante l'effetto finale sia lo stesso però si è riscontrato in molte pubblicazioni come sia necessaria una concentrazione molto inferiore di surfattanti rispetto ai sali inorganici per inibire la coalescenza <sup>8,9</sup>. Questi agenti incrementano la viscosità interfacciale e riducono la tensione interfacciale; entrambi questi aspetti concorrono in maniera sinergica nel ritardare la velocità di drenaggio del film liquido e quindi la velocità di coalescenza.

Gli agenti surfattanti come anche gli elettroliti ritardano la coalescenza introducendo cariche elettriche all'interfaccia gas liquido; queste, infatti, svolgono il compito di ridurre la probabilità di rottura del film grazie agli effetti elettrostatici che introducono. Prendendo come esempio gli agenti surfattanti, questi sono sostanze organiche composte da un gruppo polare idrofilico più ingombrante ed un'altra parte apolare idrofobica meno ingombrante (in genere una catena idrocarburica). Queste molecole

indirizzando la testa polare verso il lato liquido dell'interfaccia e la coda apolare verso la fase gas instaurano un ulteriore strato permeabile, la cui stabilità dipenderà poi dalle concentrazioni, tipologie, dimensioni delle molecole stesse. Questo strato permeabile attorno alle bolle di gas è carico elettricamente e questa polarizzazione superficiale produce delle forze repulsive tra bolle che inibiscono la coalescenza.



*Figura 1.5: Rappresentazione grafica della disposizione di molecole anfifiliche di surfattante all'interfaccia gas-liquido.* <sup>10</sup>

Il processo di coalescenza viene anche influenzato da altri fattori quali temperatura, pressione, diffusione del soluto dal bulk del liquido al film etc.; questi aspetti non verranno però approfonditi in questo elaborato poiché non direttamente attinenti al lavoro svolto.

### 1.2.1.2 Teorie e modelli della coalescenza di bolle

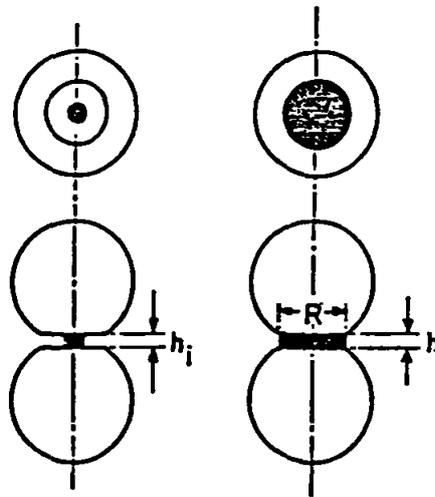
Per poter comprendere meglio il ruolo della coalescenza tra bolle di gas in dispersioni gas-liquido è utile considerare inizialmente il modello della coalescenza tra due sole bolle di gas in un liquido. Generalmente, la coalescenza di due bolle è descritta quantitativamente attraverso il “tempo di coalescenza”  $t_c$ : che è definito come il tempo che intercorre tra il primo contatto delle due bolle e la coalescenza.

Marrucci (1969) ha proposto un modello della coalescenza in cui l'assottigliamento del film liquido avviene tramite due diversi meccanismi <sup>11</sup>:

- Stiramento delle due superfici e del liquido racchiuso tra esse
- Flusso laminare del bulk liquido del film rispetto alle due superfici

Il primo meccanismo interviene quando le superfici sono considerate mobili ed il flusso laminare è trascurabile rispetto allo stiramento del film; il secondo invece si applica

quando le superfici sono considerate immobili, come nei casi introdotti in precedenza riguardanti soluzioni di elettroliti e surfattanti.



*Figura 1.6: Rappresentazione dei vari passaggi relativi allo stiramento del film liquido interposto tra le due bolle coalescenti.* <sup>12</sup>

In seguito, vari studi hanno preso spunto dal modello di Marrucci, cercando di caratterizzare il parametro  $R$  (visibile in Fig. 2.2); ovvero il raggio dell'area di contatto circolare tra le due bolle. È stato dimostrato come questo sia proporzionale alla radice quadrata di  $t_s$ , ovvero il tempo necessario per lo stiramento del film liquido <sup>13,14</sup>. Ci si è poi spostati a studiare un altro parametro presente nel modello di Marrucci, il gruppo dimensionale  $(cr_b k^2/\gamma)$ , dove:  $c$  e  $k$  sono costanti,  $r_b$  è il raggio della bolla (m),  $\gamma$  la tensione superficiale (N/m). La coalescenza è infatti proporzionale a questo gruppo, il quale è una misura del contributo relativo del tempo di diffusione e del tempo di stiramento. Alti valori di questo gruppo ( $t_s > t_D$ ) indicano che lo stadio lento che limita il tempo di coalescenza è lo stadio di diffusione; al contrario, bassi valori ( $t_s < t_D$ ) indicano che lo stadio lento è quello relativo all'assottigliamento del film. In generale quindi questo gruppo adimensionale è molto importante per descrivere e capire come si svolge il processo di coalescenza che osserviamo. Questo modello però si è rivelato essere soddisfacente per predire la coalescenza di soluzioni elettrolitiche ma non adatta per quelle contenenti surfattanti ed alcoli <sup>13,14</sup>.

Una svolta importante in questo campo si è avuta quando il modello di Marrucci è stato implementato da Sagert e Quinn (1978) introducendo al suo interno l'influenza del doppio strato elettrico, introducendo così un'ulteriore forza repulsiva a quelle capillari

e di London-Hamaker già presenti <sup>15</sup>. Confrontandolo il parametro  $(cr_b k^2/\gamma)$  col modello di Marrucci si è osservata una discrepanza tra i  $t_s$  predetti; infatti, il primo modello prevedeva dei  $t_s$  sempre maggiori rispetto al modello successivo. Si è quindi riscontrata l'attendibilità del modello di Marrucci per bassi valori di  $(cr_b k^2/\gamma)$  mentre ad alti valori ( $>10$ ) il valore di  $t_s$  assumeva valori non realistici ( $>1$  sec.); facendo propendere al modello di Sagert e Quinn per soluzioni contenenti surfattanti. Quanto appena detto è rappresentato nella seguente figura:

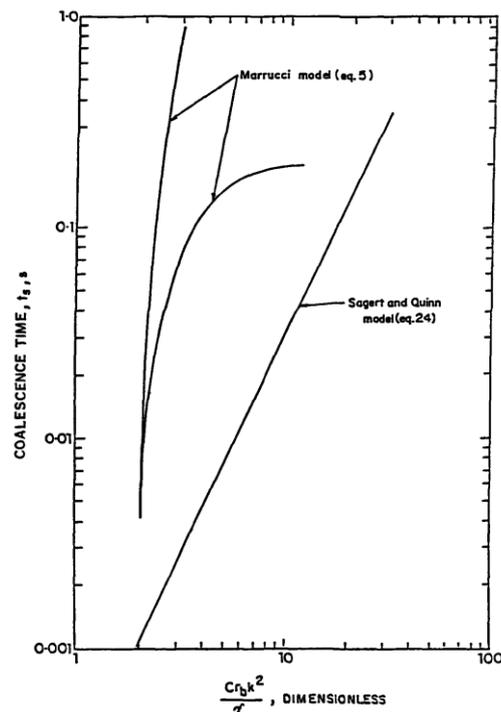


Figura 1.7: Confronto tra il modello di coalescenza di Marrucci (1969) e quello sviluppato da Sagert e Quinn (1978). <sup>3</sup>

I due modelli di cui sopra, che ricadono sotto la categoria dei “modelli di diffusione della fase liquida” presentano comunque molti limiti dal momento che non tengono di conto di vari aspetti che spesso ricoprono un ruolo fondamentale nella caratterizzazione e comprensione della coalescenza; quali ad esempio diffusione superficiale, variazioni delle forme dei film e delle bolle etc. Risulta comune per entrambi i modelli quindi una conoscenza a priori del raggio medio delle bolle  $r_b$  che viene determinato sperimentalmente.

Ulteriori modelli, incentrati sui casi in presenza di soluti volatili, sono stati sviluppati seguendo la procedura usata da Marrucci; questi modelli ricadono sotto la categoria

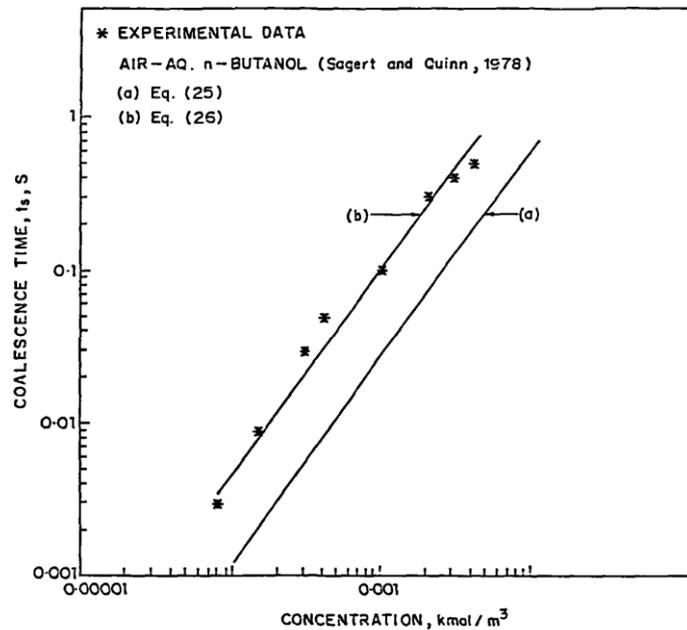
dei “modelli di diffusione della fase gas”. Nonostante l’aggiunta di ulteriori fattori relativi alla diffusione del soluto dal bulk del liquido alle bolle di gas, si è riscontrato ancora una volta come il modello di Marrucci non fosse attendibile per descrivere e prevedere la coalescenza di sistemi contenenti soluti volatili <sup>13,14</sup>.

L’ultima classe di modelli che citiamo è quella dei “modelli a tensione superficiale dinamica”. Inizialmente si è assunto che lo spessore relativo del film liquido venisse stirato e la tensione superficiale aumentasse come risultato di una bassa diffusione del soluto dal bulk del film liquido alla superficie <sup>16</sup>. Anche per questa classe di modelli l’implementazione ha riguardato l’inclusione successiva dei contributi delle forze repulsive attribuibili al doppio strato elettrico. In generale si è arrivati a stimare il tempo richiesto per la coalescenza come segue <sup>14</sup>:

$$t_c = t_s + t_i + t_b \tag{1.14}$$

In cui oltre ai termini  $t_c$  e  $t_s$  già discussi si introduce anche il termine correttivo  $t_i$  relativo alla forza di inerzia del film liquido ed il termine  $t_b$  che è relativo al tempo di rottura della bolla.

I modelli a tensione superficiale dinamica implementati del contributo del doppio strato elettrico hanno mostrato un ottimo accordo con i dati sperimentali per soluzioni diluite di alcoli e surfattanti, come mostrato nella figura seguente:



*Figura 1.8: Confronto tra modello a tensione superficiale dinamica privo di contributo del doppio strato elettrico (a) e modello comprendente il doppio strato elettrico (b) e relativo accordo con i dati sperimentali.* <sup>8</sup>

In conclusione, è evidente come la comprensione della coalescenza e della rottura delle bolle di gas sia di basilare importanza per poter studiare i sistemi gas-liquido. Le dimensioni delle bolle, la loro distribuzione e i regimi interessati sono solo alcuni dei parametri principali interessati da una variazione di coalescenza. I vari meccanismi di coalescenza sono a loro volta influenzati da una lunga lista di fattori chimico-fisici che intervengono simultaneamente o in sequenza ed in modo sinergico o contrapposto. La comprensione del comportamento di questi fattori ed il prevalere di uno sugli altri nelle diverse condizioni sperimentali, non sono aspetti ancora ben chiari. È ormai noto dalla letteratura come elettroliti e surfattanti possano modificare di molto proprietà quali la tensione superficiale e la viscosità dei sistemi studiati, andando quindi ad impattare in maniera importante sulla coalescenza; ma una previsione quantitativa esatta degli stessi non è tuttora disponibile. La teoria della coalescenza è stata sviluppata per alcuni ma non per tutti i parametri più importanti, questo fa sì che non sempre sia possibile un confronto tra i dati sperimentali e quelli ottenuti tramite modelli teorici

predittivi<sup>3</sup>. Tutti i modelli illustrati fin qui sono basati sulla “teoria del drenaggio del film”; più recentemente sono stati proposti anche modelli sul drenaggio a sette film per la previsione del  $t_c$  in presenza di surfattanti, ma comunque basati sullo stesso principio di base già mostrato<sup>17</sup>. Oltre alla discrepanza tra i vari modelli proposti, va anche sottolineato come molti studi abbiano ormai riscontrato valori diversi di tempi di coalescenza  $t_c$  anche in caso di condizioni sperimentali identiche; con l’aspetto comune di una distribuzione delle dimensioni delle bolle molto estesa intorno al valore medio rilevato. Per provare a spiegare questo fenomeno, come altri che non sono stati risolti con i modelli basati sulla teoria del drenaggio del film (ad esempio l’effetto simultaneo dei surfattanti e dei sali sul tempo di coalescenza), sono stati proposti modelli di coalescenza stocastici<sup>18</sup>. Con questi modelli, tuttavia, non si è ancora stati in grado di fornire un’equazione esplicita per il tempo di coalescenza delle bolle. Infatti, questo modello rappresenta solo qualitativamente gli effetti delle forze attrattive e repulsive sul tempo di coalescenza, ad esempio variando parametri quali la concentrazione di elettroliti nella distribuzione dei tempi di coalescenza stessi<sup>5</sup>.

### 1.2.1.3 Coalescenza e dimensioni delle bolle in soluzioni diluite di elettroliti

Nota qualitativamente l'influenza degli elettroliti nella coalescenza di sistemi gas-liquidi; in questo paragrafo cercheremo di approfondire l'argomento illustrando, da vari studi presenti in letteratura, come le concentrazioni dei vari sali condizioni la percentuale di coalescenza, piuttosto che il tempo di coalescenza o la variazione del diametro di Sauter delle bolle di gas.

Nella seguente figura viene illustrato come varia la percentuale di coalescenza in presenza di diversi Sali inorganici:

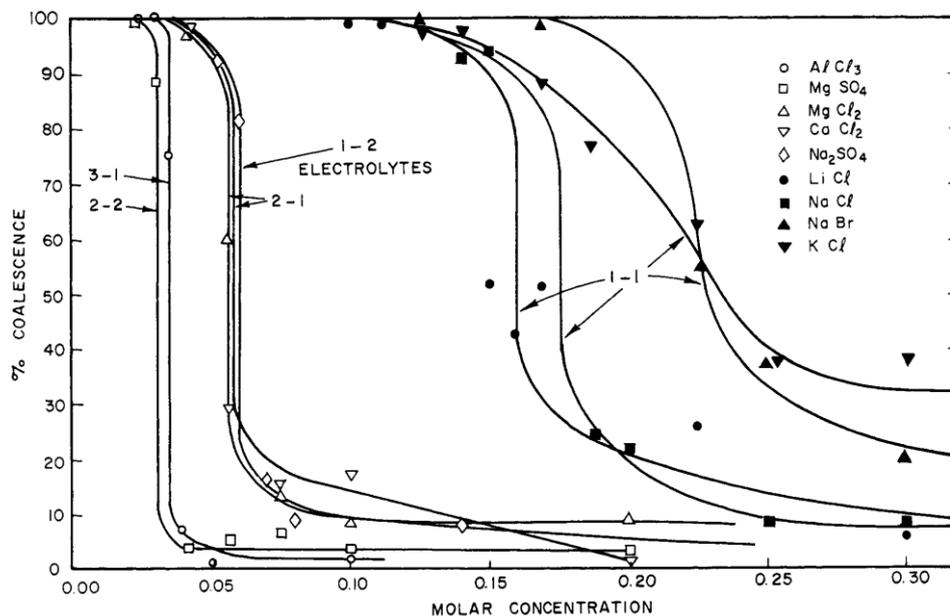


Figura 1.9: Concentrazione molare (M) di sali inorganici vs. % di coalescenza. <sup>19</sup>

Come possiamo notare, all'aumentare della concentrazione degli elettroliti la percentuale di coalescenza decresce sensibilmente; questa però si verifica con magnitudo ed a concentrazioni diverse in base alla valenza dei sali. Un'altra evidenza è che, per sali monovalenti 1:1, ci sia una dipendenza dalle dimensioni degli ioni; infatti, LiCl è più efficace di NaCl nel sopprimere la coalescenza, che a sua volta è più vantaggioso di KCl. La stessa cosa può essere riscontrata per gli alogenuri, dove l'ordine di efficacia è NaCl > NaBr > NaI. Questo andamento è giustificabile dal fatto che, a parità di carica, ioni più piccoli che quindi presentano una maggiore densità di carica hanno un maggior effetto restrittivo sulle molecole di acqua vicinali; in particolare sulla mobilità del film acquoso interposto tra le bolle come già accennato nei paragrafi precedenti. Più nello specifico cationi più piccoli o con carica maggiore di K<sup>+</sup> tendono

a formare strutture stabili che bloccano il drenaggio del film liquido; al contrario, anioni come Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup> hanno un'influenza crescente sulla rottura di queste strutture <sup>19</sup>. Tornando al tema della valenza è risultato necessario, per poter confrontare su una scala di valori assoluti i diversi sali, mettere in relazione la percentuale di coalescenza con la forza ionica.

Di seguito riportiamo la formula della forza ionica  $I$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (1.15)$$

dove:

$i$  = numero di specie presenti

$c$  = concentrazione della specie  $i$ -esima

$z$  = carica della specie  $i$ -esima

La forza ionica, come la concentrazione molare, ha unità di misura  $M$  (mol/L) ma è equivalente in termini numerici ad essa solo nel caso di sali monovalenti 1:1.

Sono presenti in letteratura molti dati sperimentali dove viene riportata la concentrazione di transizione (*transition concentration* TC50) per gran parte degli elettroliti, che corrisponde alla concentrazione di sale alla quale si ottiene una riduzione della percentuale di coalescenza del 50%. Lessard individua questo valore per NaCl ad una concentrazione pari a 0,178M, in seguito Craig a 0,078M <sup>20</sup>, successivamente Zahradnik a 0,145M <sup>21</sup>. Questa discrepanza tra le TC50 rilevate non è poi così sorprendente se pensiamo a quanto affermato nei paragrafi precedenti quando si faceva riferimento a tempi di coalescenza  $t_c$  diversi talvolta anche per condizioni sperimentali identiche. Infatti, la concentrazione critica e  $t_c$  sono strettamente correlate dal momento che l'aggiunta di sali inorganici non provoca immediatamente una cessazione totale ma bensì un ritardo della coalescenza; aumentando poi gradualmente la concentrazione di elettrolita nel sistema si raggiunge lo 0% di coalescenza (*critical coalescence concentration* CCC), in corrispondenza del plateau inferiore visibile in Fig. 1.9. In letteratura sono presenti svariati dati sperimentali di CCC, la maggioranza dei quali (per elettroliti 1:1), compresi all'incirca in un range di

concentrazione 0,5M - 1M <sup>22</sup>. Può essere utile parlare anche dell'effetto ione-specifico, introducendo le regole di combinazione degli elettroliti.

A basse concentrazioni di elettroliti le interazioni sono dominate da forze elettrostatiche a lungo raggio che non sono ione-specifiche; in questa situazione il comportamento della coalescenza è determinato dalla valenza dello ione ma non dal tipo di ione. Queste interazioni predominano a grande distanza, determinando la zona attrattiva e decadendo generalmente come  $costante/r^n$  (dove  $r$  = distanza tra bolle), e sono chiamate *chemistry-free*. Ad alte concentrazioni di sali invece, diventano dominanti le interazioni a corto raggio ione-specifiche, che decadono esponenzialmente con la distanza tra bolle e sono responsabili delle forze repulsive; in questa situazione la chimica diventa più importante e complessa <sup>23</sup>. Elettroliti diversi disciolti in acqua pura danno comportamenti diversi di coalescenza; ad esempio, NaCl e KNO<sub>3</sub> inibiscono la coalescenza, mentre aggiunte di acetato di sodio o HCl non mostrano nessuna variazione. Attraverso delle regole empiriche di combinazione, si è arrivati a concludere che non è tanto il comportamento del singolo ione ad influire sulla coalescenza quanto la combinazione di ioni e rispettivi controioni; dove il comportamento non è intrinsecamente lineare ma specifico per ogni coppia di ioni presa in esame <sup>23</sup>. Nelle regole di combinazione gli ioni vengono assegnati sotto due categorie principali  $\alpha$  e  $\beta$ , più esattamente sotto quattro classi che sono  $\alpha$ -anioni,  $\beta$ -anioni,  $\alpha$ -cationi e  $\beta$ -cationi. In letteratura sono pretesi molti lavori riguardanti queste combinazioni; nella tabella seguente mostriamo i risultati ottenuti, per uno dei paper più recenti verificati, con i relativi risultati ottenuti:

Ions	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
Assignment	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
OH <sup>-</sup>	$\alpha$	✓	✓					✗				
Cl <sup>-</sup>	$\alpha$	✓	✓	✓	✓	✓		✗	✗	✗	✗	✗
Br <sup>-</sup>	$\alpha$	✓	✓	✓				✗				✗
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\alpha$	✓	✓	✓		✓		✗				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\alpha$	✓	✓	✓	✓			✗				
(COO <sub>2</sub> ) <sup>2-</sup>	$\alpha$			✓				✗				
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\alpha$	✓										
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\beta$	✗										
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\beta$	✗			✗		✗	✓				
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$\beta$	✗	✗	✗	✗		✗	✓				✓
SCN <sup>-</sup>	$\beta$	✗										

✓ =inhibit coalescence ✗ =no inhibition  
 $\alpha\alpha, \beta\beta = \checkmark$   
 $\alpha\beta \beta\alpha = \times$

Tabella 1.1: Regole di combinazione per l'inibizione della coalescenza, di singoli elettroliti. <sup>23</sup>

Come possiamo vedere la coalescenza è inibita per combinazioni di sali  $\alpha\alpha$ - e  $\beta\beta$ -, mentre resta inalterata per le combinazioni  $\alpha\beta$ -  $\beta\alpha$ - utilizzate. Attraverso questi modelli di ione-specificità si è in grado quindi di individuare proprietà che separino  $\alpha$ - e  $\beta$ - ioni per cationi e anioni rispettivamente; in seguito, si è poi cercato di descrivere, partendo da queste evidenze sperimentali, un meccanismo attraverso cui queste combinazioni inibiscono o meno la coalescenza. Infatti, vedendo come la coalescenza viene inibita all'aumentare della forza ionica una volta arrivati alla concentrazione di transizione (TC50); appare evidente il ruolo cruciale dell'influenza elettrostatica, nonostante come detto queste interazioni siano a corto raggio. Tra i modelli più recenti proposti per spiegare l'inibizione di elettroliti dal punto di vista microscopico c'è quello di Marcelja (2004) <sup>24</sup>. Questo modello si pone l'obiettivo di identificare come classi diverse di ioni si distribuiscono tra interfaccia e bulk di sistemi gas-liquido. Si è infatti riscontrato come ioni  $H^+$  e ioni alogenuri presentino una maggiore affinità per l'interfaccia, mentre ioni alcalini e specie polivalenti abbiano più affinità per il bulk <sup>25</sup>. Marcelja ha cercato quindi di suddividere questi ioni in due principali categorie: quelli che presentano una distribuzione maggiore all'interfaccia rispetto al bulk e viceversa. Questo tenendo sempre conto ovviamente non solo della natura del singolo ione ma anche dell'influenza che il relativo controione esercita su di esso.

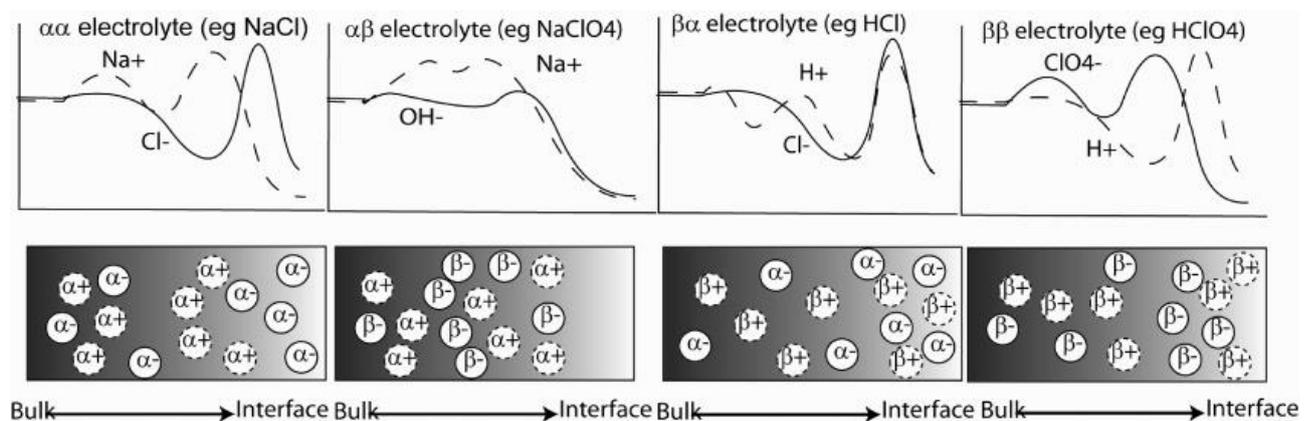


Figura 1.10: Schema dell'ipotesi di ione-separazione di Marcelja. <sup>24</sup>

Come vediamo dalla Fig. 1.10, gli  $\alpha$ -anioni e  $\beta$ -cationi mostrano un'affinità per l'interfaccia gas-liquido e un conseguente calo di concentrazione nello strato sub-superficiale relativo al bulk. Al contrario  $\alpha$ -cationi e  $\beta$ -anioni migrano preferenzialmente verso la sub-superficie e sono meno concentrati all'interfaccia. Secondo questa ipotesi quindi, elettroliti i cui ioni sono collocati entrambi all'interfaccia o entrambi nel bulk avranno un effetto trascurabile sulla coalescenza delle bolle. Viceversa, combinazioni

di ioni che si dispongono separatamente tra superficie e bulk sono in grado di inibire la coalescenza. Confrontando i dati presenti in Tab. 1.1 con i sali raffigurati in Fig. 1.10 vediamo come la teoria di Marcelja è in accordo, per soluzioni diluite di singoli elettroliti, con le evidenze sperimentali riscontrate da Henry. In generale possiamo concludere che una separazione delle specie ( $\alpha\alpha^-$  e  $\beta\beta^-$ ) tra superficie e sub-superficie è necessaria per l'inibizione della coalescenza.

Henry ha poi proseguito lo studio cercando di investigare il comportamento di mix di elettroliti, nonostante i sistemi di singoli elettroliti non fossero ancora completamente chiari, poiché i sistemi elettrolitici misti consentono di verificare meglio le correlazioni osservate per i singoli elettroliti. Infatti, si è già visto come il comportamento della coalescenza in presenza di singoli elettroliti sia determinato dalla combinazione di entrambi gli ioni e ogni singolo ione può partecipare all'inibizione in base a come si dispone tra bulk e interfaccia. Elettroliti come NaCl ( $\alpha\alpha^-$ ) e HClO<sub>4</sub> ( $\beta\beta^-$ ) hanno effetto inibitorio mentre le loro combinazioni NaClO<sub>4</sub> ( $\alpha\beta^-$ ) e HCl ( $\beta\alpha^-$ ) non abbiano alcun effetto. Resta da capire come Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> aggiunti in egual quantità in soluzione possano influire sulla coalescenza; questo studio è condotto appunto indagando mix di elettroliti. Gli elettroliti sono stati aggiunti in uguale quantità in termini molari, essendo tutti monovalenti. Come già riscontrato per i singoli casi, anche per i mix alcune combinazioni inibiscono la coalescenza mentre altre non hanno alcun effetto. Quelle combinazioni che abbassano la coalescenza hanno mostrato un andamento analogo, in termini di TC50, ai casi singoli. Pertanto, gli elettroliti misti mostrano comportamento complessivo coerente con gli esperimenti su elettroliti singoli. Sono state quindi confrontate le inibizioni ottenute con i mix di elettroliti con le previsioni di Marcelja (Tab. 1.2). Sulle basi dei risultati ottenuti col singolo elettrolita e di alcune indagini sull'assorbimento di ioni da parte della superficie; si è ipotizzato che  $\alpha$ -anioni e  $\beta$ -cationi abbiano un'affinità per l'interfaccia gas-acqua, mentre  $\alpha$ -cationi e  $\beta$ -anioni per il bulk. Pertanto, qualsiasi combinazione che comprenda  $\alpha$ -cationi e  $\alpha$ -anioni o  $\beta$ -cationi e  $\beta$ -anioni dovrebbe inibire la coalescenza. Pertanto, la teoria prevede si verifichi inibizione di coalescenza in tutti i mix di elettroliti indagati eccetto che per le combinazioni  $\alpha\beta/\alpha\beta$  e  $\beta\alpha/\beta\alpha$  (tutte specie superficiali e sub-superficiali rispettivamente).

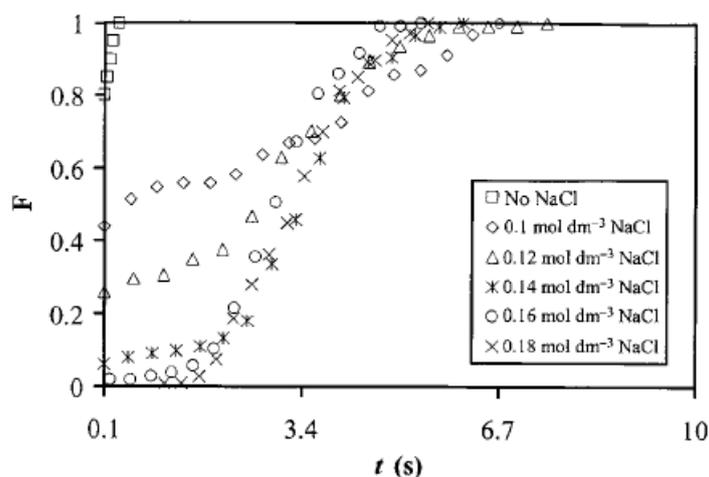
Mixture of Combinations	Electrolytes	d $\gamma$ /dc (mN m <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	(d $\gamma$ /dc) <sup>2</sup> (mN <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> M <sup>-2</sup> )	Coalescence Inhibition	Predictions ( $\checkmark$ =inhibit)	
					Surface tension <sup>g</sup>	Marcelja Hypothesis
$\alpha\alpha, \alpha\alpha$	KOH+NaCl	1.6	2.49	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
	NaCl + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			$\checkmark$		$\checkmark$
$\alpha\alpha, \alpha\beta$	KCl+CH <sub>3</sub> COONa	1.01	1.02		$\checkmark$	$\checkmark$
	KCl+NaClO <sub>3</sub>	1.2	1.46		$\checkmark$	$\checkmark$
	NaCl+NaClO <sub>4</sub>			$\checkmark$		$\checkmark$
	NaClO <sub>4</sub> +Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			$\checkmark$		$\checkmark$
	NaCl+NaClO <sub>3</sub>			$\checkmark$		$\checkmark$
	NaNO <sub>3</sub> + Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			$\checkmark$		$\checkmark$
$\alpha\alpha, \beta\alpha$	NaCl + HCl	0.45	0.21	$\checkmark$	$\times$	$\checkmark$
	NaNO <sub>3</sub> + HCl	0.28	0.079	$\checkmark$	$\times$	$\checkmark$
$\alpha\alpha, \beta\beta$ or $\alpha\beta, \beta\alpha$	NaCl+HClO <sub>4</sub> (Equivalent to) NaClO <sub>4</sub> +HCl	-0.23	0.055	$\checkmark$	$\times$	$\checkmark$
	KClO <sub>3</sub> +HNO <sub>3</sub>	-0.23	0.052	$\checkmark$	$\times$	$\checkmark$
	NaClO <sub>3</sub> +HCl	-0.18	0.033	$\checkmark$	$\times$	$\checkmark$
	KCl+HClO <sub>4</sub>	-0.17	0.027	$\checkmark$	$\times$	$\checkmark$
	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + HCl	-0.32 <sup>b</sup>	0.10 <sup>b</sup>	$\checkmark$		$\checkmark$
	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>			$\checkmark$		$\checkmark$
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + HClO <sub>4</sub>			$\checkmark$		$\checkmark$
	NaOH+HClO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	0.33	0.11		$\times$	$\times$
	NaOH+CH <sub>3</sub> COOH <sup>c</sup>	.72	.52		$\times$	$\checkmark$
	CH <sub>3</sub> COONa+HCl <sup>d</sup>	6.9	48.25		$\checkmark$	$\checkmark$
KCl+CH <sub>3</sub> COOH <sup>d</sup>	8.0	64.04		$\checkmark$	$\checkmark$	
$\alpha\beta, \alpha\beta$	CH <sub>3</sub> COOK+NaClO <sub>3</sub>	0.66	0.44	$\times$	$\times$	$\times$
	NaClO <sub>3</sub> +NaClO <sub>4</sub>			$\times$		$\times$
	CH <sub>3</sub> COONa+CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>			$\times$		$\times$
	CH <sub>3</sub> COONa + Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>e</sup>	0.49 <sup>b</sup>	0.24 <sup>b</sup>		$\times$	$\times$
	CH <sub>3</sub> COONa + Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>e</sup>	0.31 <sup>b</sup>	0.099 <sup>b</sup>		$\times$	$\times$
$\alpha\beta, \beta\beta$	NaClO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub>	-0.69	0.48	$\checkmark$	$\times$	$\checkmark$
	CH <sub>3</sub> COONa+HClO <sub>4</sub> <sup>f</sup>	6.3	39.66		$\checkmark$	$\checkmark$
	NaClO <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> COOH <sup>d</sup>	9.0	80.85		$\checkmark$	$\checkmark$
$\beta\alpha, \beta\alpha$	HNO <sub>3</sub> +(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl			$\times$		$\times$
	HCl+HNO <sub>3</sub>			$\times$		$\times$
$\beta\alpha, \beta\beta$	HCl+HClO <sub>4</sub>	- .94	.89	$\checkmark$	$\times$	$\checkmark$
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl+CH <sub>3</sub> COO N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>			$\checkmark$		$\checkmark$
$\beta\beta, \beta\beta$						$\checkmark$

Tabella 1.2: Gradiente di tensione superficiale e relativa inibizione di coalescenza di bolle per mix di elettroliti. <sup>23</sup>

I risultati ottenuti mostrano coerenza con l'ipotesi di Marcelja; tenendo conto del fatto che, nonostante la separazione interfacciale degli ioni sia importante nell'inibire la coalescenza, il meccanismo attraverso cui gli ioni inibiscono la coalescenza nei primi nanometri dello spessore liquido all'interfaccia resta ancora irrisolto. Nell'articolo di cui sopra, è stato proposto un meccanismo in cui il posizionamento degli ioni nella regione interfacciale e la conseguente formazione di un doppio strato elettrico a corte distanze (per alcune combinazioni di ioni) possa introdurre un limite allo slittamento tra interfacce. La conseguenza di ciò è il rallentamento del tempo di drenaggio, non permettendo di far avvenire questo e la seguente rottura durante la collisione in tempi istantanei; tutto ciò porta ad un aumento del tempo di coalescenza  $t_c$  e quindi ad una inibizione della coalescenza in presenza di elettroliti. Un meccanismo alternativo per

l'inibizione della coalescenza da parte degli elettroliti potrebbe essere quello dove ci si concentra sull'influenza dell'elettrolita nel prevenire la rottura del film interfacciale, piuttosto che influenzare il drenaggio.

In generale appare comunque evidente che un fattore cruciale nel fenomeno della coalescenza sia il tempo di coalescenza stesso  $t_c$ . Ghosh individua in acqua pura che più del 90% delle bolle danno coalescenza istantanea una volta entrate in contatto. Le restanti bolle invece mostrano un  $t_c$  compreso tra 0,2 e 0,3 secondi attribuibile alla presenza in tracce di agenti surfattanti portati dalle impurezze<sup>18</sup>. All'aumentare della concentrazione di elettroliti la frazione di bolle che coalescono al primo contatto si riduce significativamente. Questo perché la presenza di sale contribuisce all'incremento dell'area di copertura all'interfaccia gas-acqua. Ghosh individua una soglia massima di copertura per una concentrazione di NaCl a partire da 0,18M; valore che risulta in accordo con le TC50 illustrate in precedenza. Al di sopra di questa concentrazione la coalescenza istantanea è rilevata come totalmente assente; questo non vuol dire che le bolle non coalescono più (quello avviene per concentrazioni di elettrolita pari a CCC), ma semplicemente che impiegano più tempo a coalescere poiché molti urti tra bolle potrebbero essere ineffettivi portando quindi ad un drastico aumento di  $t_c$ . In questo paper le forze di idratazione repulsive e le interazioni idrofobiche sono state suggerite come le forze responsabili delle stabilizzazioni delle bolle in soluzioni elettrolitiche.



*Figura 1.11: Distribuzione dei tempi di coalescenza di bolle d'aria per interfacce aria-acqua piane in presenza di concentrazioni crescenti di NaCl; esperimento condotto per bolle di raggio pari a 1,6 mm.<sup>18</sup>*

Quanto appena detto è descritto dalla Fig. 1.11 in cui appare un aumento evidente del tempo di coalescenza all'aumentare della concentrazione elettrolitica.

Passando infine a parlare del diametro di Sauter  $d_{32}$ , in letteratura sono presenti svariati studi dove si analizza l'andamento del  $d_{32}$  in relazione alla concentrazione di elettroliti. Di seguito mostriamo dei dati ottenuti per delle colonne a bolle in cui si evidenzia una decrescita esponenziale del  $d_{32}$  all'aumentare della concentrazione degli elettroliti indagati:

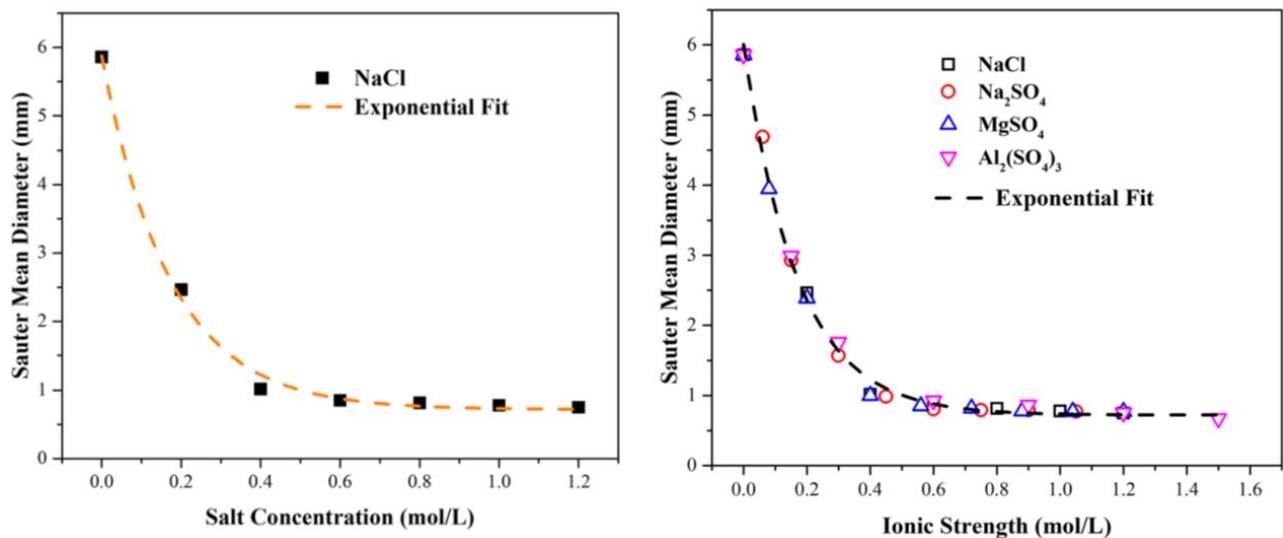


Figura 1.12:  $d_{32}$  in funzione della concentrazione di NaCl (sinistra) e  $d_{32}$  in funzione della forza ionica per sali di diversa valenza (destra) per una colonna a bolle. <sup>26</sup>

Dal grafico di sinistra si nota il diametro medio di Sauter decresce con andamento esponenziale all'aumentare della concentrazione di elettroliti fino a stabilizzarsi su un plateau, corrispondente alla concentrazione CCC, che in questo studio è stata individuata per NaCl in una concentrazione pari a 0,517M <sup>26</sup>. La curva esponenziale è comune a tutti i tipi di elettroliti investigati aventi diversa valenza, come vediamo dal grafico di destra; queste evidenze sperimentali sono le stesse già discusse da Henry quando si parlava del confronto tra mix di elettroliti ed elettroliti singoli. Va tenuto conto del fatto però che gli esperimenti condotti da Jia sono stati svolti su una colonna a bolle e quindi con una fluidodinamica diversa dalla nostra, illustreremo in seguito se si sono evidenziate particolari differenze nell'andamento della decrescita del  $d_{32}$  piuttosto che nel valore di CCC riscontrato.

### **1.2.2 Fenomeno di rottura delle bolle**

Dopo aver discusso del fenomeno di coalescenza, per rendere il quadro completo occorre esaminare anche il fenomeno contrapposto, ovvero il fenomeno di rottura delle bolle; questi insieme determinano le dimensioni finali delle bolle di gas rilevate e di conseguenza ci danno un indice dell'efficienza del trasferimento di materia che possiamo aspettarci per quel dato sistema nelle condizioni operative investigate. Nel corso degli anni sono stati proposti e sviluppati svariati modelli, basati su diverse teorie. Ma la parametrizzazione dei processi per il fenomeno di rottura risulta molto complesso; poiché include, per ogni meccanismo proposto, la conoscenza di diversi fattori operativi, tra cui tra i più rilevanti sono la frequenza di rottura e la distribuzione delle particelle figlie ottenute<sup>27</sup>. A causa della comprensione limitata di questi processi, si è dovuti ricorrere a correlazioni semi-empiriche basate su osservazioni sperimentali. Ad oggi, non sono riscontrabili in letteratura modelli matematici predittivi soddisfacenti, che tengano in considerazione un numero soddisfacente di meccanismi e che siano applicabili ad un vasto campo di condizioni operative.

Nel paragrafo successivo illustreremo i principali meccanismi di rottura proposti in letteratura nel corso degli anni, analizzando le varie differenze ed eventuali vantaggi e svantaggi in relazione alle condizioni operative adoperate.

#### **1.2.2.1 Meccanismi di rottura**

La maggior parte delle unità di processo industriali, quali reattori e separatori chimici, lavorano in regime turbolento; tuttavia, anche nei flussi turbolenti, lo sforzo di taglio impresso dal fluido della fase continua può causare rottura delle bolle di gas madri della fase dispersa. Quest'ultimo meccanismo può essere rappresentato dagli stessi modelli applicati ai fluidi viscosi. In generale, il fenomeno di rottura in dispersioni viscoso e turbolente è influenzato principalmente dalla fluidodinamica della fase continua, dai fenomeni di trasporto e dalle interazioni interfacciali tra le diverse fasi.

I meccanismi di rottura possono essere classificati in quattro principali categorie:

1. Moti turbolenti e stress
2. Sforzi di taglio viscoso
3. Erosione
4. Instabilità all'interfaccia

1. Per regimi turbolenti, la maggior parte dei modelli sono basati sul concetto che la rottura di particelle sia causata da sollecitazioni turbolente lungo la superficie delle stesse, talvolta visualizzate come collisioni tra le particelle ed i vortici circostanti. La particella inizialmente sferica inizia quindi a deformarsi in seguito alle fluttuazioni del fluido circostante o in seguito alle collisioni con i vortici. Quando la magnitudo di queste oscillazioni è vicina alla soglia richiesta per rendere la superficie instabile, le particelle iniziano a deformarsi e ad allungarsi in una direzione, dando vita ad un collo (neck) che restringendosi ulteriormente porta alla frammentazione finale in due o più particelle figlie. Il meccanismo di rottura determinante può essere espresso come un bilancio tra le forze esterne distruttive e le forze di ripristino che tendono a riportare la particella nelle sue condizioni iniziali. Gli stress più rilevanti in questo meccanismo sono quelli turbolenti, quelli legati alla tensione superficiale e quelli viscosi (questi ultimi più trascurabili per condizioni di basse pressioni).

Sviluppando diversi modelli basati sui bilanci delle forze o equivalentemente sui bilanci delle energie cinetiche in gioco, sono stati proposti per questa categoria ulteriori criteri di rottura che illustreremo brevemente <sup>28</sup>:

- 1.1) La rottura delle particelle avviene solo quando l'*energia cinetica turbolenta*  $E_k$  delle particelle diventa maggiore di un valore critico.
- 1.2) La rottura della particella avviene se le *fluttuazioni di velocità turbolenti* intorno alla superficie della particella diventano maggiori di un valore critico.
- 1.3) La rottura delle particelle avviene se l'energia cinetica turbolenta dei vortici che colpiscono la stessa (*bombarding eddies*) diventa maggiore di un valore critico.
- 1.4) La rottura delle particelle avviene se gli stress turbolenti dei vortici (*turbulent inertial stresses*) diventano maggiori di una soglia individuata dallo stress che riporta la particella nella sua condizione iniziale (*interfacial surface restoring stress*).
- 1.5) Combinazione dei criteri 1.3 e 1.4.
- 1.6) La rottura delle particelle è legata alla dissipazione di energia.

Il primo criterio proposto è puramente teorico e ha purtroppo mostrato scarse correlazioni sperimentali. Il secondo criterio non permette di arrivare ad un modello predittivo; infatti, la soglia del valore critico per le fluttuazioni viene individuata

sperimentalmente, facendone quindi un modello puramente empirico. Inoltre, basandosi sulle fluttuazioni di velocità appunto, può essere adoperato per descrivere il comportamento del fenomeno di rottura solo nel regime turbolento e non in quello laminare; regime quest'ultimo in cui non si ha la presenza di fluttuazioni rilevanti. Anche nel terzo criterio, dove si introduce i *bombarding eddies*, la soglia da superare per avere rottura viene determinata sperimentalmente; inoltre appare evidente l'approccio probabilistico di questo modello. Infatti, gli innumerevoli vortici presenti nel regime turbolento presentano una struttura coerente arrotolata che si muove in maniera turbolenta e imprevedibile all'interno del sistema, questi vortici presentano un'energia che trasferiscono alle particelle della fase dispersa nel momento dell'impatto; volendo però fare una stima degli urti efficaci ci troveremo ad avere una somma di probabilità data dal prodotto delle frequenze d'impatto e dell'efficienza d'urto, entrambi fattori randomici che quindi rendono questo un modello probabilistico. I criteri approfonditi fino a questo momento presentano delle energie di soglia puramente sperimentali e rendono quindi questi dei modelli fenomenologici ed empirici. Un importante passo in avanti si è registrato con l'introduzione di criteri quali l'1.4 e relativi, ovvero quando si è passati agli stress (Forza/Area), poiché più facili da calcolare e privi del contributo relativo al tempo di contatto, altra variabile randomica che si aggiungeva a quelle già elencate nei criteri basati sulle energie cinetiche. È stata anche trovata una soglia teorica di stress oltre la quale avviene la rottura, questa soglia è pari all'energia del sistema a fine urto; così il fenomeno di rottura può essere visto come una barriera di potenziale da superare. Riassumendo quindi, prima del fenomeno di rottura le energie in gioco sono date dalla somma delle energie relative ai vortici e di quelle delle particelle madri; in seguito a possibile rottura invece si registra un'energia di fine urto e la somma delle energie di tutte le particelle figlie risultanti. Qualora le energie dei vortici siano maggiori delle energie necessarie a riportare le particelle sull'asse di equilibrio (*restoring stress*) allora il fenomeno di rottura può avere luogo.

Nessuno dei criteri proposti per questa categoria in realtà riesce a fare una distinzione tra le energie cinetiche delle particelle della fase dispersa e quelle dei vortici (*bombarding eddies*), dal momento che il meccanismo di trasferimento di energia tra queste due quantità non è ancora del tutto risolto. Molti di questi modelli si differenziano solo per il modo in cui i valori soglia di energia sono definiti in letteratura; infatti, in alcuni l'energia critica è rappresentata come il valore di energia superficiale delle particelle madri, in altri come l'aumento di energia superficiale prima e dopo il

fenomeno di rottura, mentre in altri ancora come il valore medio dell'aumento di energia superficiale per la rottura binaria simmetrica (due particelle figlie identiche) e la rottura binaria asimmetrica (due particelle figlie di dimensioni diverse).

2. In questa categoria ricadono principalmente i casi di flusso laminare, in cui lo sforzo di taglio viscoso svolto dalla fase continua può causare rottura delle particelle gassose in seguito all'instaurarsi di un gradiente di velocità intorno alla superficie delle particelle stesse, causandone un'iniziale deformazione. La deformazione iniziale della particella porta alla formazione di due zone di dimensioni simili tenute insieme da una zona molto sottile (collo). Le particelle figlie che si vengono a formare in seguito possono essere due (rottura binaria) o un numero maggiore (rottura multipla). In caso di regime turbolento la dinamica del meccanismo è la medesima ma oltre alle cellule figlie più grandi si può rilevare la presenza di microparticelle satelliti, derivanti dalla rottura del collo che teneva unito inizialmente le due diverse zone della particella madre.

3. Anche in questa categoria ricadono molti casi di flusso laminare, in presenza però di particelle di dimensioni più grandi. Infatti, all'aumentare delle dimensioni delle particelle madri, diventano sempre più rilevanti e concorrono alla rottura finale alcuni fenomeni fin qui trascurati, come l'instabilità interfacciale. La rottura viene attribuita a delle instabilità all'interfaccia che si vengono a creare in seguito alle differenze di velocità tra le particelle ed il fluido circostante. Questo processo è caratterizzato da diverse piccole particelle staccate da una più grande, ed è definito anche come rottura erosiva (*erosive breakage*)<sup>28</sup>.

4. La rottura può verificarsi anche in assenza di un flusso netto della fase continua, e quindi non dipendente dalle caratteristiche di quest'ultima, a differenza di quanto discusso fin qui. Infatti, evidenze sperimentali hanno evidenziato come, anche in assenza di un flusso netto della fase continua (ad esempio bolle che risalgono in un liquido), può avvenire rottura in seguito ad instabilità interfacciale. Quindi, mentre inizialmente la rottura era attribuita quasi esclusivamente alle fluttuazioni turbolente; in seguito a studi più recenti si è cominciato ad attribuire una certa importanza anche ad altri effetti prima più trascurati, quali sollecitazioni viscosive, velocità relative, instabilità all'interfaccia etc<sup>29</sup>.

### 1.2.2.2 Rotture binarie e multiple, simmetriche ed asimmetriche

In seguito al fenomeno di rottura i due aspetti principali di cui tener conto sono il numero di particelle figlie che si vengono a creare, ed eventualmente se queste sono di dimensioni analoghe o viceversa presentano dimensioni diverse tra loro. I fattori principali dai quali dipende il numero di particelle figlie sono la tensione superficiale e la viscosità dei due fluidi nel sistema.

Partiamo dal caso più semplice, ovvero quello di due particelle figlie di identiche dimensioni, questo tipo di rottura è detta *binaria simmetrica*. Dalla letteratura è ormai noto come questo tipo di rottura sia in assoluto il meno probabile, questo a causa dell'elevata energia che richiede tale condizione. Infatti, se assumiamo una distribuzione a campana delle dimensioni delle bolle figlie, il picco corrisponderebbe alla condizione di rottura binaria simmetrica. Il picco però è la condizione ad energia più elevata quindi quella più difficile da raggiungere, ecco perché questo tipo di rottura non si registra quasi mai. Questa condizione si può raggiungere soltanto in presenza di elevata turbolenza (così da avere un elevato numero di vortici ed un'energia cinetica elevata) e di poche bolle, poiché un elevato numero di bolle nel sistema porterebbe ad un assorbimento importante di energia, senza così permetterci di superare la soglia più alta relativa al picco della campana.

Per quanto concerne la rottura *binaria asimmetrica* invece (ovvero la rottura che porta alla formazione di due sole particelle figlie ma di dimensioni diverse), il processo di rottura avviene attraverso la formazione di un collo stretto (*necking*) della particella madre da cui poi si sviluppano le due particelle figlie. Questa condizione è già più frequente della precedente e ci permette di ottenere delle distribuzioni delle dimensioni delle bolle più disparate, come le distribuzioni a forma di U o M (*U-shaped* e *M-shaped distribution*). Le distribuzioni ad U vengono proposte per rotture binarie in cui si evidenzia una distribuzione bimodale delle particelle figlie, con densità di probabilità maggiori per le particelle più piccole e quelle più grandi, ed una densità vicina allo zero per due particelle figlie di identiche dimensioni. Queste distribuzioni hanno mostrato indipendenza dalle dimensioni delle particelle madri e dalle condizioni di flusso <sup>30</sup>. Le distribuzioni ad M all'aumentare delle dimensioni delle particelle madri si registra un aumento della probabilità di avere bolle figlie piccole e grandi nella rottura binaria, spostandoci così da una distribuzione monomodale ad una bimodale; perciò, una rottura binaria simmetrica, nonostante poco probabile, ha più probabilità di avvenire in

presenza di particelle madri piccole <sup>28</sup>. In generale però, soprattutto per reattori agitati in regime turbolento, si è osservato che le rotture più probabili sono le rotture multiple in cui si vengono a formare più di due particelle figlie. Queste rotture possono avvenire tramite due processi distinti: la collana di perle e il necking. Per quanto riguarda la prima modalità, si osserva inizialmente un allungamento pronunciato della particella che sottoposta a stress prolungati si rompe dando luogo a molte bolle di dimensioni diverse, che ricordano appunto una collana di perle. Questa modalità però è più rara per le rotture multiple, poiché per avere l'allungamento iniziale è necessario un campo molto turbolento. Più frequente risulta invece essere la rottura multipla tramite necking, che avevamo visto già in precedenza. In questo caso però, si ha la formazione di più di un collo; in alternativa si può avere la formazione di un singolo collo, ma al momento della rottura oltre alle due particelle figlie più grandi si ha la formazione di piccolissime particelle satellite (*satellite droplets*).

Quanto appena detto riguardo le diverse modalità di rottura delle bolle, sia binarie che multiple, è riassunto nella seguente figura:



(a): rottura binaria simmetrica tramite necking



(b): rottura multipla tramite collana di perle



(c): rottura multipla tramite necking

*Figura 1.13: Rappresentazione grafica delle diverse modalità di rottura (binarie e multiple) discusse per le particelle.*

### 1.2.3 Correlazioni semi-empiriche

In questo paragrafo illustreremo brevemente quelle che sono alcune osservazioni sperimentali e correlazioni semi-empiriche, presenti in letteratura, riguardanti le dimensioni delle bolle di gas in reattori agitati bifasici. Un importante lavoro di riferimento per il nostro studio è risultato essere quello di Alves et al. (2002)<sup>31</sup>; in questo lavoro (come in molti altri presenti in letteratura) le dimensioni delle bolle sono state rilevate utilizzando delle sonde di aspirazione, ovvero capillari dotati di sistemi di emissione e rilevazione della luce, attraverso cui avviene la misurazione delle dimensioni delle bolle. Questa tecnica è diversa da quella adoperata nel nostro studio, dal momento che abbiamo misurato le dimensioni delle bolle attraverso tecniche di imaging fotografiche non intrusive; le eventuali similitudini e differenze tra le diverse tecniche di rilevazione verranno approfondite nel capitolo dedicato ai materiali e metodi. Lo studio di Alves è stato condotto in soluzioni coalescenti e non coalescenti, in presenza di una doppia turbina Rushton, e sono state osservate alcune differenze nel comportamento fluidodinamico e nelle dimensioni delle bolle rilevate nelle diverse condizioni operative. Dal momento che, a conferma di quanto osservato in precedenti studi su reattori a singola turbina<sup>32,33</sup>, le dimensioni medie delle bolle aumentano velocemente nel flusso di uscita dalla turbina per raggiungere valori di bulk che restano pressoché costanti nel resto del reattore; Alves ha introdotto due principali correlazioni per le dimensioni delle bolle nella regione dell'impeller e nel bulk. Queste correlazioni sono state ricavate da grafici bi-logaritmici, in cui si è posto i diametri ottenuti sperimentalmente (in  $m$ ) in funzione al rapporto  $P_g/V$  (in  $W/m^3$ ), come mostrato nella figura che segue. Il rapporto  $P_g/V$  esprime l'energia turbolenta dissipata dalla turbina per unità di volume, ed è quindi un indice di come la potenza erogata nel sistema influenzi le dimensioni finali delle bolle.

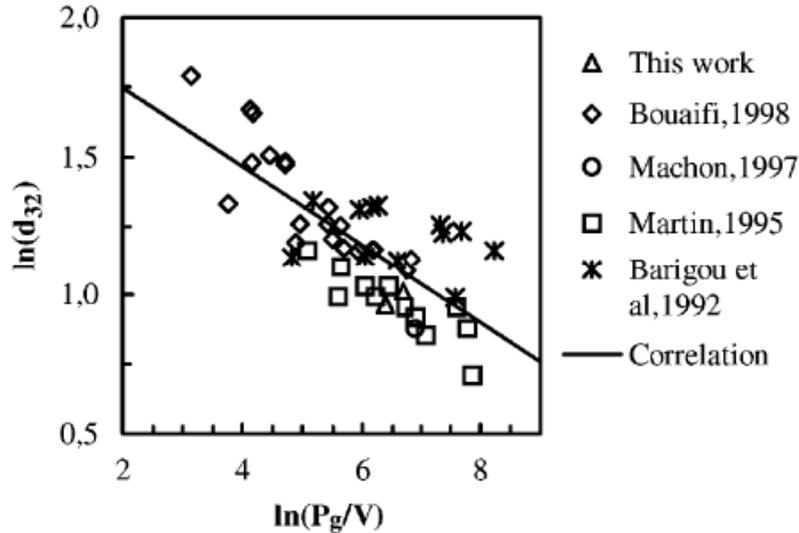


Figura 1.14: Grafico relativo ai diametri medi di Sauter (riferiti al bulk) sperimentali, in acqua pura, ottenuti da Alves e da precedenti studi, in funzione della potenza erogata per unità di volume nel reattore. <sup>31</sup>

Nonostante la dispersione, i dati sperimentali per il bulk in soluzione coalescente sono risultati essere ragionevolmente ben correlati dalla seguente espressione proposta da Alves:

$$d_B = 0,0076 \left( \frac{P_g}{V} \right)^{-0,14} \quad (1.16)$$

dove:

$d_B$  = diametro medio di Sauter nel bulk (m)

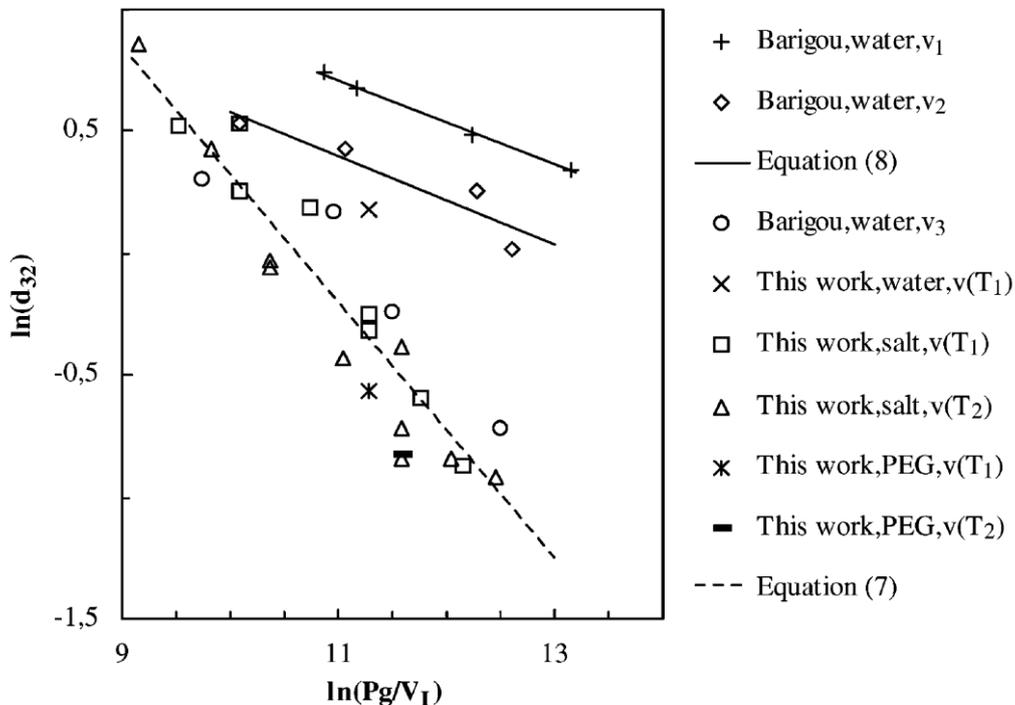
$P_g/V$  = potenza per unità di volume ( $W\ m^{-3}$ )

L'Eq. 1.16 è risultata essere predittiva delle dimensioni finali delle bolle in un range di errore del 25%, per un livello di confidenza pari al 95%. Da questa espressione non è comunque possibile trarre nessuna informazione riguardo all'influenza che può avere il tipo di girante sui dati finali.

Per quanto concerne il diametro medio di Sauter nella regione dell'impeller, è stata proposta da Alves un'equazione simile alla precedente, dove però il termine  $P_g/V$  è stato sostituito dal termine  $P_g/V_i$ , dove  $V_i$  chiamato *impeller swept volume* esprime il volume (in  $m^3$ ) di fluido spostato dall'azione della girante; questo termine risulta

rappresentare in modo migliore la dissipazione di energia turbolenta in questa zona del reattore.

Nella seguente figura mostriamo un grafico dove sono riportati i diametri medi di Sauter ottenuti sperimentalmente da vari studi, nella regione dell'impeller:



*Figura 1.15: Grafico relativo ai diametri medi di Sauter (riferiti alla zona dell'impeller) sperimentali, per soluzioni di varia natura, ottenuti da Alves e da precedenti studi, in funzione della potenza erogata per unità di volume di soluzione spostata dalla girante.* <sup>31</sup>

Dalla figura sovrastante si può notare come, in condizioni di coalescenza inibita o assente per soluzioni diluite di elettroliti e surfattanti, la pendenza delle rette di correlazione sia molto più accentuata rispetto ai casi in acqua. Per sistemi coalescenti, è stato osservato come diventi importante l'effetto della portata di gas dallo sparger. È stato inoltre evidenziato come, dal momento che si passa dalle cavità clinging alle cavità 3-3, le strutture e le dimensioni delle cavità ventilate giocano un ruolo importante sulle dimensioni finali delle bolle.

È stata proposta da Alves, per diametri medi di Sauter nella regione dell'impeller in sistemi coalescenti, la seguente correlazione (corrispondente all'equazione 8 rappresentata in Fig. 1.15):

$$d_T = 8,5 \left( 1 + 32,5 \frac{Q}{D^2} \right) \left( \frac{P_g}{V_l} \right)^{-0,24} \quad (1.17)$$

dove:

$d_T$  = diametro medio di Sauter nella regione dell'impeller (m)

$Q$  = portata di gas ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )

$D^2$  = diametro della girante (m)

$P_g/V_l$  = Potenza per unità di volume azionata dalla girante ( $\text{W m}^{-3}$ )

Ulteriori correlazioni sono state fornite da Alves per sistemi non coalescenti; non sono però qui riportati dal momento che, come vedremo più nei capitoli sperimentali, non è stato possibile studiare per il presente lavoro un numero elevato di casi tale da poter ottenere delle correlazioni empiriche in situazioni di non coalescenza.

### 1.3 Stato dell'arte sulla miscelazione gas-liquido in sistemi turbolenti

Come detto, i meccanismi tramite cui i fluidi vengono miscelati sono di primaria importanza per studiare e capire meglio aspetti come il trasferimento di massa o quello di calore. I fluidi miscelati subiscono continue deformazioni quando soggetti a degli sforzi di taglio, originati dal moto della girante. Sforzi di taglio più semplici sono ad esempio quelli impressi su uno strato sottile di materiale che così facendo lo fa scorrere rispetto agli altri strati sottostanti. Oppure, come nel nostro caso del reattore agitato, questo sforzo può essere sia planare che rotazionale trattandosi di un campo di moto rotante. Questi sforzi causano deformazioni, ovvero cambio delle posizioni relative di piccole porzioni di un fluido.

Per fluido si intende genericamente sia liquidi che gas, ed in generale si possono classificare sulla base di proprietà fisiche e reologiche quali densità  $\rho$  e viscosità  $\mu$ . Più in generale però la suddivisione principale che possiamo applicare ai fluidi è quella tra Newtoniani e Non-Newtoniani. I primi, che saranno oggetto di questo studio, presentano un reogramma in cui la pendenza dello shear stress (stress di taglio) graficato contro lo shear rate (velocità di taglio) è costante. Al contrario, per i Non-Newtoniani, questa pendenza non sarà costante ma potrà presentare andamenti diversi in base ai quali si distinguono diversi tipi di fluidi. I bioprocessi prevedono movimentazione dei fluidi nei reattori, che possono così essere suddivisi in diversi tipi di flusso. Indicativamente, per velocità di flusso basse si individua un flusso laminare; mentre per alte velocità si individua un flusso turbolento, caratterizzato da vortici interni (*eddies*) di dimensioni variabili. Il passaggio da laminare a turbolento non dipende solo dalla velocità del fluido ma anche da viscosità, densità e caratteristiche geometriche del reattore. Un parametro usato per caratterizzare il flusso di fluidi è il numero di Reynolds  $Re$ ; un numero adimensionale proporzionale al rapporto tra le forze d'inerzia e le forze viscosive:

$$Re = \frac{ND^2\rho}{\mu} \quad (1.18)$$

dove:

$N$  = velocità di agitazione

$D$  = diametro girante

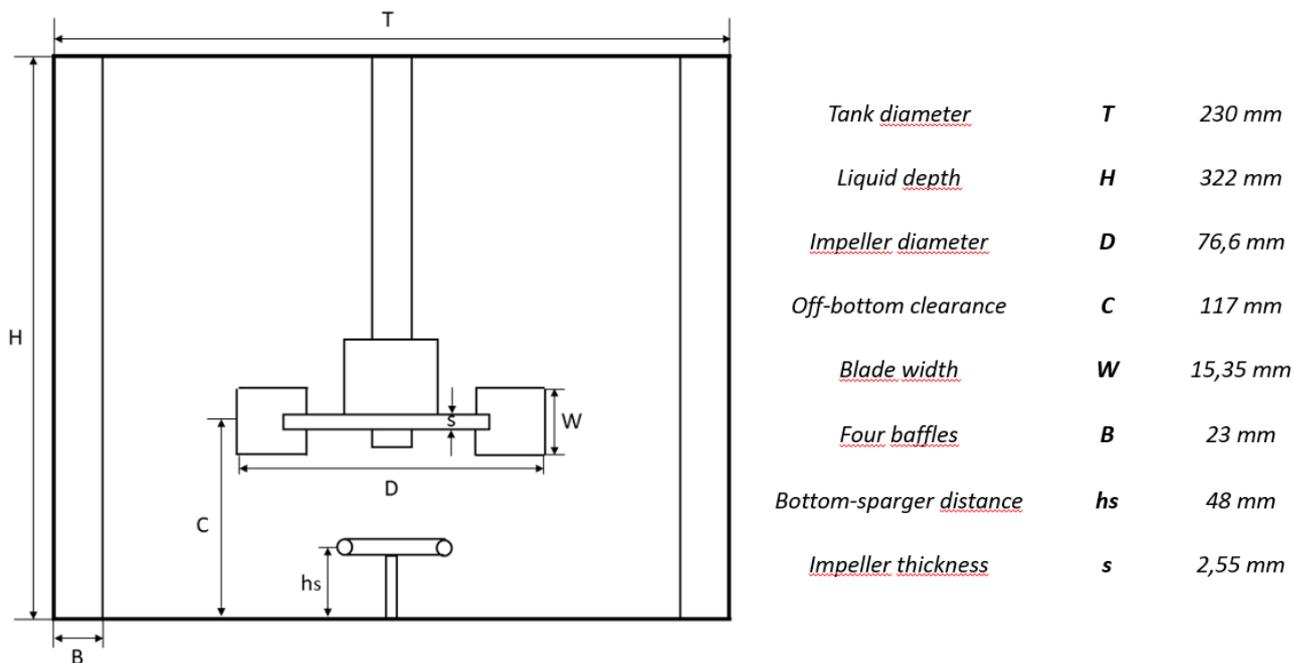
$\rho$  = densità

$\mu$  = viscosità dinamica

Per reattori agitati il flusso è laminare per valori di  $Re \leq 10$  e turbolento per  $Re > 10^4$ ; tra questi due valori si individua una terza regione detta di transizione, dove il flusso presenta caratteristiche intermedie. In generale, l'area di confine tra queste regioni non è fissata esattamente per ogni caso e dipende anche dalle geometrie dell'impeller e del reattore.

### 1.3.1 Componenti

I reattori agitati sono solitamente di forma cilindrica, con base arrotondata o piatta; in genere il reattore a faccia piana viene evitato qualora si voglia evitare la formazione di zone stagnanti, che possano creare zone morte, riducendo così lo scambio di materia. La miscelazione avviene grazie all'impeller e (per fluidi Newtoniani) di solito presenta delle dimensioni pari a  $T/D = 3$ , dove  $T$  è il diametro del reattore. L'impeller, nella stragrande maggioranza dei casi, è posizionato centralmente ed è azionato da un motore elettrico. L'impeller ruotando crea un moto continuo e regolare all'interno del reattore, permettendo così una continua miscelazione delle fasi in tutte le regioni del reattore. Reattori modello (utilizzati nella fase di scale-up) come il nostro sono costituiti da materiali plastici trasparenti quali policarbonato o plexiglass (PMMA). La loro trasparenza ci permette di poter osservare ciò che avviene all'interno del reattore e poterne così studiare aspetti ingegneristici quali moti di flusso, miscelazione etc. In Fig. 3.1 viene mostrato uno schema del reattore utilizzato in questo lavoro con le relative geometrie e configurazioni dei componenti, i quali verranno approfonditi in questo capitolo.

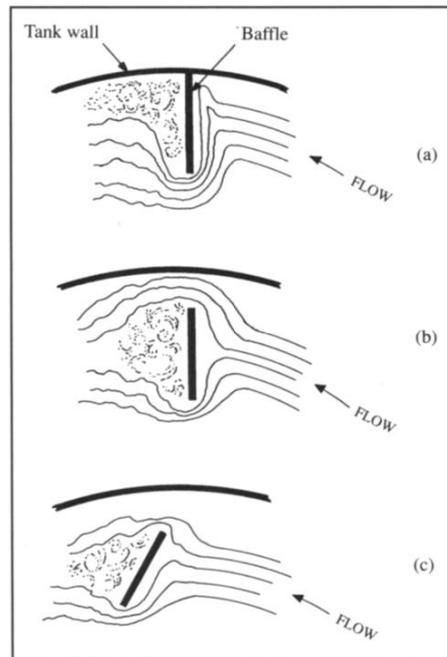


*Figura 1.16: Rappresentazione schematica delle geometrie e configurazioni del reattore e dei componenti utilizzati per il presente lavoro.*

### 1.3.1.1 Frangivortici

Solitamente all'interno di questi reattori troviamo 4 frangivortici, che sono delle strisce verticali metalliche o di plastica (come nel nostro caso) utilizzate per ridurre/evitare la formazione di vortici nella zona centrale del reattore causati dall'agitazione e fenomeni collegati ad essi. In genere questi hanno una misura che va da  $T/10$  (come nel nostro caso) a  $T/14$ . Possono essere montati secondo diversi assetti in base alla reologia del liquido; infatti, per fluidi Newtoniani (non viscosi), sono attaccati al muro del reattore perpendicolarmente (Fig. 1.17 a). Passando però dalla scala di laboratorio a quella industriale è possibile che questi presentino una configurazione differente; infatti, spesso vengono montati leggermente distaccati dal muro ad una distanza da esso pari a circa  $T/50$  (Fig. 1.17 b) o inclinati leggermente rispetto al muro o al flusso previsto (Fig. 1.17 c). Questi ultimi due arrangiamenti sono atti a prevenire la sedimentazione e la formazione di zone stagnanti immediatamente dietro al frangivortice durante la miscelazione di liquidi viscosi o in presenza di microorganismi. Infatti, in queste zone potrebbe calare drasticamente l'apporto di Ossigeno a causa dell'esistenza di zone stagnanti; o ancora potrebbero formarsi dei gradienti di calore indesiderati. Entrambi questi aspetti, se non tenuti di conto adeguatamente potrebbero portare alla morte di gran parte delle nostre colture. Un altro aspetto positivo inerente all'uso di frangivortici

nel nostro caso è che permette un tempo di residenza (e di conseguenza un gas hold-up) maggiore, facilitando così lo scambio di materia.

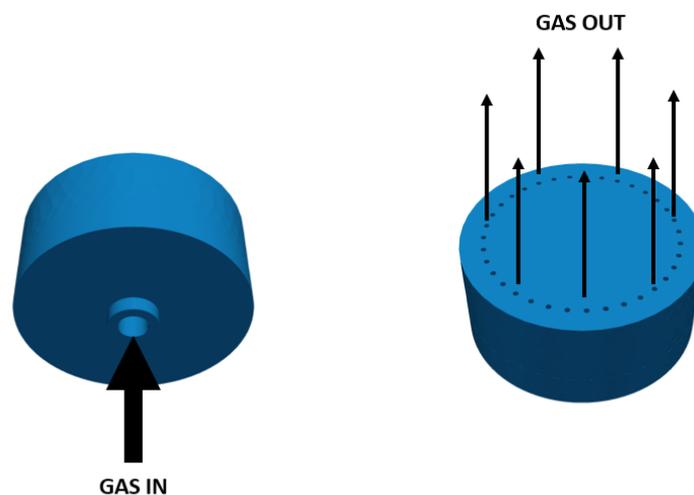


*Figura 1.17: Illustrazione dei diversi possibili arrangiamenti dei frangivortici in un reattore.<sup>1</sup>*

### 1.3.1.2 Sparger

In questi reattori il gas viene in genere fatto entrare dal fondo del reattore; in modo tale che il moto dell'impeller, inducendo rilevanti forze di taglio, induca una dispersione più omogenea possibile di piccole bolle per massimizzare i tempi di permanenza e le superfici di contatto del gas nel liquido. In genere l'impeller è posto vicino alla base del reattore, ma non troppo vicino ad essa altrimenti si rischia di inibire la sua azione principale di movimentazione del liquido.; la clearance  $C$  (distanza impeller dal fondo) solitamente ha un valore di circa  $T/4$ . Esistono diversi tipi di sparger, come ad esempio quelli ad anello, con setto poroso o i più semplici che sono sparger puntuali.

Nel nostro caso è stato utilizzato uno sparger ad anello, come quello presente nel reattore di scale-up, mostrato in Fig. 1.16:



*Figura 1.18: Prospetto 3D dello sparger utilizzato per lo svolgimento del presente lavoro.*

Lo sparger da noi utilizzato ha un diametro di circa 46 mm ( $\approx 0,2T$ ), si compone di 36 fori ognuno del diametro di 1 mm; il materiale di cui è composto è il PLA ed è stato prodotto tramite stampante 3D, più precisamente col modello *Guider IIs* della casa produttrice Flashforge. Vari studi hanno dimostrato come il design dello sparger ed il meccanismo di formazione delle bolle riprodotto da esso sono di secondaria importanza rispetto agli effetti dovuti all'impeller. Ne consegue che la rottura e la dispersione delle bolle causata dall'impeller e la coalescenza causata dalla collisione delle bolle stesse, sono i fenomeni più rilevanti nella distribuzione finale della popolazione; mentre si hanno scarse correlazioni tra popolazioni e dimensioni delle bolle formate allo sparger <sup>1</sup>.

### 1.3.1.3 Impeller

Lo schema di flusso in un reattore agitato dipende dal design dell'impeller, dalle proprietà del fluido, dalle dimensioni e proporzioni geometriche del reattore, dei frangivortici e dall'agitazione. Possiamo dividere gli impeller in due grandi categorie in base alla movimentazione che applicano sul fluido: Radiali e Assiali.

Tutti i tipi di giranti, sia radiale che assiale, inducono comunque sempre anche un moto circolare sul fluido in seguito alla rotazione dell'albero motore. Questo può portare a vortici indesiderati che, come visto in precedenza, vengono prevenuti con l'utilizzo dei frangivortici.

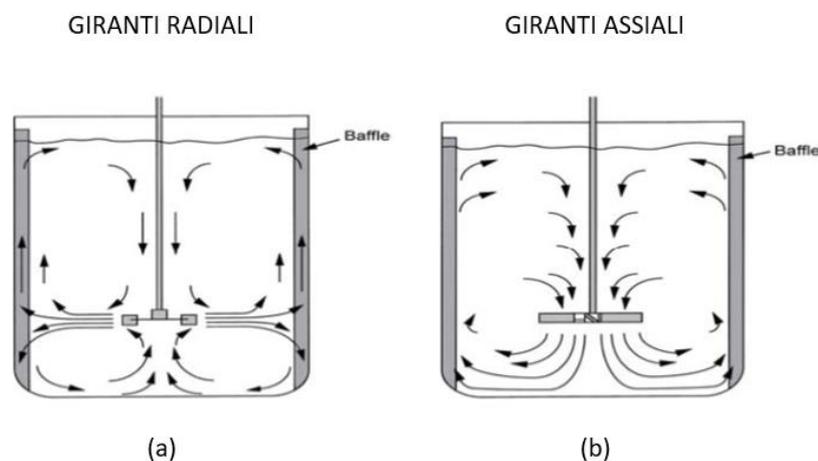


Figura 1.19: Modello di flusso generato da una girante ad azione radiale (a) e da una girante ad azione assiale (b). <sup>1</sup>

- Radiali (Fig. 1.19 a):

In questo tipo di giranti le pale sono in genere parallele all'asse verticale dell'albero motore e del reattore. La più comune di queste giranti, utilizzata anche nel presente lavoro, è la girante Rushton a 6 pale. Il liquido viene spinto radialmente dall'impeller verso il muro del reattore, dove poi si divide in due flussi distinti: uno verso l'alto e uno verso il basso. Questi due flussi, in determinate condizioni di agitazione, ritornano sull'asse centrale del reattore per venire nuovamente espulsi fuori dalla girante; incrementando così l'omogeneità della miscelazione. Questo tipo di girante è utile soprattutto per sistemi bifasici gas-liquido come quello che studieremo. Questo perché, con la loro azione assiale, si oppongono alle forze di galleggiamento che riporterebbero le bolle di gas in superficie fuori dall'ambiente di reazione; riducendo

così il tempo di residenza della fase gassosa e compromettendo di conseguenza il trasferimento di massa.

- Assiali (Fig. 1.19 b):

In genere hanno delle pale che formano angoli minori di 90 gradi rispetto al piano di rotazione e promuovono un flusso assiale verso l'alto e il basso dei fluidi, tipici esempi sono i propellers. Parte del fluido che esce dalla girante è spinto verso il basso fino a quando non viene deviato dal fondo del reattore. A questo punto il fluido scorre lungo il fondo e risale lungo la parete prima di essere riportato all'impeller dove si ripete lo stesso percorso appena descritto. Le giranti a flusso assiale sono molto utili quando sono richieste forti correnti verticali; ad esempio, in presenza di solidi sospesi. Infatti, in questi casi un forte flusso assiale del fluido in uscita dalla girante limiterà la sedimentazione del solido sul fondo del reattore.

Oltre a queste due categorie esistono anche delle giranti ad azione "mista", che compiono sia azione assiale che radiale e trovano utilizzo in particolari applicazioni, tipici esempi sono le pitched blade turbines.

La natura delle giranti (oltre alle loro dimensioni e geometrie), oltre ad avere impatto principale sul flusso che si viene ad instaurare, influenza anche i termini relativi alle potenze dissipate nel reattore. Le relazioni che legano l'impeller alle potenze dissipate e richieste dal sistema verranno introdotte in seguito.

### **1.3.2 Meccanismo di miscelazione**

Generalmente le giranti sono mosse da motori elettrici. Per una data velocità di agitazione, la potenza richiesta dipende dalla resistenza imposta dal fluido alla rotazione della girante stessa. La somma dei vari attriti provenienti dalla componentistica del motore (cuscinetti, guarnizioni etc.) riducono l'energia trasmessa al fluido. Pertanto, la potenza consumata dai motori per l'agitazione è sempre maggiore rispetto alla reale potenza di miscelazione erogata dalla girante nel sistema, questo scarto dipenderà dall'efficienza dell'intera unità <sup>1</sup>.

#### **1.3.2.1 Fluidi Newtoniani in assenza di gas**

La potenza di miscelazione in fluidi monofase Newtoniani dipende dalla velocità di agitazione, diametro e geometria della girante, oltre a proprietà del fluido quali densità  $\rho$  e viscosità  $\mu$ .

Tutti questi fattori sono espressi dalla seguente equazione:

$$P = N_p \rho N^3 D^5 \quad (1.19)$$

dove:

$P$  = potenza

$N_p$  = numero di potenza

$\rho$  = densità

$N$  = velocità di agitazione

$D$  = diametro girante

Il numero di potenza  $N_p$  è un numero adimensionale che mette in relazione le forze di resistenza con quelle d'inerzia. Per ogni tipo di girante si possono individuare relazioni diverse tra  $N_p$  e  $Re$  in base ai regimi di flusso considerati. Nel regime turbolento, che è quello che racchiude i nostri casi studio e che copre la maggioranza delle condizioni operative più comuni per i fermentatori industriali,  $N_p$  è indipendente da  $Re$ , possiamo quindi vederlo come una costante.

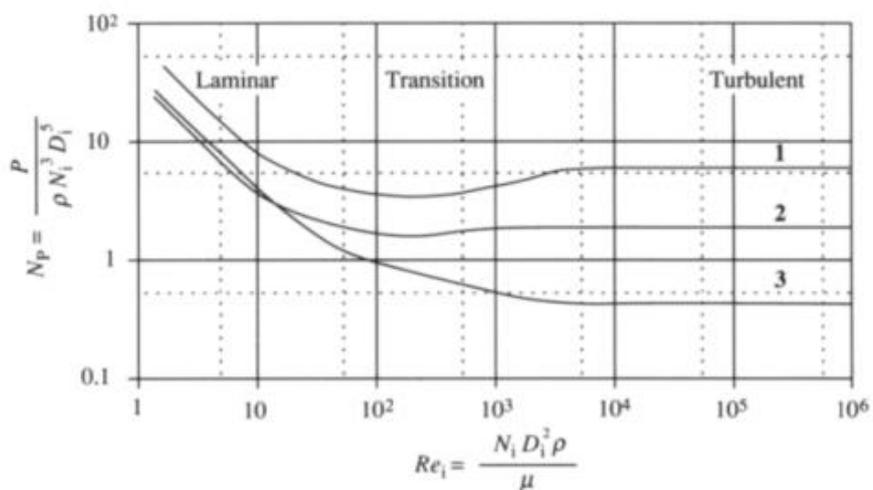
<i>Impeller type</i>	$k_1$ ( $Re_1 = 1$ )	$N_p'$ ( $Re_1 = 10^5$ )
Rushton turbine	70	5-6
Paddle	35	2
Marine propeller	40	0.35
Anchor	420	0.35
Helical ribbon	1000	0.35

*Tabella 1.3: Tabella riassuntiva di costanti ed  $N_p$  in regimi laminari e turbolenti per diversi tipi di agitatori. <sup>1</sup>*

Nel regime laminare ( $Re \leq 10$ ) si ha che  $N_p \propto 1/Re$  e  $P \propto \mu$  e ad una costante  $K_1$  relativa all'impeller, i cui valori per alcuni tipi di impeller sono riportati in Tab. 1.3. Prima di arrivare al regime turbolento si passa per un regime di transizione in cui sia densità  $\rho$  che viscosità  $\mu$  influenzano la potenza richiesta per questo regime. Di solito c'è una graduale transizione da regime laminare a completamente turbolento nei reattori agitati, come si può notare da Fig. 1.20, ed il modello di flusso ed il range di  $Re$  per il regime di transizione dipende molto anche dalla geometria del sistema. Da Eq. 1.19 risulta una forte dipendenza del consumo di potenza da  $D$  ed in modo minore da  $N$ . Piccoli cambiamenti sulla dimensione della girante hanno pesanti effetti sulla potenza

trasferita al sistema. In letteratura si individua, per un aumento del 10% di  $D$  aumenti di potenza persino maggiore del 60%, mentre aumenti del 10% di  $N$  hanno portato ad aumenti di potenza maggiori anche del 30%.

In generale le resistenze dovute ad attriti, e di conseguenza la potenza richiesta per l'agitazione, dipendono dalla geometria della girante e dalla configurazione del reattore.



*Figura 1.20: Correlazione  $N_p$  vs.  $Re$  per turbina Rushton (1), paddle (2) e propeller marine (3); in vari regimi di agitazione in assenza di gas e con identiche configurazioni geometriche relative del reattore. <sup>1</sup>*

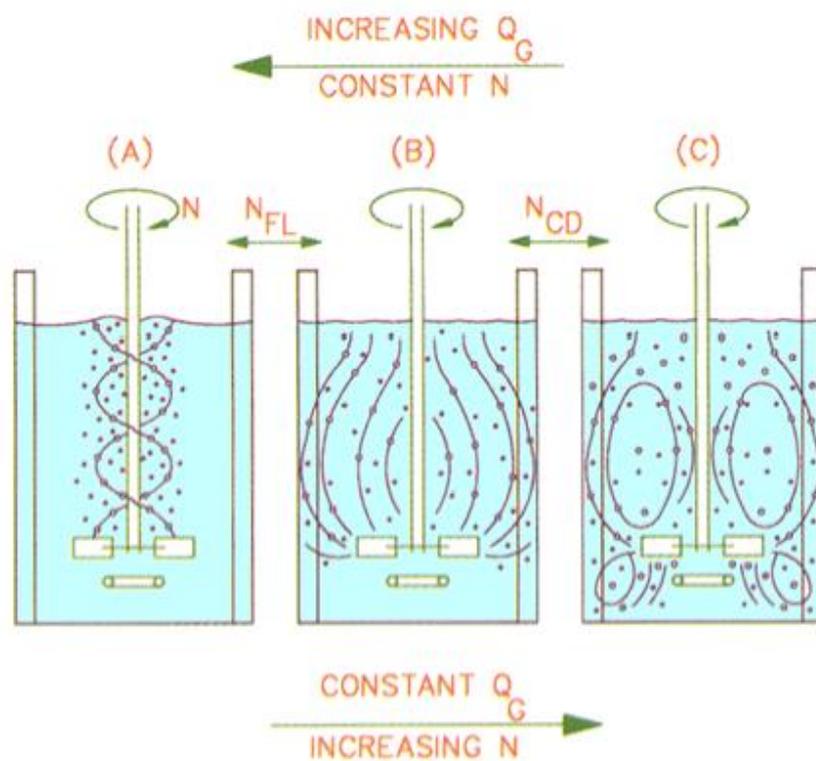
In Fig. 1.20 è mostrato come tipologie diverse di giranti a parità di configurazioni del reattore presentino un andamento di  $N_p$  rispetto al numero di Reynolds molto diverso. Comunque, per tutti questi, una volta che si entra nel regime completamente turbolento in valore di  $N_p$  si stabilizza. In generale questo valore varia da 2 a 10; più nello specifico per la turbina Rushton utilizzata nei nostri esperimenti questo valore si attesta tra 5 e 6, come riportato anche in Tab. 1.3.

### 1.3.2.2 Fluidi Newtoniani in presenza di gas

Sistemi liquidi in cui viene flussato gas presentano una drastica diminuzione della potenza. Le bolle di gas infatti, contribuiscono alla diminuzione di densità del fluido; tuttavia, l'effetto della diminuzione della densità  $\rho$  così come espressa nell'Eq. 1.19 non spiega in maniera completa la riduzione della potenza osservata sperimentalmente in sistemi gas-liquido. La presenza di bolle di gas influenza fortemente il comportamento idrodinamico del fluido intorno all'impeller. Risulta quindi

evidente che bisogna tener conto anche del contributo delle cavità gassose, che si vengono a creare dietro le pale della girante, le quali variano la resistenza al passaggio del fluido e quindi influenzano la capacità che la turbina ha di trasferire potenza alla miscela bifase. Le cavità verranno trattate in seguito e gli dedicheremo un paragrafo a parte. Riuscire a caratterizzare correttamente lo schema di flusso della fase liquida e gassosa, ovvero il grado di ricircolazione e retro-miscelazione, è molto importante. Infatti, è la movimentazione della miscela che influenza tutti i fenomeni di trasferimento di materia. Inoltre, la capacità della girante di omogeneizzare la distribuzione della fase gassosa influenza la capacità del reattore di mantenere una buona efficienza di scambio in tutto il volume dell'apparecchiatura.

Lo schema di flusso della fase gas dipende dal regime di interazione gas-impeller. Per turbine Rushton a sei pale piatte si può individuare tre principali regimi di flusso nel reattore, come mostrato nella seguente figura:



*Figura 1.21: Schematizzazione dei tre principali regimi di flusso (A: Flooding; B: Loading; C: Complete dispersion o Recirculation) per sistemi gas-liquido in reattori agitati.*

Facendo riferimento alla Fig. 1.21 descriviamo brevemente i tre diversi regimi:

*Flooding:*

In questo caso l'impeller viene ingolfato dal gas proveniente dallo sparger; il contatto gas-liquido nell'intero sistema, ovvero il mixing, è scarso. Questa è una situazione in generale che non trova quasi mai applicazione a livello industriale.

*Loading:*

L'impeller in questa circostanza riesce a disperdere il gas solo nella parte superiore del reattore.

*Complete dispersion (o Recirculation):*

Questo è il caso, dal punto di vista fluidodinamico, più favorevole; poiché porta alla massima miscelazione dei componenti. Infatti, in questo caso, le bolle di gas sono distribuite in tutto il reattore; il gas viene indirizzato anche al di sotto del piano della girante ed una significativa parte di questo viene poi fatto ricircolare verso l'impeller, massimizzando così in grado di miscelazione.

In generale a parità di velocità di agitazione  $N$ , ci si può spostare dal regime di Recirculation fino a quello di Flooding aumentando la portata di gas  $Qg$ ; viceversa, mantenendo fisso  $Qg$  ed aumentando  $N$  ci si può spostare dal Flooding alla Recirculation. Possiamo individuare e caratterizzare le transizioni tra i vari regimi generati dalla turbina Rushton in presenza di gas, introducendo numeri adimensionali quali *gas flow number*  $Fl$  ( $Fl = Qg/ND^3$ ) ed *impeller Froude number*  $Fr$  ( $Fr = N^2D/g$ ).

### **1.3.3 Potenze e cavità**

Aumentando la portata di gas (o diminuendo la velocità di agitazione) si tende ad accumulare gas nelle regioni a bassa pressione dietro le pale, formando cavità ventilate. All'aumentare delle dimensioni di queste cavità si giunge alla drastica riduzione del power number, poiché le cavità ostacolano il flusso del liquido nella girante ed il conseguente impulso che l'impeller riusciva a compiere su di esso in monofase; inducendo una riduzione nelle performance di mixing e trasferimento di materia.

L'Eq. 1.19 può essere riscritta, per sistemi gas-liquido, come segue:

$$P = N_p (RPD) \rho N^3 D^5 \quad (1.20)$$

dove  $RPD$  è la *relative power demand* ed è espressa come il rapporto tra la potenza gassata e quella non gassata  $P_g/P_u$ ; questo fattore dipende dal tipo di girante, da  $Q_g$ , da  $N$  e da  $D$ . In genere  $RPD$  decresce con l'aumentare di  $Fl$  e per turbine a disco con sei pale può scendere fino a valori inferiori a 0,4, come mostrato nella seguente figura:

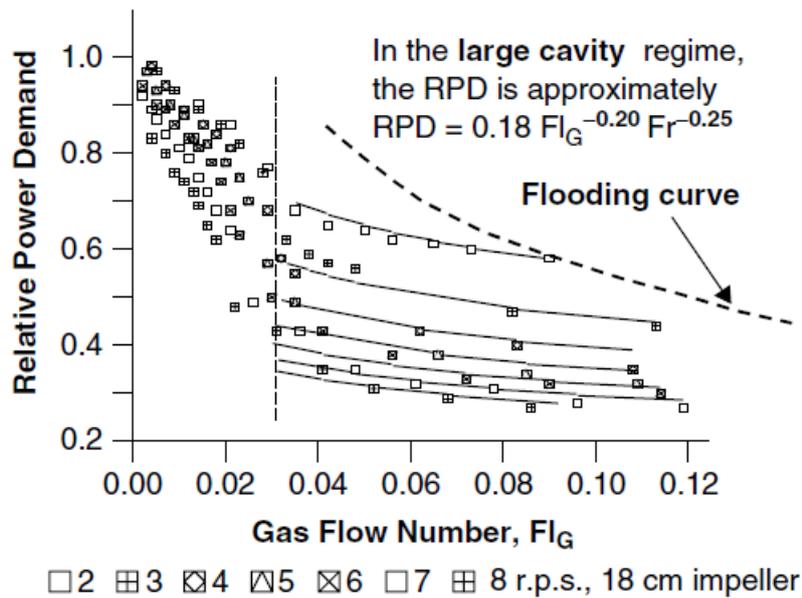


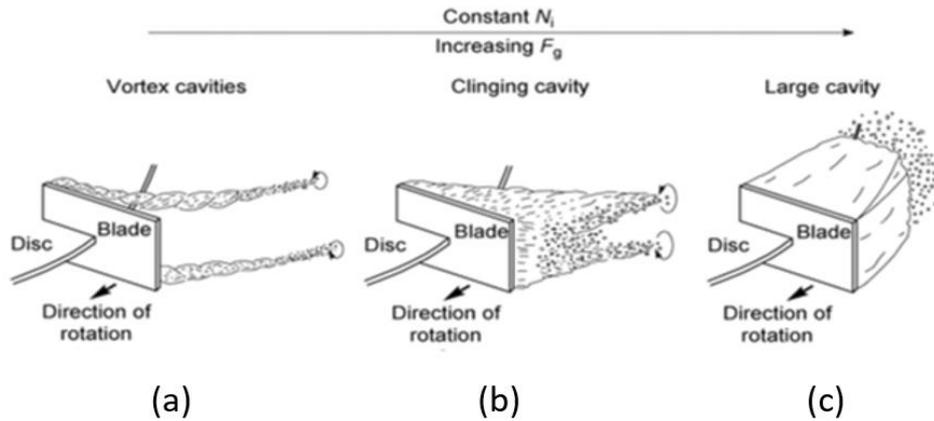
Figura 1.22:  $RPD$  vs.  $Fl$  per turbina Rushton ( $D/T = 0,4$ ) in sistema gas-liquido. <sup>34</sup>

Come detto in precedenza, la riduzione di potenza trasferita al sistema qualora si vada ad introdurre gas non può essere spiegata solo dalla diminuzione di densità dovuta alla presenza di gas. Da vari studi si evince infatti come le diverse cavità che si formano dietro le pale della girante diano un importante contributo alla riduzione della potenza richiesta, espressa attraverso il fattore  $RPD$ . Lo schema di flusso del gas all'interno della girante è di primaria importanza perché è la prima zona in cui ha luogo la dispersione. Uno dei fenomeni caratteristici in tale zona è la formazione di cavità ventilate dietro le pale. La caratterizzazione di questo fenomeno è fondamentale poiché è uno degli aspetti che determina maggiormente la performance del sistema in termini di consumo di potenza, superficie di contatto generata (dimensioni delle bolle di gas) e trasferimento di materia. Giranti come la Rushton a sei pale (la stessa utilizzata per i nostri studi) ha mostrato, nei più comuni range di utilizzo gas-liquido, la

formazione di cavità stabili 3-3, in cui si alternano cavità larghe e cavità clinging<sup>35</sup>, che illustreremo in seguito. Nei primi studi condotti sulle cavità, si è cercato di indagare come queste cambiassero per velocità di agitazione costanti all'aumentare della portata di gas<sup>36</sup>. Partendo da bassi  $Qg$  inizialmente il gas proveniente dallo sparger si raccoglie dietro le pale, per poi sviluppare due piccoli vortici arrotolati che escono dai bordi superiori ed inferiori delle pale, queste cavità sono chiamate *vortex cavities* (Fig. 1.23 a). All'interno di questi piccoli vortici sono presenti grandi accelerazioni centrifughe che generano riduzione di pressione lungo gli assi delle cavità. Il gas viene perciò attirato da questi vortici in seguito alle sottopressioni. Queste cavità sono ben riconoscibili poiché non sono attaccate direttamente al bordo esterno delle pale ma si sviluppano dalla zona del disco, inoltre ruotano liberamente in direzione radiale dall'impeller. Le dimensioni di queste cavità dipendono da due aspetti contrapposti: apporto di gas dallo sparger alle cavità e perdita di gas dovuta al disperdersi dei vortici (quest'ultimo aspetto legato alle velocità di rotazione). Il bilancio tra questi due aspetti determina le dimensioni delle cavità vortex.

Aumentando  $Qg$  ( $N = \text{cost.}$ ) le cavità aumentano di dimensione formando le cosiddette *clinging cavities* (Fig. 1.23 b). Per questa casistica si comincia ad intravedere gas uscire da tutta l'altezza della pala ed i vortici che si creano mantengono comunque un andamento radiale. Il gas si disperde sempre lungo vortici arrotolati mentre la rotazione del liquido è ancora presente ma in maniera meno intensa. La formazione delle sole cavità vortex e clinging sono associate a  $Fl < 0,03$ , solitamente però in ambito industriale si tende a lavorare a valori più alti di  $Fl$ .

Aumentando così la portata di gas si arriva ad avere le *large cavities* (Fig. 1.23 c). In questo caso il flusso del gas uscente dalle pale non è più radiale ma tangenziale all'impeller e non si riscontra più la formazione di vortici arrotolati.



*Figura 1.23: Rappresentazione dei diversi tipi di cavità che vengono a formarsi dietro alle lame piatte di turbine quali la Rushton, al crescere della portata di gas per velocità di agitazione costanti.*

Il range di portata di gas in cui si formano solo una o due cavità larghe è risultato essere molto ridotto, poiché questo risulta essere un assetto instabile. Aumentando di poco la portata di gas infatti, si arriva ad avere la situazione più stabile riscontrabile per la girante Rushton, corrispondente alla formazione delle cavità 3-3; ovvero la formazione di tre cavità larghe alternate a tre cavità clinging dietro le pale<sup>35</sup> (Fig. 1.24 c). Quest'ultima risulta essere una configurazione molto stabile per le turbine Rushton e solo un ulteriore aumento di  $Q_g$  porta alla formazione di tutte cavità larghe. Riguardo le cavità larghe va comunque detto che pur aumentando visibilmente la loro dimensione rispetto al caso delle 3-3, quelle che si sviluppano dalle cavità clinging restano leggermente più piccole rispetto alle altre tre che già erano larghe a portate di gas inferiori (Fig. 1.24 d). Eventuali aumenti di  $Q_g$  possono portare anche a tre singole cavità larghe in cui quelle più grosse del caso precedente inglobano quelle più piccole (clinging) delle pale successive; resta comunque un caso di minore interesse ed utilità dal punto di vista industriale, poiché legato a condizioni di ingolfamento della girante. In conclusione, in base ai vari studi presenti in letteratura, le cavità che sono risultate essere le più stabili dal punto di vista idrodinamico per le turbine Rushton sono le 3-3.

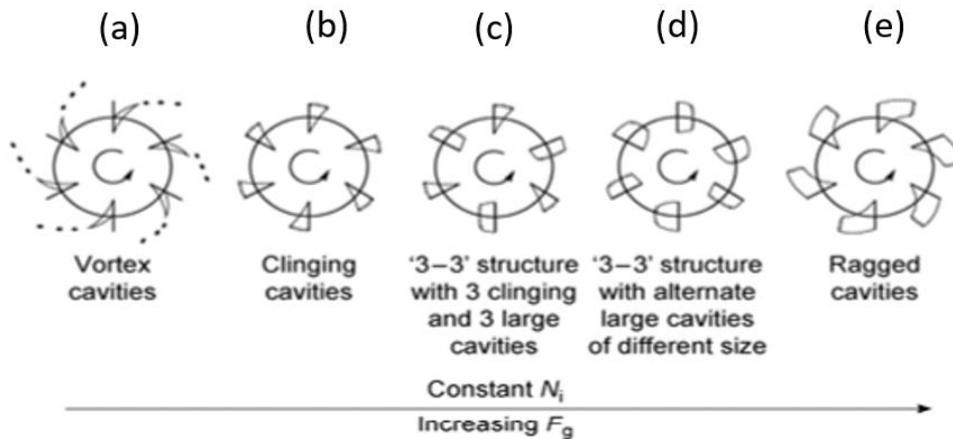


Figura 1.24: Rappresentazione dei diversi tipi di cavità che vengono a formarsi intorno alla turbina Rushton, al crescere della portata di gas per velocità di agitazione costanti. (bottom view)

Nonostante quanto detto, resta comunque poco chiaro il meccanismo di formazione della configurazione 3-3. Si è provato ad attribuirlo a due effetti diversi. In prima analisi si è supposto che, il flusso uscente dalle cavità più larghe essendo più tangenziale, possa influire sulla struttura delle cavità vicinali e quindi sulla loro distribuzione relativa della pressione<sup>35</sup>. Inoltre, si è provato a spiegare questo fenomeno attribuendolo al gas proveniente dallo sparger che si accumula, specialmente ad alti  $Q_g$ , sulla parte sottostante il disco dell'impeller, come mostrato nella seguente figura:

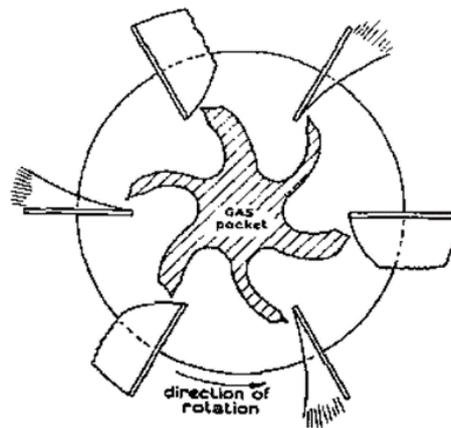


Figura 1.25: Rappresentazione schematica della suddivisione di gas sul lato inferiore del disco dell'impeller.<sup>35</sup>

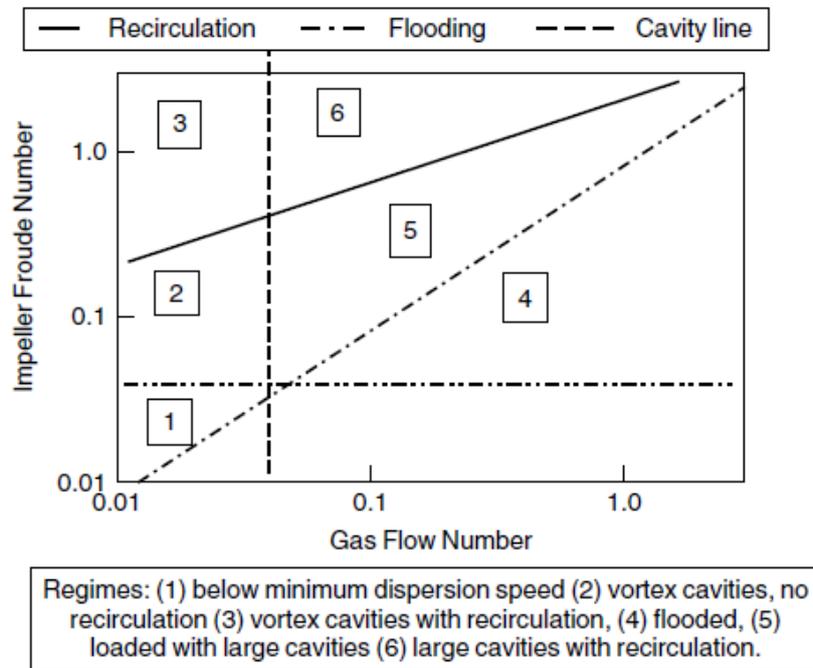
La combinazione dei due effetti sopra citati porta a suggerire che, la sorta di sacca gassosa che si accumula sotto il disco dell'impeller, tenda a fornire più gas alle cavità

più grandi (che hanno bisogno di maggior apporto di gas per mantenere la loro forma e dimensione) a discapito di un ulteriore sviluppo delle cavità clinging vicinali (Fig. 1.25); tutto ciò porta alla formazione preferenziale delle cavità 3-3<sup>35</sup>. Oltre alle cavità già osservate nei precedenti studi<sup>36</sup>, in seguito è stata descritta un'ulteriore tipologia di cavità<sup>37</sup>. Queste sono le cosiddette *ragged cavities* (Fig. 1.24 e), presenti in casi di Flooding, quindi con  $Qg$  molto elevati; in questo caso il gas non viene disperso nel sistema in maniera soddisfacente e le cavità presentano in genere una forma non ben definita<sup>35</sup>. Tutte le sei cavità che si formano hanno però una grandezza simile; questo quindi valida la tesi della distribuzione di gas sotto al disco dell'impeller introdotta per motivare la formazione delle cavità 3-3. Infatti, dal momento che le cavità ragged esistono solo nel regime di Flooding, questo implica un continuo eccesso di gas sotto all'impeller. Così non si ha una distribuzione preferenziale di gas su una pala piuttosto che su un'altra e ne consegue che tutte le cavità risultano simili in dimensioni. Nei vari studi condotti, sono poi stati individuati possibili valori di  $Fl$  minimo per avere la formazione di cavità 3-3 ( $Fl_{cav}$ ) o valori di  $Fr$  minimo per avere formazione di cavità larghe, per una data geometria. In generale si è riscontrato valori costanti di  $Fl_{cav}$  per particolari geometrie del reattore, individuando così un'indipendenza della ricircolazione di gas dalla velocità di agitazione nel punto di transizione, punto che verrà spiegato in seguito in relazione al grafico in Fig. 1.23. Quindi solo la geometria, in particolar modo la dimensione di scala ed il rapporto  $T/D$  influenzano in maniera determinante la ricircolazione di gas e quindi il valore  $Fl_{cav}$ . Altri fattori come la forma del fondo del reattore o la clearance sono risultati essere meno influenti sul valore finale di  $Fl_{cav}$ .

Una volta introdotte le cavità, possiamo comprendere meglio il grafico in Fig. 1.22; intuendo che all'aumentare delle dimensioni delle cavità l'impeller incontra una resistenza minore poiché ci sarà un volume maggiore di aria da movimentare piuttosto che liquido. Questo spiega l'andamento del fattore  $RPD$  all'aumentare di  $Qg$ . Nel grafico in Fig. 1.22 possiamo individuare due zone ben distinte: a bassi  $Qg$  le curve sono convesse e la potenza richiesta diminuisce progressivamente, mentre ad alti  $Qg$  la richiesta di potenza decresce più dolcemente mostrando un andamento concavo. Il punto di flesso di queste curve, corrispondente al cambio di concavità, individua il punto di transizione ed è il punto più importante per comprendere la variazione delle cavità. Infatti, a sinistra di questo punto si individuano solo cavità vortex e clinging,

mentre a destra si individuano cavità 3-3 e cavità larghe. È importante notare come, al variare della velocità dell'impeller, il punto di transizione resti sempre il medesimo; nel caso del grafico in Fig. 1.22 si attesta ad esempio a  $Fl = 0,03$ . Quindi si può concludere che la transizione da cavità clinging a 3-3 ha luogo per valori costanti di  $Fl$  per una particolare geometria del reattore. Un eventuale aumento di velocità di agitazione può portare al raggiungimento del flesso per valori di  $RPD$  inferiori, ma comunque corrispondenti allo stesso valore di  $Fl$ . Studi condotti in soluzione di coalescenza inibita hanno inoltre evidenziato come le strutture 3-3 si formino a valori di  $Fl_{cav}$  molto simili a quelli delle soluzioni coalescenti. Quindi si è registrata una differenza minima di  $Fl$  necessaria al raggiungimento delle cavità 3-3 nei due diversi casi, il che è sorprendente poiché intuitivamente ci si potrebbe aspettare una ricircolazione di gas nel sistema non coalescente molto maggiore rispetto al caso coalescente data dalla maggiore frazione di gas presente. Essendoci solo una piccola decrescita del valore di  $Fl$  nella soluzione non coalescente, è stato ipotizzato che solo una piccola parte del gas ricircolato coalesca nella regione dell'impeller <sup>35</sup>. Quindi globalmente si è osservato che le cavità larghe sono mantenute dalla coalescenza delle bolle più grandi provenienti dallo sparger, mentre le bolle ricircolate in soluzioni coalescenti influiscono in maniera molto minore sull'idrodinamica dell'impeller <sup>35</sup>.

In letteratura sono presenti, per turbine Rushton a sei pale, vari grafici in cui sono riportati i regimi delle cavità ottenuti dalle mappe dei regimi di flusso<sup>38</sup>; come riportato in Fig. 1.26, queste sono mappe adimensionali e testate su scale diverse.



*Figura 1.26: Mappa di flusso per singola turbina Rushton ( $T/D = 2,5$ ), in cui si individuano le varie aree previste per la formazione di determinate tipologie di cavità.<sup>38</sup>*

Come si vede dalla legenda sotto la mappa in Fig. 1.26, si individua per varie zone di  $Fr$  e  $FrD$  la possibile formazione di determinate cavità. Sulla base di questo grafico abbiamo ottenuto una mappa con i vari casi studio oggetto di questo lavoro (Fig. 3.1), nei quali sono stati condotti misure di potenza e rilevazione del diametro delle bolle di gas, che verranno introdotti in seguito nella parte sperimentale del presente elaborato. Si è riscontrato inoltre che, quando sono richieste potenze più elevate, sia più utile utilizzare turbine a pale piatte ma con più di sei lame (preferibilmente 12 o 16), per le quali  $RPD$  scende comunque a valori minimi di 0,4 ma non prima di raggiungere valori di  $Fr$  molto più elevati rispetto al caso a sei pale. Quanto più sono piatte le pale, tanto più grandi sono le cavità che si possono formare. Queste, come detto, agiscono ostruendo il passaggio del liquido attraverso la girante, causando direttamente una riduzione drastica del numero di potenza. Il miglior modo per predire l'effetto del gas sulle potenze erogate nel sistema ( $RPD$ ) è quello di predire prima il regime di cavità,

da cui poi si può risalire al valore di  $RPD$  per quel dato regime <sup>39</sup>. Sono presenti in letteratura diverse correlazioni che individuano determinati valori di  $RPD$  in base al tipo di cavità presenti, di seguito ne riportiamo un esempio <sup>40</sup>:

*cavità vortex e clinging:  $RPD \sim 0,9$*

*cavità 3 – 3:  $RPD \approx 0,18Fl^{-0,2}Fr^{-0,25}$*

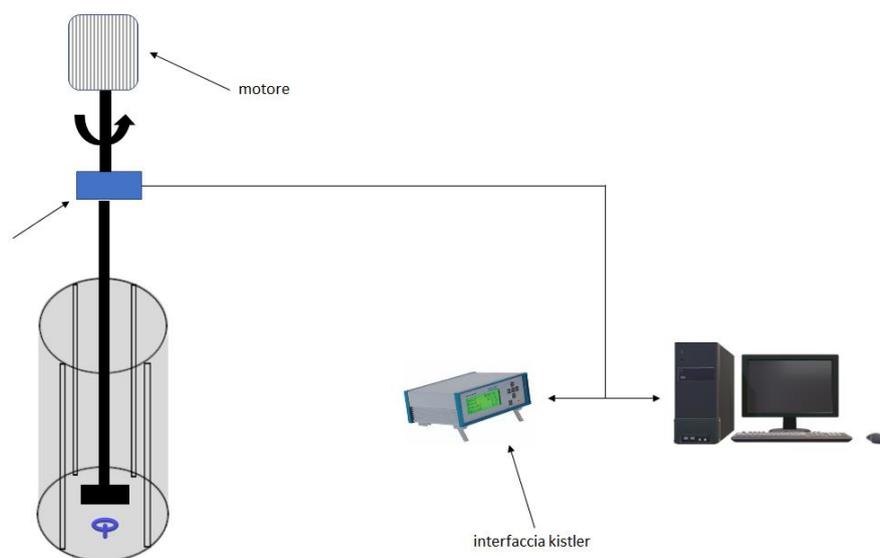
*cavità larghe:  $RPD \sim 0,5 \rightarrow 0,4$*

(1.21)

## Capitolo 2. MATERIALI E METODI

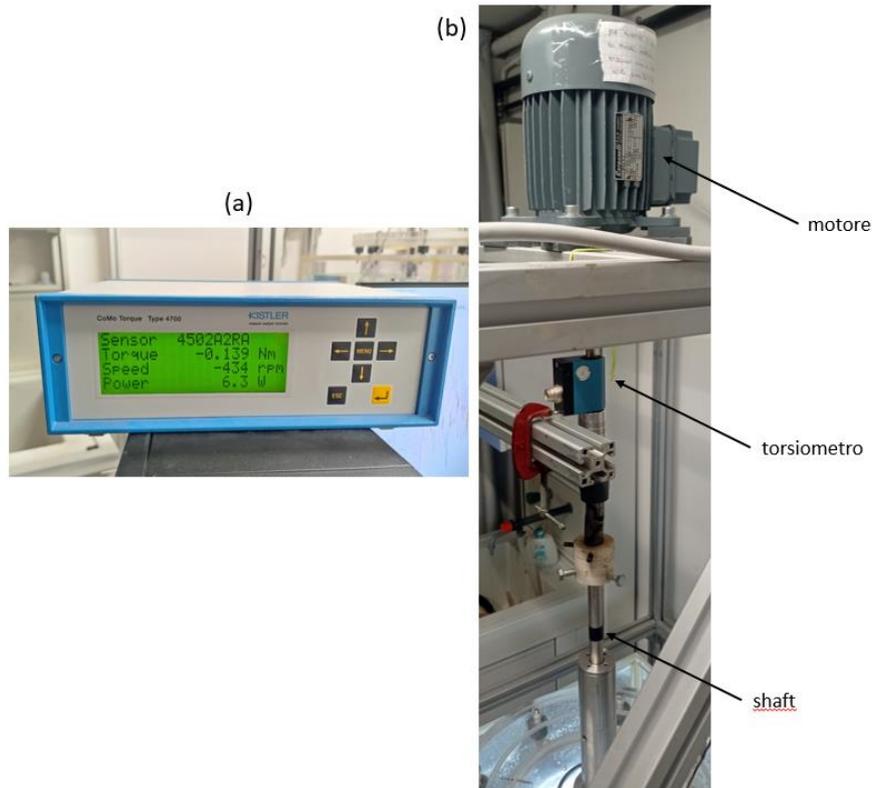
### 2.1 Materiali e metodi adoperati per il rilevamento delle potenze

Per ogni caso studio si è misurata la torque  $\Gamma$ , ovvero il momento meccanico (espresso in  $N*m$ ), che esprime la coppia di una forza prodotta dal motore elettrico sull'albero al quale è collegata la nostra girante; costituisce quindi il momento della forza. Le prove sono state condotte utilizzando un torsionmetro Kistler collegato ad un'interfaccia Kistler tramite cui era possibile raccogliere i dati di torque, potenza e agitazione nei vari istanti.



*Figura 2.1: Illustrazione schematica della configurazione e degli strumenti utilizzati per la rilevazione della torque.*

Per misurare la torque ci siamo avvalsi dell'utilizzo di un torsionmetro Kistler (modello 4502A2RA) collegato ad un'interfaccia Kistler (modello 4700AP1UN); mostrati in Fig. 2.2. Il torsionmetro presenta un valore massimo di torque acquisibile pari a  $2 N*m$  con un'accuratezza di  $0,2 N*m$ . Questo è stato installato tra il motore elettrico e l'albero del reattore e ci ha permesso di misurare, oltre alla potenza trasferita al fluido, tutti gli attriti dovuti alla rotazione e alle frizioni tra cuscinetti posti al di sopra di esso.



*Figura 2.2: Foto relativa all'interfaccia Kistler utilizzata (a); dettaglio del torsiometro posizionato tra motore e albero del reattore.*

La coppia motrice è il momento meccanico del sistema di forze esercitate da un motore su una trasmissione. Essa varia al cambiare del regime di rotazione del motore con un andamento dipendente dal tipo di motore; ha un valore massimo in corrispondenza di un determinato regime. La coppia viene utilizzata per ricavare la potenza del motore tramite la seguente equazione:

$$P = 2\pi N\Gamma \quad (2.1)$$

dove:

$P$  = Potenza (W)

$N$  = velocità di agitazione (rps)

$\Gamma$  = torque (N\*m)

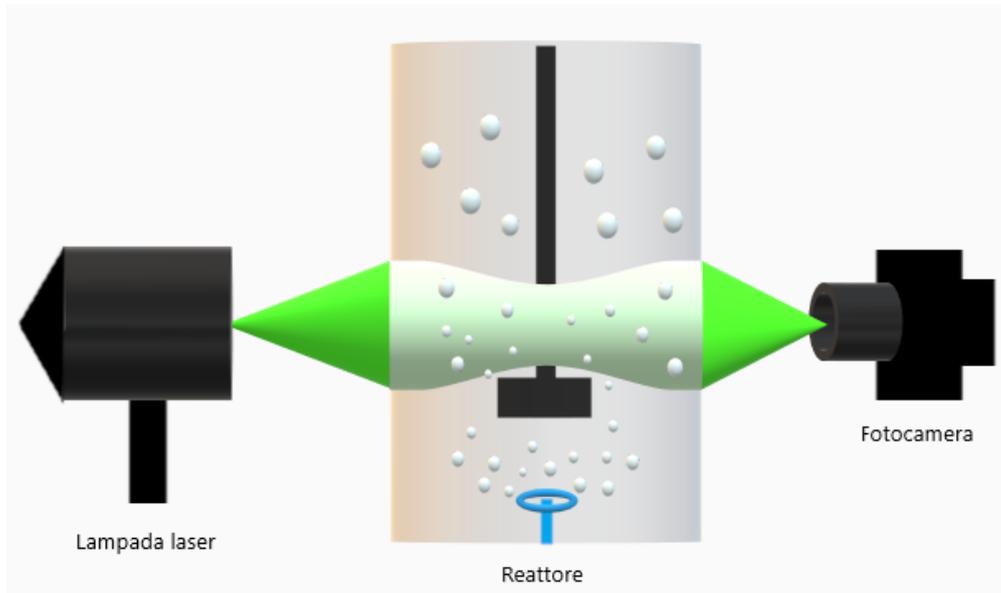
Questa equazione utilizza il valore di coppia insieme con quello di velocità di rotazione a cui è stato rilevato. La curva di coppia è utile per determinare il comportamento del motore, o nel caso di reattori delle giranti, permettendo di analizzare eventuali difetti. Generalmente le curve di coppia hanno un picco, preceduto da una fase di crescita o

instabile (coppia che aumenta all'aumentare dei giri) e seguiti da una di riduzione o stabile (coppia che diminuisce all'aumento dei giri). Il valore di coppia massima è utile per il dimensionamento del motore e dei componenti a valle dello stesso, in quanto maggiore è il valore di coppia e maggiore deve essere la robustezza dei componenti; inoltre, questo valore ci permette di fare una stima del consumo di energia.

## 2.2 Materiali e metodi adoperati per la misurazione del diametro delle bolle

Per il rilevamento delle bolle di gas (e dei relativi diametri equivalenti) in questo lavoro, si è adottato una tecnica di imaging fotografica, basata sul principio della retroilluminazione. Come già accennato nel paragrafo 1.2.3, in letteratura sono presenti diversi lavori in cui per tale scopo sono state adottate tecniche diverse. Alcune delle tecniche adottate hanno previsto l'uso di metodi più intrusivi quali sonde e capillari di aspirazione, accoppiate con detector equipaggiati da sistemi di emissione e rilevamento della luce<sup>31,33</sup> o sensori di conduttività<sup>41</sup>. In altri esperimenti invece sono state utilizzate sonde accoppiate a sistemi di elaborazione delle immagini ad alta velocità<sup>42</sup>, che si avvicinano più alla tecnica presentata in questo lavoro. Nel nostro caso, la configurazione utilizzata ha previsto il posizionamento frontale, su due lati opposti del reattore, di una lampada laser e di una fotocamera; rendendolo quindi un metodo assolutamente non intrusivo dal momento che non è stato inserito nessuno strumento all'interno del reattore durante la fase di acquisizione dati. Convogliando tutta la luce emessa sulla lente della fotocamera, riusciamo a catturare tutte quelle bolle che vengono irraggiate in un determinato intervallo di tempo; il principio su cui si basa questo metodo è quindi quello, come detto, della retroilluminazione. Questa tecnica, come altre tecniche di imaging, presenta alcuni vantaggi e svantaggi di cui tener conto rispetto alle tecniche più intrusive che prevedono l'uso di sonde. Infatti, risulta intuitivo come, in termini di velocità di acquisizione, le tecniche di imaging siano molto più vantaggiose dal momento che con l'utilizzo di fotocamere ad alta risoluzione ed elevate frequenze di acquisizione, i tempi di analisi si riducano considerevolmente. Inoltre, queste tecniche ci permettono sicuramente di poter rilevare diametri minimi inferiori rispetto alle tecniche concorrenti. Di contro però va tenuto conto del fatto che spesso, con le tecniche di imaging, è possibile investigare solo le zone in prossimità della parete del reattore e condizioni sperimentali che prevedano un livello basso di gas hold-up o in generale portate di gas dall'alimentazione non troppo elevate. Dal momento in cui il parametro di interesse è il diametro delle bolle, è sufficiente l'utilizzo di una sola fotocamera che ci permette quindi di lavorare in 2D (con l'utilizzo di un'ulteriore camera avremmo lavorato in 3D). Lavorando in 2D però, non discriminiamo un piano preciso di lavoro, dobbiamo poi quindi capire qual è il nostro piano di interesse, cosa che è stata fatta basandosi sulla scala dei grigi e manipolando i vari parametri dello strumento di analisi *Adaptive Shadow Tracking* (AST) come

vedremo nel prosieguo di questa sezione. La messa a fuoco della telecamera è stata impostata sulla parete del reattore, questa, come detto, è sicuramente una scelta molto comune quando si adopera tecniche fotografiche poiché risulta essere la zona dove più facilmente si riesce a calibrare la strumentazione; allo stesso tempo però ne dovremo tener conto per la comparazione dei nostri risultati con quelli presenti in bibliografia, in particolare col lavoro di Alves. Le conseguenze di tali differenze saranno più chiare e verranno approfondite nel capitolo sperimentale.



*Figura 2.3: Rappresentazione schematica esemplificata degli strumenti adoperati per questo lavoro e della loro relativa configurazione.*

Il sistema e la lampada laser utilizzata è prodotta dall'azienda Litron lasers, il modello è il Nano L 50-50 PIV, con potenza massima di 50 mJ e frequenza massima di 50 Hz. Il fascio di radiazione emesso da tale lampada è stato impostato, per i nostri studi, ad una lunghezza d'onda pari a 532 nm con frequenza dell'impulso (sincronizzato con la fotocamera) pari a 10 Hz. Quindi ogni qualvolta la lampada emette la radiazione si ha contemporaneamente l'apertura dello shutter della fotocamera e viceversa.

La fotocamera utilizzata è una Phantom VEO-E 340L. Per ogni singolo caso analizzato, sono state raccolte 500 immagini.

### **2.2.1 Programma di analisi *Adaptive Shadow Tracking***

Il metodo di analisi *Adaptive Shadow Tracking* (AST) consente di rilevare e tracciare le particelle/bolle sia da acquisizioni single frame che da acquisizioni double frame; in questo lavoro tutte le acquisizioni sono state svolte in modalità single frame, poiché ci

siamo focalizzati sulle dimensioni delle particelle e non sul loro moto all'interno del sistema. Inoltre, altra caratteristica di questo metodo (fondamentale per i nostri scopi) è quella di poter estrarre i contorni e i parametri di forma; consentendoci così di risalire ai diametri e di identificare per le diverse casistiche delle correlazioni utili per descrivere i criteri di scelta dei parametri del metodo.

La *Shadow Imaging*, macro-dominio di tecniche analitiche di imaging (sotto al quale ricade anche il metodo AST), è adatto a misurare le dimensioni e le velocità (quest'ultime non di interesse per il nostro studio) delle bolle in ambienti a bassa e media densità di fase dispersa. Questa caratteristica ci permette di avere una bassa attenuazione della luce tra le bolle e di conseguenza un accesso ottico disponibile per fornire retroilluminazione diretta. Quando queste condizioni sono soddisfatte, il metodo permette di estrarre informazioni sulle bolle senza basarsi su altri parametri (come ad esempio *particle roundness* piuttosto che *particle eccentricity* ecc.). Il fatto di usare come fluido disperdente l'acqua demineralizzata sicuramente rispetta queste richieste, date le relativamente basse densità e viscosità di tale fluido; d'altro canto però, è risultato comunque necessario studiare e manipolare i vari parametri disponibili. Questo perché, lavorando in un reattore di laboratorio quindi di dimensioni relativamente piccole, anche piccoli incrementi di gas flow hanno portato ad avere immagini più scure dove è risultato difficile distinguere e discriminare le singole bolle se non appunto avvalendosi di questi stessi parametri. Quanto appena detto sarà approfondito nei paragrafi seguenti quando verranno commentati e analizzati i dati sperimentali ottenuti e le "ricette" (ovvero le combinazioni dei diversi parametri operativi) più adatte individuate per i diversi casi.

### 2.2.1.1 Teoria e fenomeni alla base delle tecniche di imaging

Quello che registriamo nei vari frame non è l'oggetto o bolla vera e propria, ma l'ombra di essa; come già mostrato in Fig. 2.4, questa viene generata quando un oggetto si frappone direttamente nel cammino ottico tra la sorgente di luce (lampada laser in questo caso) e la fotocamera che svolge il ruolo di detector.

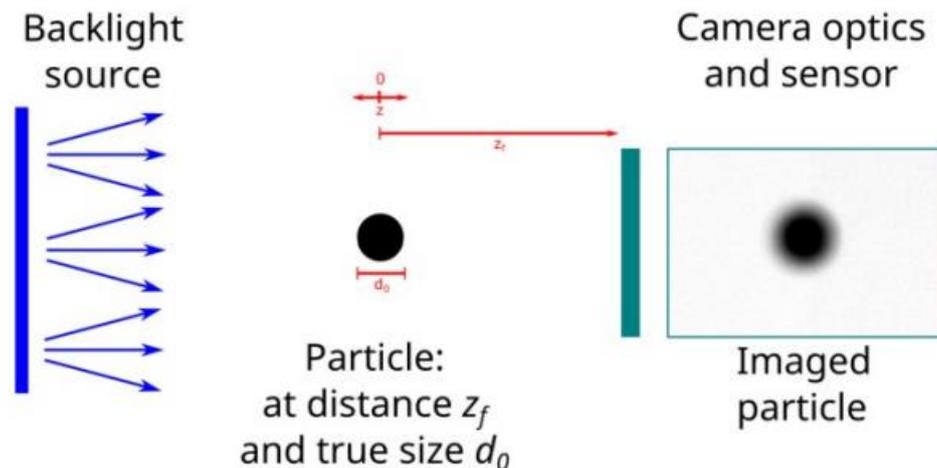


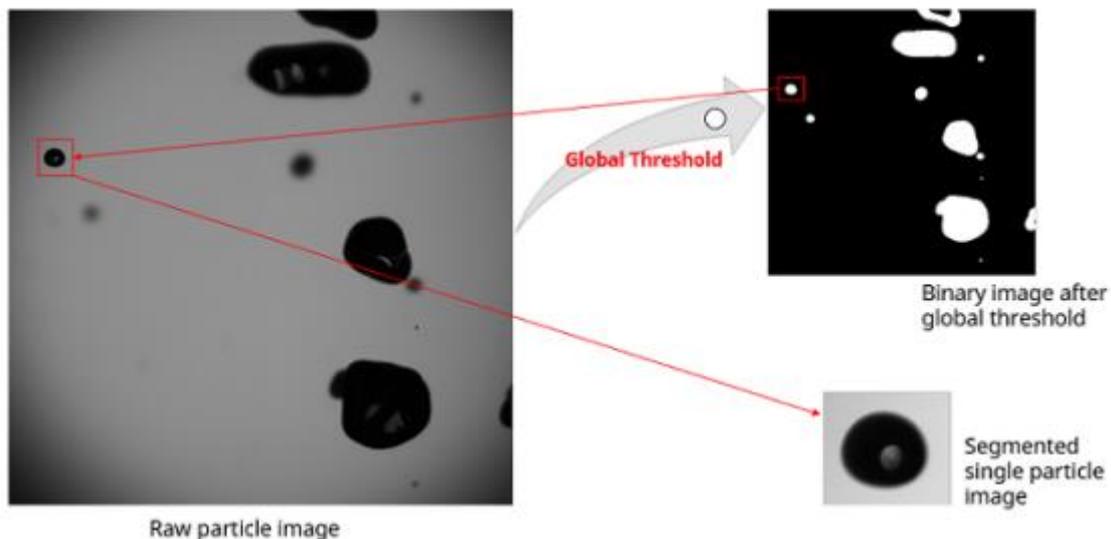
Figura 2.4: Rappresentazione schematica, ripresa dal manuale *DynamicStudio*, raffigurante il principio di funzionamento descritto in precedenza.<sup>43</sup>

La Fig. 2.4 mostra come, se la particella non è posizionata nel punto in cui è stata messa a fuoco la fotocamera, il risultato è un'immagine in cui la reale dimensione e forma della particella stessa non è più riprodotta correttamente. Risulta quindi evidente come, per giungere a statistiche dimensionali accurate e precise, una delle principali sfide da affrontare per questa tecnica sia quella di riuscire a rilevare con la massima precisione possibile le dimensioni delle particelle e i parametri di forma, ma soprattutto il piano sul quale viene impostata la messa a fuoco della telecamera.

In questo caso si è deciso, come già accennato in precedenza, di concentrare il focus della camera (ovvero il piano focale) sulla parete del reattore; operazione più semplice che ci ha permesso di guadagnare tempo e di mettere a fuoco tutte le bolle che arrivavano sull'estremità del recipiente. Questa non è una scelta che pregiudica il risultato finale delle nostre analisi; dal momento che risulta infatti evidente come nei casi che verranno illustrati, a differenza dell'esempio riportato in precedenza dal manuale, le bolle rilevate si troveranno comunque su più piani focali.

### 2.2.1.2 Soglia dell'immagine ed estrazione dei contorni

Il metodo AST seleziona delle soglie (*image thresholding*) identificando dei livelli di intensità (relativi ai valori delle profondità dell'immagine in bit) attribuendo appunto un valore di soglia in pixel al di sopra/al di sotto di tale soglia. Nelle immagini che otteniamo, le particelle (siano esse a fuoco o fuori fuoco, quindi viste come ombre) sono viste come oggetti scuri su fondo chiaro; selezionando quindi un'adeguata soglia per definire il bordo della particella, si creerà una maschera (*estrazione dei contorni*) binaria, dalla quale si potrà estrarre le proprietà delle bolle, tra cui il diametro medio di Sauter ( $d_{32}$ ) che è oggetto del nostro studio. Nella figura seguente, ripresa dal manuale DynamicStudio, viene mostrata la procedura appena descritta; in cui viene scelto un livello di soglia per creare questa maschera binaria (ovvero in scala colore B/N) che ci restituisce informazioni sulla dimensione, la forma e la posizione delle particelle.



*Figura 2.5: Immagine, ripresa dal manuale DynamicStudio, rappresentante la procedura descritta in precedenza tramite la quale si giunge alla definizione della maschera binaria.* <sup>43</sup>

Tuttavia, questa procedura porta ad avere delle complicazioni; infatti, come già detto, spesso gran parte delle bolle non sono a fuoco. Di conseguenza diventa difficile selezionare un dato livello di intensità per creare la maschera binaria. Infatti, anche la dimensione della particella stessa cambia in funzione del livello di intensità selezionato.

### **2.2.1.3 Algoritmo *Global-detection* / *Local-thresholding* e scelta del metodo di rilevamento *Local Adaptive***

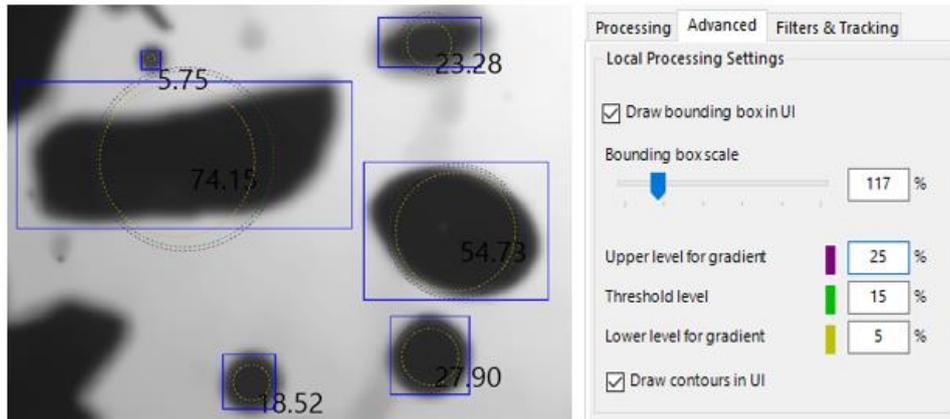
Per risolvere questo problema, viene applicato un algoritmo di rilevamento globale/soglia locale (*global-detection* / *local-thresholding algorithm*). Questo metodo ci permette di rilevare particelle sia a fuoco che fuori fuoco, togliendoci l'impaccio della scelta di un livello di soglia e fornendoci inoltre un metodo affidabile e robusto per calcolare le vere dimensioni delle particelle con una migliore accuratezza e precisione. L'algoritmo di rilevamento globale/soglia locale può essere riassunto e schematizzato nel seguente modo:

Step 1) Un rilevamento globale viene usato per calcolare le posizioni grezze delle particelle e i relativi *bounding boxes*, ovvero i riquadri di delimitazione per ogni particella (vedi Fig. 2.6). Per questa operazione si identificano tre diversi sotto-metodi tutti appartenenti all'AST, che sono i seguenti: Global Threshold, Otsu Based Threshold, Local Adaptive.

I primi due metodi elencati fanno uso rispettivamente di una soglia classica ad una data percentuale di intensità  $i$ , compresa tra due estremi  $i_{max}$  e  $i_{min}$  (Global); e di un istogramma basato su soglie ottenute tramite il metodo di Otsu. Entrambi questi metodi però si sono mostrati inadeguati per i nostri intenti, poiché non sono stati in grado di rilevare gran parte delle bolle di gas presenti nei vari casi e perciò sono stati subito scartati. Si è rilevato invece il migliore in assoluto per rilevare particelle fuori fuoco, quindi il più adeguato a questo studio, il metodo *Local Adaptive*; che utilizza soglie variabili di natura gaussiana.

Una volta utilizzato il rilevamento globale ed individuati i *bounding boxes* più consoni, viene calcolato un rapporto di contrasto locale nelle estreme vicinanze della particella, se la particella stessa risulta essere troppo sfocata viene scartata e quindi non tenuta in considerazione per l'analisi finale.

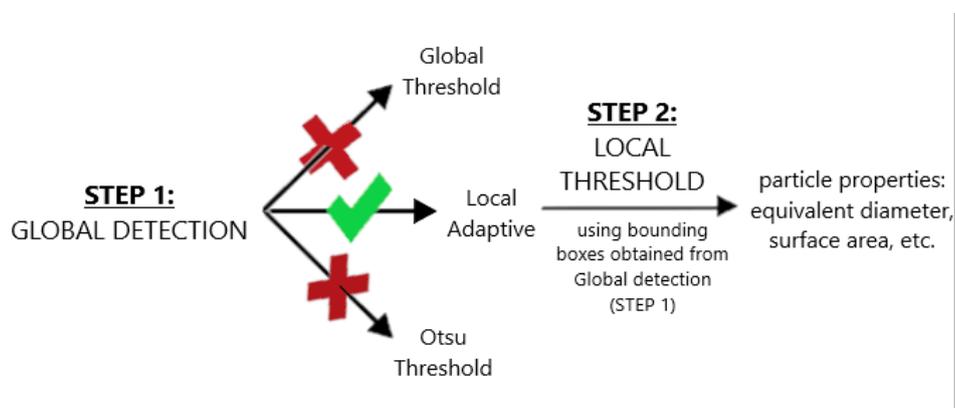
Step 2) All'interno del *bounding box* individuato, viene applicata una soglia locale ad un certo livello di intensità. Questa soglia viene quindi utilizzata per calcolare diverse proprietà della particella, tra cui diametro equivalente, area superficiale ecc.



*Figura 2.6: a sinistra: dettaglio di un'immagine raccolta posizionando la strumentazione nella regione vicino all'impeller, utilizzando una portata di gas pari a 11 L/min ed una condizione di agitazione di 210 rpm (CASO 7).*

*a sinistra: dettaglio della finestra riguardante i settaggi della sezione "Advanced", dove sono riportati i valori della bounding box (riquadro blu nell'immagine di destra) e i diversi valori di soglia locale (verde), soglia massima e soglia minima (viola e giallo rispettivamente).*

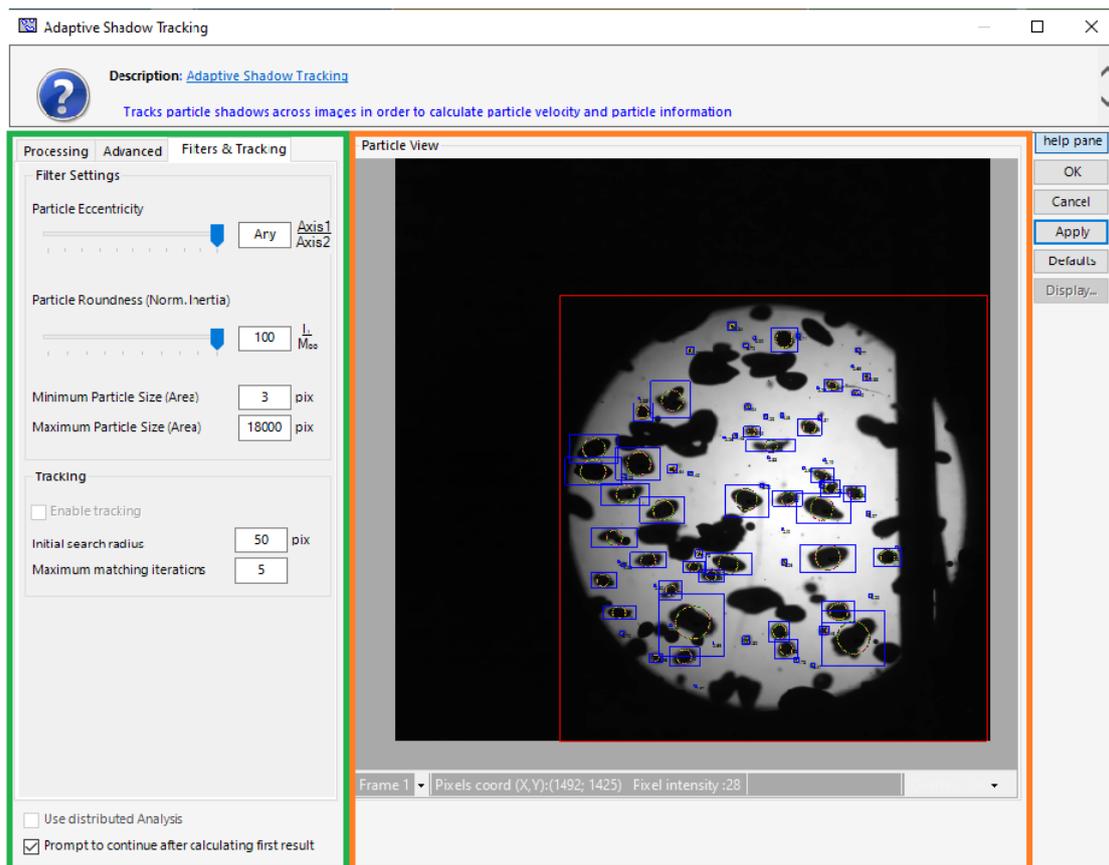
Nella Figura 2.6, come in parte già descritto dalla didascalia, è riportato un esempio che mostra come si presentano la bounding box e le diverse soglie locali; variando contemporaneamente a piacimento tutti questi parametri siamo in grado di individuare e selezionare quelle che riteniamo essere la scelta dei parametri più consona al nostro studio. Questo però è solo uno studio qualitativo dei parametri in gioco. Per avere un'idea più precisa (quindi numerica) su quale sia l'influenza dei vari parametri nei risultati finali, occorrerà fare uno studio quantitativo basato sul Design of Experiment (DOE), che verrà trattato nel capitolo 3 di questo elaborato.



*Figura 2.7: Schema esemplificativo raffigurante i vari passaggi presenti nel global-detection/local-thresholding algorithm.*

### 2.2.1.4 Parametri ed interfaccia utente del metodo Local Adaptive

L'interfaccia utente del metodo AST mostra, come possiamo notare anche dalla Figura 2.8, una parte (riquadro verde nella figura) relativa ai settaggi dei vari parametri; mentre nella parte destra (riquadro arancio nella figura) dell'interfaccia la panoramica visiva delle particelle dove vengono mostrati i segnali grafici inerenti al rilevamento delle stesse, ottenuti appunto manipolando i suddetti parametri.

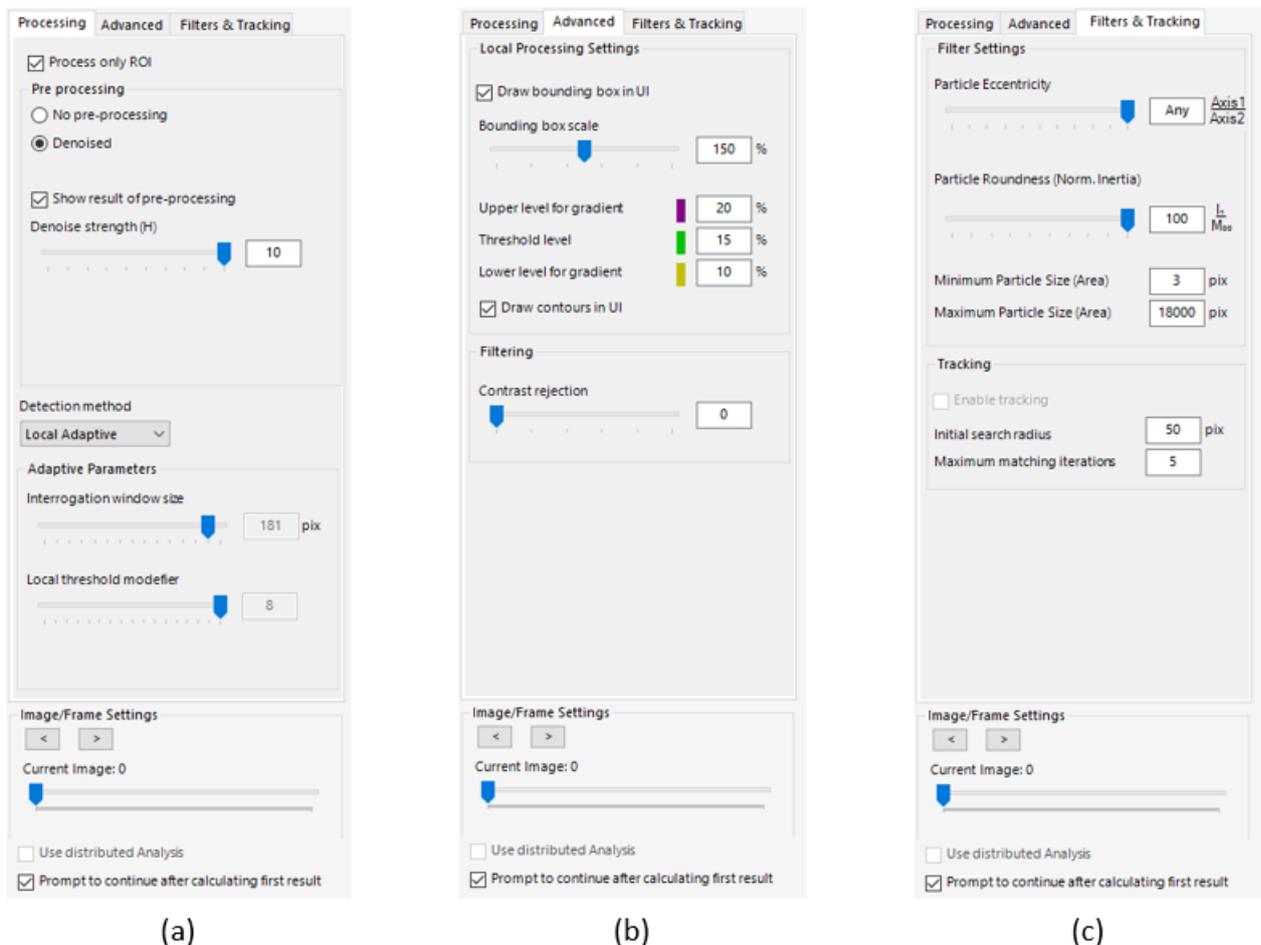


*Figura 2.8: Interfaccia utente del metodo AST, con relativi parametri e settaggi (riquadro verde) e resa visiva degli stessi sull'immagine grezza (riquadro arancio denominato "Particle View"). Immagine relativa al CASO 4.*

Si può notare come, dalla Fig. 2.8, i vari parametri presenti in questo metodo vengono suddivisi in tre diverse finestre, che sono le seguenti:

- Processing
- Advanced
- Filters & Tracking

Illustriamo adesso le tre finestre in sequenza, introducendo brevemente i diversi parametri che le compongono; ricordando che l'analisi quantitativa di tali parametri verrà approfondita nel prosieguo dell'elaborato (vedi capitolo 3).



*Figura 2.9: Panoramica generale delle interfacce relative alle tre diverse finestre di parametri; sono visibili partendo da sinistra rispettivamente la sezione di Processing (a), la sezione Advanced (b) ed infine la sezione Filters & Tracking (c).*

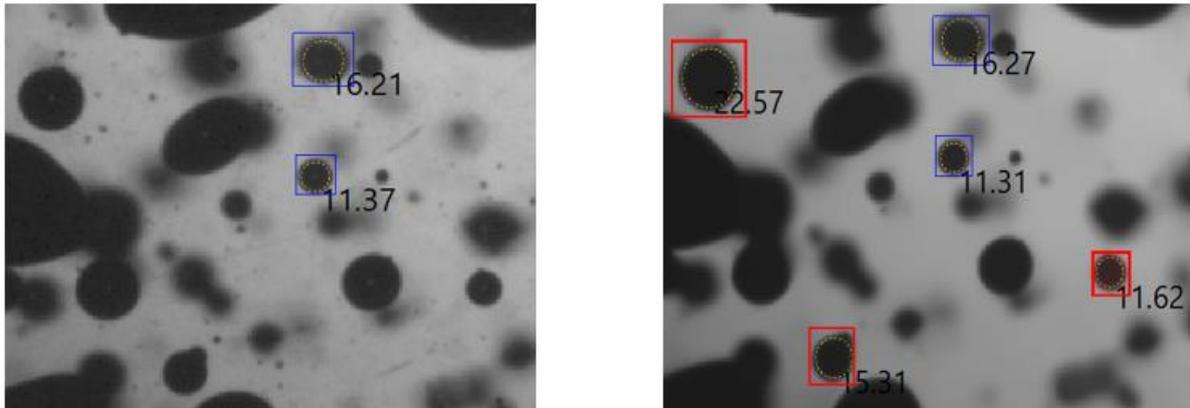
### Processing:

La sezione di Processing consente di eseguire una pre-elaborazione delle immagini e di selezionare il detection method più consono (Local Adaptive nel nostro caso) alle condizioni studiate. In questa sezione è visibile anche (in Fig. 2.9(a)) una finestra denominata Pre-processing in cui si introduce l'opzione di denoising; la quale applica simultaneamente un algoritmo di riduzione del rumore non locale. L'unico parametro a discrezione dell'utente, relativo alla funzione di denoising, è la scelta della forza del filtro stesso (H). Si può infatti optare in un range che va da zero, condizione che

corrisponde all'assenza del pre-processing e quindi dell'algoritmo di denoising, ad un valore massimo di dieci. Questa opzione è molto utile quando nelle nostre immagini sono presenti dei rumori di fondo di natura randomica a cui non si riesce ad attribuire un significato, ma che comunque falsano con la loro presenza il risultato finale poiché creano contorni forme e dimensioni errate delle particelle. Uno dei vantaggi più grossi che deriva dall'uso di questo metodo, comparandolo ad altri algoritmi di denoising, sta nel fatto che questo mantiene pressochè intatte la forma e le sfumature delle immagini originarie; evitando di introdurre ulteriori sfocature come invece succede per altri metodi. In base a quanto appena detto risulta evidente come questo algoritmo possa essere di fondamentale importanza per il nostro intento, poiché ci permette di ottenere con estrema precisione informazioni sulle reali forme e dimensioni delle particelle. Ovviamente anch'esso presenta dei limiti, infatti applicandolo alle nostre analisi si allungano (di alcuni secondi per ogni singolo frame) i tempi di calcolo, ma restano comunque maggiori i vantaggi che ricaviamo dal suo utilizzo.

Oltre ai motivi già elencati, il denoising può essere utilizzato per ovviare anche ad altri problemi che si possono riscontrare di frequente per queste analisi. Ad esempio, nel nostro caso il denoising è stato applicato anche per evitare di raccogliere, in fase di tracciamento delle bolle, gli eventuali graffi che possono essere presenti sulla parete del reattore; i quali venendo erroneamente rilevati come bolle effettive dalla strumentazione, possono avere un peso rilevante sulla statistica finale dal momento che per ogni singola analisi vengono indagate centinaia di immagini. Questi graffi possono venirsi a formare inavvertitamente in seguito ad uso prolungato e talvolta errato nel tempo del reattore.

Mostriamo di seguito due immagini a confronto, dove si può notare la differenza tra l'uso o meno del denoising:



*Figura 2.10: Confronto della stessa immagine (CASO 5) senza uso dell'algoritmo di denoising (a sinistra) e con l'uso dell'algoritmo con potenza del filtro pari a dieci ( $H=10$ ) (a destra).*

Come già si evince dalla Figura 2.10, l'uso del denoising (a parità di tutti gli altri parametri operativi) apporta una sostanziale differenza nella resa dell'immagine e nel rilevamento di alcune bolle che nell'altro caso non venivano tracciate dal metodo AST (box rossi). Si evidenzia come, applicando questo algoritmo, si elimina dall'immagine tutti quei piccoli puntini che possono essere causati da sporcizia presente nell'ambiente o graffi sulla superficie del reattore, o che in generale non sono di interesse per il nostro studio. In questo paragrafo è stato evidenziato come l'algoritmo di denoising presenti tra i vari aspetti positivi quello di mantenere pressochè intatte la forma e le sfumature delle immagini originarie; ne è una conferma pratica il fatto che non ci sia nei due casi sostanziale differenza tra i valori numerici dei diametri equivalenti (misurati in pixel) delle rispettive bounding box. Il diametro equivalente è definito come il diametro della particella sferica avente la stessa area superficiale proiettata dell'oggetto realmente rilevato. Questi valori (riportati numericamente nelle due immagini) dipendono sia dalla grandezza scelta per la bounding box sia dai valori percentuali individuati per le tre diverse soglie, essendo quest'ultime dipendenti dalla prima. Infatti, come vedremo meglio quando tratteremo in questo stesso paragrafo la sezione "Advanced" (Fig. 2.9(b)), i valori di soglia sono definiti per valori percentuali dei gradienti della scala di grigi (intensità in pixel), il tracciamento di queste soglie può però variare al variare della grandezza della bounding box. Ma dal momento che

nessuno di queste due tipologie di parametri è stato cambiato tra i due casi questo conferma come applicando il denoising le sfumature e le forme delle varie particelle non siano state sostanzialmente modificate.

Uscendo dalla finestra di pre-processing, ma rimanendo sempre nella sezione di Processing, vediamo come sia possibile selezionare il detection method che più si ritiene opportuno in una gamma che presenta le tre scelte illustrate in precedenza nella sezione 2.2.1.3 (Global Threshold, Otsu Based Threshold e Local Adaptive). Come già detto, i contorni effettivi e le proprietà delle particelle verranno ricavate successivamente in un'analisi locale, questo vale sempre indistintamente per tutti e tre i metodi. Il Local Adaptive, che è il metodo da noi utilizzato, rileva le particelle usando delle "finestre locali adattive", ovvero delle finestre locali flessibili che si adattano alle diverse forme e sfumature delle bolle da analizzare. Analizzando le sequenze delle immagini con queste finestre siamo in grado di definire diversi livelli di soglia. Questo aspetto è di fondamentale importanza quando si ha a che fare, come nel nostro caso, con bolle che presentano dei rapporti di contrasto col fondo molto diversi tra loro; ovvero quando si ha un gran numero di bolle che si trovano su diversi piani focali.

Sempre nella sezione Processing è presente un'altra finestra: Adaptive Parameters. Come possiamo vedere dalla Figura 2.9(a), in questa finestra è possibile manipolare i parametri relativi alla dimensione della finestra di cattura ("interrogation window size") e al modificatore di soglia ("local threshold modifier"). La scelta della window size è risultata essere uno degli aspetti più importanti della nostra analisi, poiché poter scegliere tra window size più grandi o più piccole ci permette di selezionare in modo esclusivo rispettivamente le particelle più grandi o più piccole, si tratta quindi di una sorta di potente filtro selettivo basato sulla discriminazione delle dimensioni delle bolle; questo avrà un grosso impatto, come vedremo in seguito anche nel paragrafo dedicato al DOE, sulle variabili di risposta oggetto del nostro studio, su tutte il diametro medio di Sauter ( $d_{32}$ ). Il threshold modifier invece, viene utilizzato per bilanciare la soglia locale verso particelle più nitide o più sfocate; possiamo vederlo anch'esso come uno strumento che ci permette di filtrare determinate particelle sulla base della loro messa a fuoco. Quest'ultimo parametro si è rilevato di minor interesse rispetto alla window size dal momento che è stato impostato indistintamente per tutte le analisi su un valore fisso, pari a +8, facendo presente che poteva essere settato in un range che andava da -8 a +8.

Per concludere si noti infine come, anche per questi parametri, sia possibile monitorare immediatamente l'effetto della loro variazione nella finestra "Particle View".

#### Advanced:

In questa sezione (Figura 2.9(b)) sono mostrati gli effettivi livelli di contorno locale (local threshold level) da estrarre per l'analisi locale delimitata all'interno della bounding box.

Vengono estratti tre diversi contorni, tutti correlati tra di loro:

- Livello di soglia, in verde
- Livello superiore per gradiente, in viola
- Livello inferiore per gradiente, in giallo

Tutti questi parametri hanno la caratteristica comune di essere settati su valori di intensità, in pixel, basati sulla scala di grigi (vedi sezione 2.2.1.2).

Tra questi il livello di soglia (threshold level) in verde è quello principale, tramite il quale vengono calcolate le proprietà e le dimensioni delle particelle. È inoltre l'unico che è stato studiato anche nel DOE; dal momento che gli altri due livelli (superiore e inferiore) sono stati settati arbitrariamente, nel corso delle nostre analisi, ad una distanza del 5% dal valore di riferimento del threshold level stesso.

I livelli superiori ed inferiori per il gradiente invece, in viola e giallo rispettivamente, vengono utilizzati per calcolare i gradienti dei bordi delle particelle. Il livello in viola individuerà quindi quella che è la sfumatura del bordo esterno della particella, mentre quello giallo identificherà la regione relativa al "core" della particella che presenterà una scala di grigi più intensa (tendente al nero).

Anche in questa sezione i contorni tracciati da questi tre livelli sono visibili e monitorabili passo per passo dalla finestra "Particle View", in cui vengono anche riportati numericamente i diametri di superficie equivalenti (di cui si era già fatto riferimento relativamente alla Figura 2.10) identificati dai contorni stessi. Come già mostrato nel corso di questo elaborato il riquadro blu di delimitazione è la bounding box, e idealmente i valori di questi tre livelli dovrebbero essere settati in modo tale da essere circoscritti a tale riquadro.

Rimandiamo alla Figura 2.11 per avere una migliore comprensione del funzionamento di questi tre livelli e per mostrare visivamente quanto appena detto.



*Figura 2.11: a sinistra: dettaglio di una bolla con le diverse circonferenze colorate relative ai corrispondenti livelli di soglia e di gradiente. a destra: particolare della sezione Advanced dove sono riportati i valori (in percentuale) dei tre livelli e la grandezza della bounding box riferiti all'immagine di destra.*

Dalla figura in sovrapposizione sono ben visibili le tre diverse soglie che individuano intensità diverse in pixel. Tutte queste soglie, da buona pratica, sono confinate all'interno della bounding box (riquadro blu). Chiaramente i livelli delle soglie superiori e inferiori dovranno essere sempre maggiori e minori rispettivamente del threshold level verde. Tutt'al più potranno avere tutte lo stesso valore, caso molto raro che si può verificare quando la bolla è molto nitida e non si riscontrano all'interno di essa differenze nei gradienti della scala di grigi, questo però è un caso puramente ideale che non incontreremo mai nel nostro studio, poiché in generale avremo più bolle su diversi piani focali e sarà quindi opportuno variare le tre diverse soglie così da poter rilevare un maggior numero di bolle possibili. Quindi in generale più si distanziano i livelli superiori ed inferiori dal valore di soglia centrale e più questo sta ad indicarci la presenza di bolle sfocate. Per questo lavoro abbiamo deciso arbitrariamente in seguito a diverse osservazioni e prove sperimentali, ma anche per un discorso di comodità e riproducibilità del metodo analitico, di impostare le soglie estreme ad una distanza dalla soglia centrale pari al 5%. Questo però non significa che, in base alle diverse casistiche davanti alle quali ci si può trovare, l'utente non possa decidere di cambiare questo valore del 5% o magari usare valori relativi di soglia diversi per i due estremi. In generale questo aspetto è molto legato alla sensibilità/bias dell'utente e la sua

influenza sulle variabili di risposta risulta quindi di difficile quantificazione dal punto di vista puramente numerico. In conclusione, quindi, la threshold level resta il parametro di maggior interesse per l'identificazione delle bolle, mentre i restanti due parametri sono influenzati e settati sulla base del primo citato.

#### Filters & Tracking:

I parametri presenti in questa finestra (visibili dalla Figura 2.9(c)) sono un potente filtro a nostra disposizione poiché ci permettono di scartare tutte quelle particelle che non rispettano i valori desiderati di eccentricità, piuttosto che di rotondità o di dimensioni minime e massime di area. Manipolando il parametro relativo all'eccentricità "particle eccentricity" possiamo scartare tutte quelle particelle che sono più eccentriche rispetto al rapporto (asse max./asse min.) selezionato dall'utente. Questo parametro è stato studiato anche nel DOE dove si è analizzato un intervallo di particle eccentricity da 0,5 al valore "Any", valore quest'ultimo che permette di accettare e processare tutte le eccentricità rilevate durante l'esperimento. Non approfondiremo invece ulteriormente il parametro relativo alla rotondità delle particelle "particle roundness", poiché già dalle prime analisi visive si è rivelato essere un fattore che non modificava assolutamente il tipo piuttosto che il numero di bolle rilevate. Per concludere sono visualizzabili dalla stessa finestra anche i filtri relativi alle minime e massime dimensioni di area rilevabili in pixel; parametri anch'essi indagati nel DOE.

La finestra relativa al Tracking non è stata invece di interesse per questo studio, dal momento che i parametri contenuti in essa sono utili per le analisi in double frame (e non in single frame come dai noi condotte) qualora si voglia identificare la traiettoria piuttosto che la velocità di determinate particelle; aspetti questi che non sono argomento di tale elaborato.

## Capitolo 3. RISULTATI SPERIMENTALI

### 3.1 Risultati sperimentali di potenze e cavità

In questo paragrafo illustreremo le misure di potenza effettuate per i diversi casi studio con relativi commenti e risultati. Introduciamo prima i casi che abbiamo scelto di studiare. Per questo lavoro si è deciso, basandoci sulle correlazioni e grafici sviluppati da Warmoeskerken e Smith (1986) <sup>38</sup> presentati nel capitolo precedente, di studiare un totale di dodici casi. Questi dodici casi sono stati scelti in modo tale da poter analizzare tutte le condizioni operative più comuni per i fermentatori industriali, potendo così indagare tutti e tre i casi di regime di flusso visti in precedenza (Flooding, Loading e Recirculation).

Di seguito mostriamo il grafico con i vari casi studio e le relative condizioni di agitazione e portate di gas:

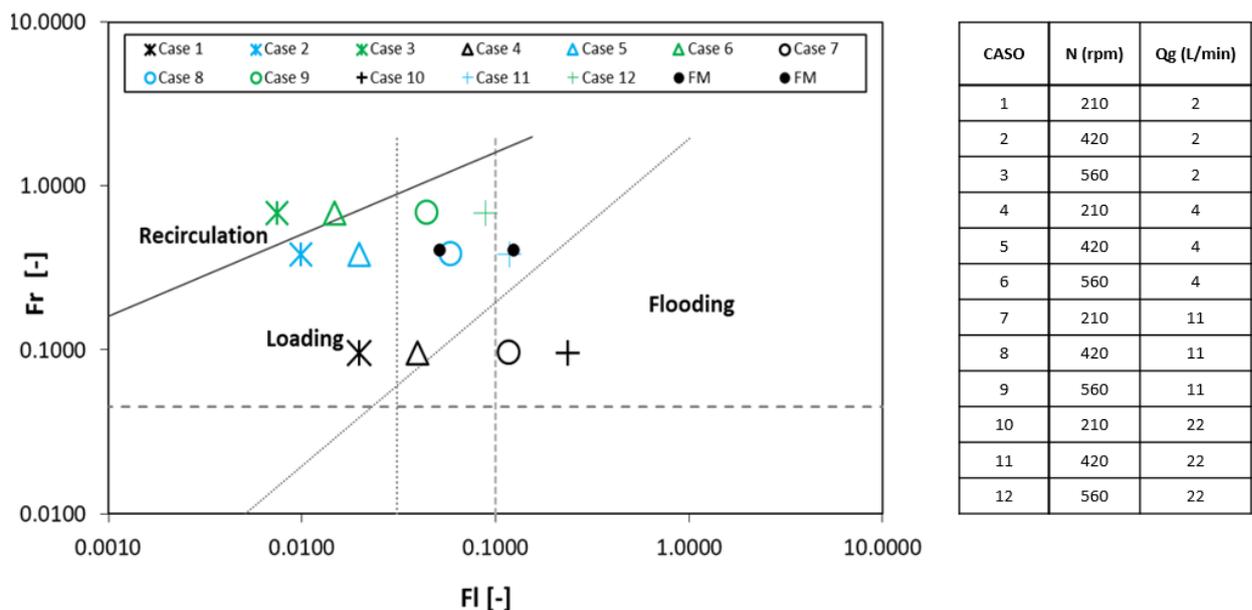


Figura 3.1: Grafico ( $FI$  vs.  $Fr$ ) e tabella ( $N$  e  $Q_g$ ) relativi alle condizioni operative studiate.

Analogamente a quanto illustrato per il grafico di Fig. 1.26, nella figura in sovrapposizione sono riportate anche delle linee tratteggiate verticali che indicano dei range di  $FI$  in cui si prevedono dei cambi di cavità. Andando verso valori di  $FI$  crescenti si individua la prima linea corrispondente al passaggio da cavità vortex e clinging a quelle 3-3; mentre oltre la seconda linea ( $FI > 0,1$ ), date le alte portate di

gas, si individuerà principalmente solo cavità larghe o ragged. Prima di tutto sono state svolte misure di torque nel vuoto  $\Gamma_v$  alle tre diverse velocità di agitazione. Queste misure di torque rappresentano quelle forze che vengono dissipate nei collegamenti meccanici, che quindi non vengono trasferite al fluido e di cui non dobbiamo tener conto nel calcolo finale delle potenze. Verranno perciò sottratte dalle misure di torque in monofase con solo acqua  $\Gamma_u$  e bifase gas-liquido  $\Gamma_g$ .

Di seguito introduciamo la formula adoperata per il calcolo delle potenze in monofase ( $P_u$ ) e in bifase ( $P_g$ ):

$$P = 2\pi N\Gamma \tag{3.1}$$

dove:

$P$  = Potenza (W)

$N$  = velocità di agitazione (rps)

$\Gamma$  = torque (N\*m)

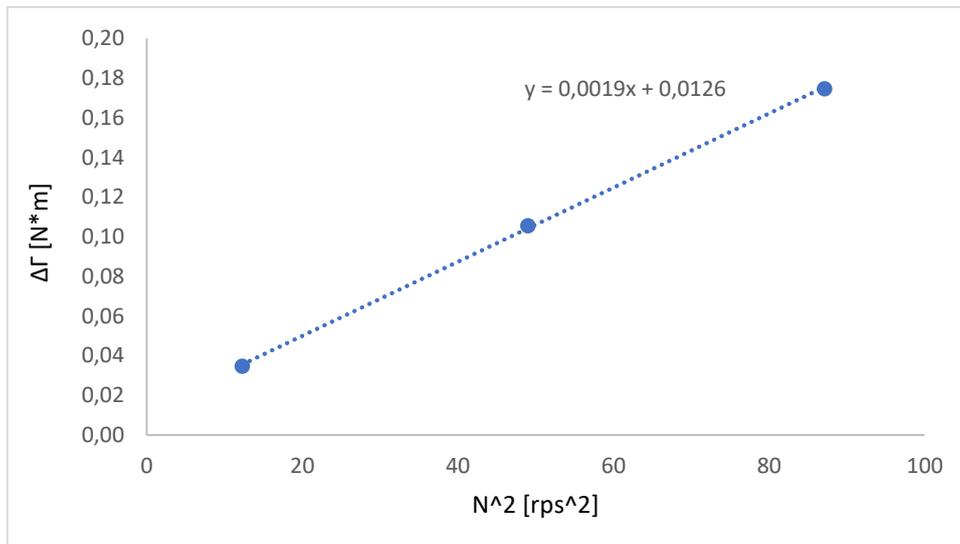
Questi valori sono stati poi utilizzati per calcolare il numero di potenza  $P_o$ , il fattore RPD e altri ancora così da ottenere grafici da confrontare con quelli presenti in letteratura.

Sono state calcolate le potenze del sistema sia in acqua demineralizzata che in soluzione diluita di NaCl, allo scopo di verificare se fossero presenti differenze importanti o meno. Sono state trovate delle importanti differenze tra le due diverse condizioni; perciò, si è passati poi all'analisi, attraverso metodi di elaborazione delle immagini ad alta velocità con l'uso di fotocamera, delle cavità. Questo ci ha permesso di riscontare ulteriori differenze tra le cavità individuate nelle due condizioni, e di identificare le cause che portano ad una variazione di potenza trasferita a parità di condizioni di esercizio. I risultati con relative osservazioni, sia per potenze che per cavità, verranno presentati e approfonditi nei seguenti paragrafi del presente capitolo.

### **3.1.1 Potenze rilevate in acqua demineralizzata**

Come detto nel paragrafo introduttivo, alle misure di torque ottenute sia in monofase che in bifase sono state sottratte quelle ottenute nel vuoto; così da non tener conto, nel calcolo finale delle potenze, dei contributi relativi alle dissipazioni del motore in aria o nei cuscinetti.

Nel caso delle misure in monofase con solo acqua demineralizzata però, è stato riscontrato un andamento anomalo, mostrato nella seguente figura:



*Figura 3.2: Grafico in cui si riporta la differenza di torque  $\Delta\Gamma$  tra monofase e vuoto vs. velocità di agitazione (in rps<sup>2</sup>).*

Intuitivamente la retta in Fig. 3.2 dovrebbe passare dall'origine, poiché in assenza di agitazione la torque misurata nel monofase (dal momento che sono stati tolti gli attriti) dovrebbe essere pari a zero. Invece (come si evidenzia dall'equazione relativa alla retta) in assenza di agitazione si ottiene un valore di  $\Delta\Gamma$ , ovvero un valore di intercetta della retta, pari a 0,0126. Questo valore, seppur piccolo, risulta comunque non giustificabile; si è deciso perciò di rinominarlo come  $\Delta\Gamma$ -offset e di sottrarlo a tutti i valori di torque ottenuti per il monofase ed il bifase. La natura di questo offset può essere attribuibile a diversi fenomeni. In primo luogo, questo offset si è deciso di ricollegarlo agli attriti statici che si vengono a creare tra i cuscinetti dell'albero motore; questa tipologia di attriti risulta evidente per le regioni a minore velocità di agitazione ed il suo effetto è progressivamente meno importante alle alte velocità, in cui entra in gioco invece l'attrito dinamico. Altri fenomeni ricollegabili a questo offset possono essere le fluttuazioni dei rumori di fondo elettronico registrate dall'interfaccia, oppure errori sperimentali dovuti ad un allineamento non ideale del misuratore di coppia.

Per reattori agitati con turbina Rushton come nel nostro caso, sono presenti in letteratura diverse correlazioni per il power number  $N_p$  in regime turbolento, calcolato in monofase ed espresso in funzione dello spessore del disco dell'impeller  $s$ . Di seguito sono presentate le correlazioni di Bujalski et al. (1987) <sup>44</sup> e quella di Rutherford et al. (1996) <sup>45</sup>:

$$\text{Bujalski: } N_p = 2.5 \left(\frac{s}{D}\right)^{-0.2} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{0.065} \quad (3.2)$$

$$\text{Rutherford: } N_p = 6.57 - 54.771 \frac{s}{D} \quad (3.3)$$

dove:

$s$  = spessore disco impeller

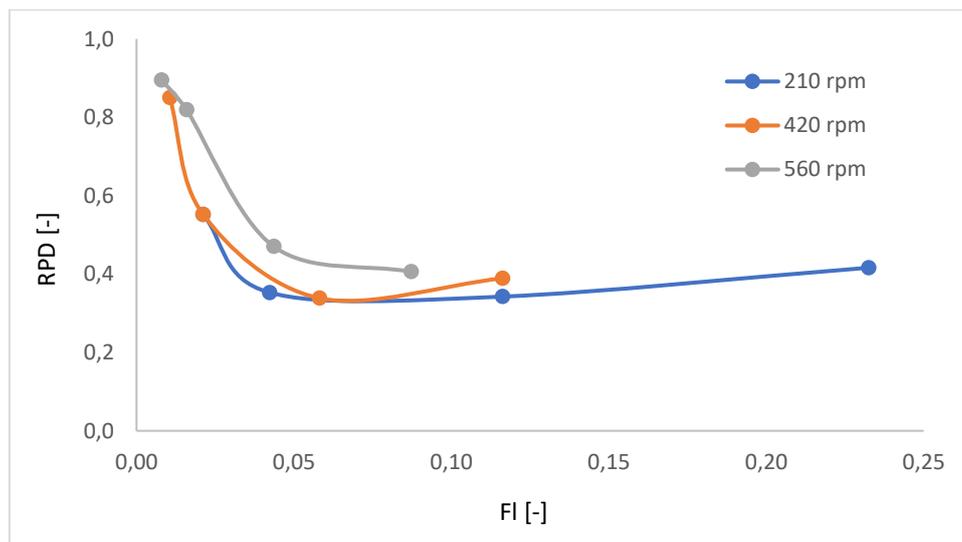
$D$  = diametro impeller

$T$  = diametro reattore

$T_0$  = diametro di riferimento del reattore (= 1m)

Confrontando i valori ottenuti sperimentalmente con quelli teorici dati da queste correlazioni otteniamo, per  $N_p$  calcolato a 560 rpm, uno scarto percentuale di +3,4% per la correlazione di Bujalski e di +1,6% per la correlazione di Rutherford; risultando quindi essere in buon accordo con la letteratura.

L'ultima correlazione investigata, per le potenze in acqua demineralizzata, è quella relativa al parametro RPD plottato in funzione del flow gas number  $Fl$  per diverse velocità di agitazione, che viene proposta nella seguente immagine:



*Figura 3.3: RPD vs. Fl per tre diverse condizioni di agitazione.*

Gli andamenti illustrati in Fig. 3.3 sono confrontabili con quelli presenti in letteratura. A parità di agitazione, aumentando la portata di gas, e quindi  $Fl$ , ci aspettiamo andamenti come quelli presenti in figura. Infatti, aumentando la quantità di gas che si fornisce al sistema, l'impeller tratterrà una quantità sempre maggiore di gas e, in base a quanto detto nel capitolo dedicato a potenze e cavità, questo avrà un diretto effetto nella riduzione della potenza trasferita dall'impeller al fluido. Ad un valore di  $Fl$  pari a 0,02 le curve a 210 e 420 rpm (blu e arancioni) sono esattamente sovrapposte mentre quella a 560 rpm (grigia) risulta avere un valore di RPD visibilmente maggiore. Questo può essere giustificabile tenendo conto del fatto che, riferendoci al grafico in Fig. 3.1, fino a questo valore di  $Fl$  i casi a 560 rpm sono corrispondenti ai casi 3 e 6; entrambi in regime di Recirculation. Le altre due condizioni di agitazione invece corrispondono ai casi 1 e 2, entrambi racchiusi nel regime di Loading. Per la correlazione di Warmoeskerken e Smith, per valori di  $Fl$  oltre 0,03 si comincia a vedere la formazione delle prime cavità larghe; mentre fino a quel punto dovrebbero essere presenti nel

sistema solo cavità vortex. Questo concetto può esserci utile per spiegare ciò che avviene per valori di  $Fl$  maggiori. Infatti, andando al valore di  $Fl$  pari a 0,04 le cose cambiano: la curva blu si distacca a valori più bassi di RPD rispetto a quella arancione, mentre la distanza tra la curva arancione e quella grigia rimane pressoché identica a prima. Il primo fenomeno è giustificabile tenendo conto che il punto blu corrisponde al caso 4 che è al confine tra Loading e Flooding; mentre per la seconda osservazione teniamo conto del fatto che siamo molto vicini ai casi 8 e 9 che sono entrambi casi di Loading. Andando a valori ancora più alti di  $Fl$  vediamo come la curva blu rimane su valori di RPD simili, salvo poi risalire. In generale, l'andamento rappresentato dalla curva blu è tipico dei casi di Flooding e si registra ogni qualvolta si ha l'ingolfamento della girante. In questo stesso range le curve grigie e arancioni invece, continuano ad avere un andamento molto simile.

### 3.1.2 Potenze rilevate in soluzioni diluite di NaCl

In questo paragrafo vengono illustrate le misure di potenza condotte in soluzione diluita di NaCl. Si è deciso di sciogliere in acqua una quantità di sale pari ad 1,2% in peso, corrispondente ad un ammontare totale di circa 215 g. che danno una forza ionica della soluzione pari a 0,27M. Questa scelta è motivata dal fatto che, come vedremo nel capitolo dedicato alla misura del diametro delle bolle in soluzione salina, questa concentrazione è risultata essere la massima alla quale è stato possibile rilevare le bolle di gas.

La strumentazione e la procedura di analisi adoperate sono le medesime utilizzate per i casi in acqua demineralizzata, già discusse nei paragrafi precedenti.

I vari grafici verranno introdotti per velocità di agitazione costanti e si analizzerà come cambia il fattore *RPD* a valori crescenti di portate di gas, comparandolo con i dati rilevati in acqua demineralizzata. Eventuali differenze, se presenti, verranno correlate a possibili differenze visive riscontrate nelle cavità osservate e ad eventuali differenze relative alla fluidodinamica del sistema osservata da un punto di vista macroscopico.

#### 3.1.2.1 Velocità di agitazione: $N = 210$ rpm ( $Fr = 0,10$ )

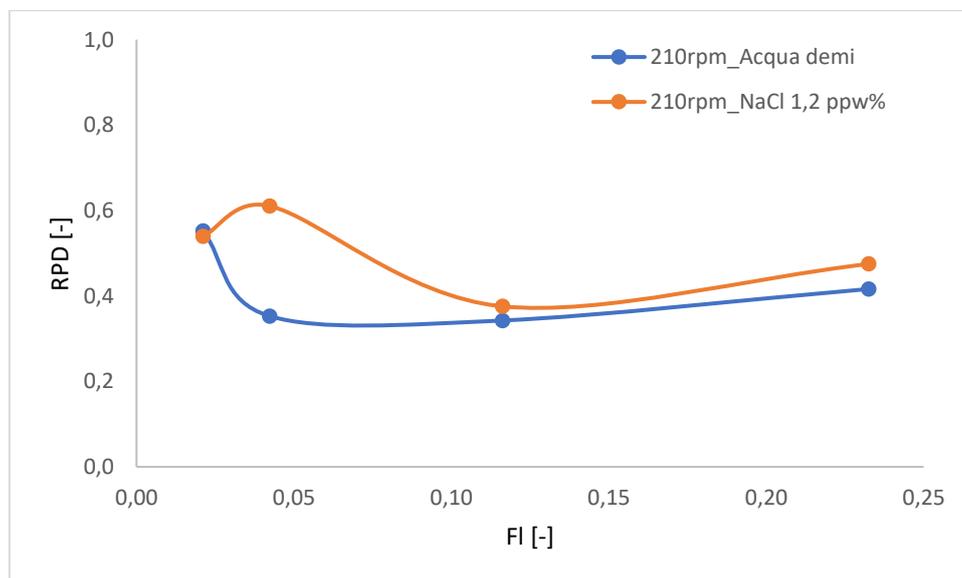
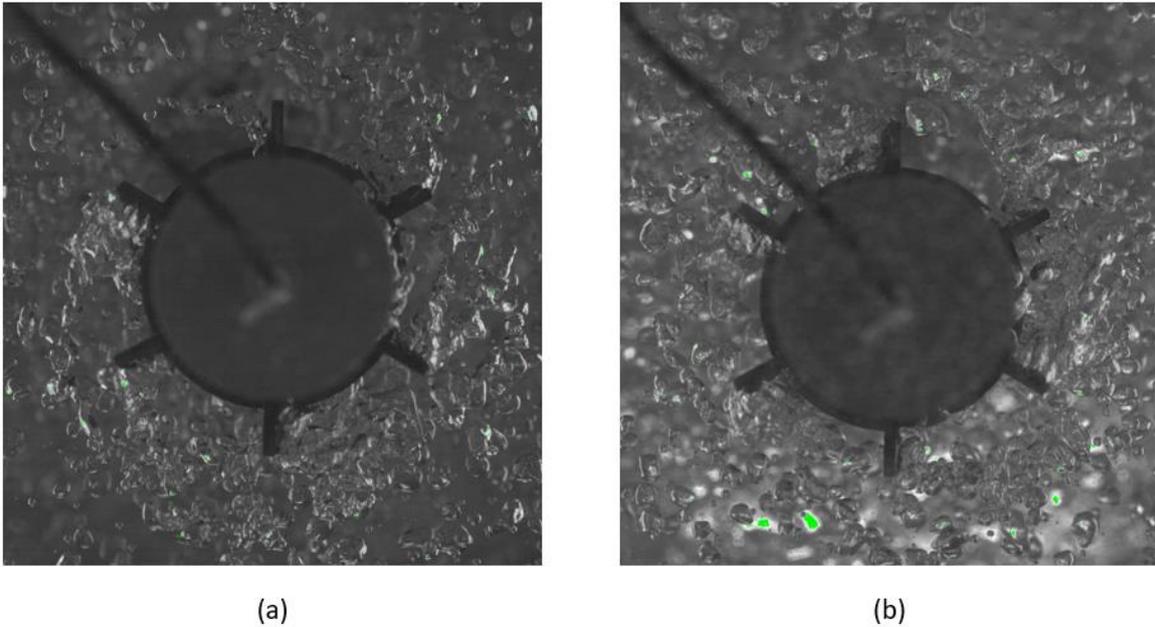


Figura 3.4: Confronto tra *RPD* registrati in acqua demineralizzata (curva blu) ed in soluzione diluita di NaCl (curva arancione), al crescere di  $Q_g$  e ad una velocità di agitazione costante pari a  $N = 210$  rpm (CASI: 1;4;7;10).

Tra i casi presenti nel grafico di Fig. 3.4, i primi due ad *FI* più basso appartengono al regime di Loading, tutti gli altri sono dei casi di Flooding. La differenza più grande in

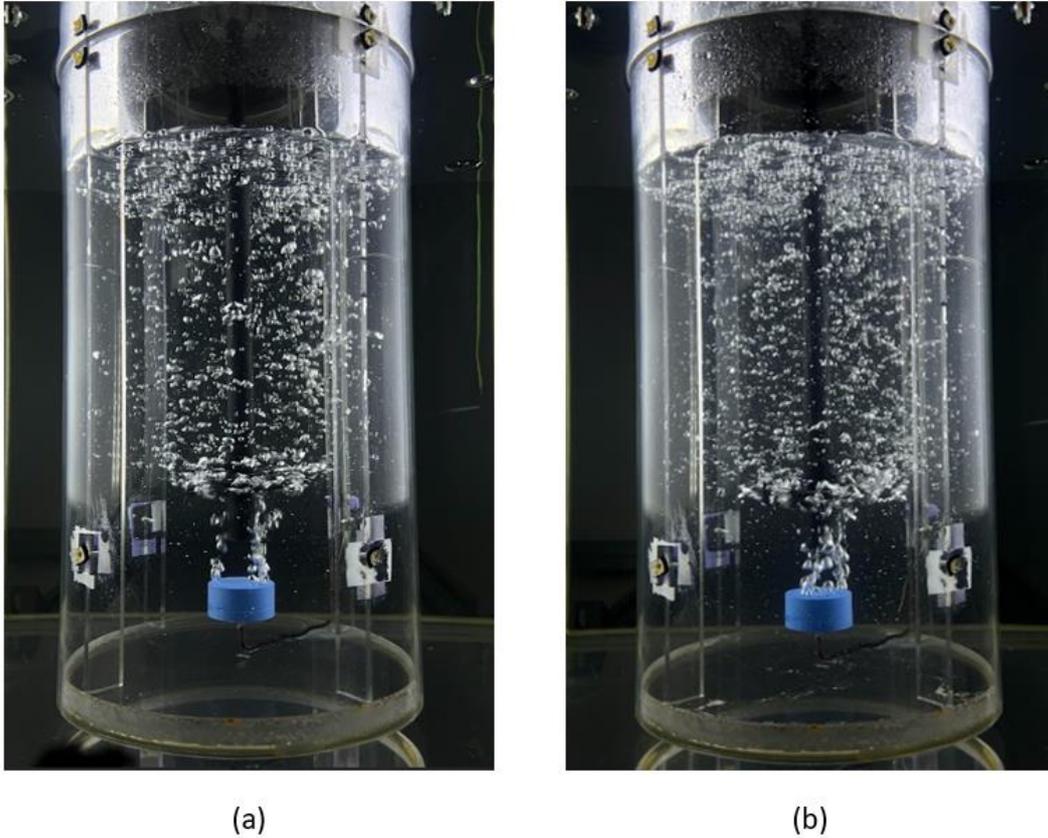
termini di *RPD* si registra in corrispondenza del caso 4 ( $FI = 0,04$ ), differenza che poi va ad attenuarsi alle portate di gas più alte; dove sembrano formarsi (soprattutto per il caso in acqua demineralizzata) cavità ragged, in cui si ha sei cavità larghe ed addirittura in alcuni frame certe cavità più grandi sembrano inglobare la cavità proveniente dalla pala successiva. Il valore ad *RPD* più elevato per la curva arancione risulta non pienamente giustificabile. Infatti, non è previsto in alcun modo che all'aumentare della portata di gas, a parità di agitazione, si registri un aumento di potenza trasferita dall'impeller al fluido. Questo non è giustificabile solo con la presenza di NaCl in soluzione, poiché in tal caso un comportamento analogo lo avremmo registrato anche per i casi ad *FI* maggiori. Questo risultato potrebbe essere attribuibile ad errori sperimentali o a rumori di fondo elettronici rilevati dalla strumentazione. Un'altra ipotesi potrebbe essere quella che, trovandosi in questo caso al confine tra i regimi di Loading e Flooding, in tale zona la strumentazione risenta maggiormente di questo passaggio e quindi fornisca dati meno attendibili. Inoltre, questa differenza non è nemmeno giustificata dall'analisi delle cavità, che hanno mostrato per le due soluzioni dimensioni simili. Dal momento che in soluzione salina il trend mostra *RPD* maggiore, ci aspettiamo che questo corrisponda alla presenza di cavità più piccole; poiché queste, inglobando meno aria, danno modo al liquido di essere pompato con maggior facilità dalla girante. La girante stessa, quindi, risentirà di una resistenza maggiore alla rotazione, che si riflette in un aumento di *RPD*.



*Figura 3.5: Confronto tra cavità registrate in acqua demineralizzata (a) ed in soluzione diluita di NaCl; entrambe riferite al CASO 4 ( $N = 210 \text{ rpm}$ ;  $Q_g = 4 \text{ L/min}$ ;  $Fl = 0,04$ ).*

Si è provato a confrontare, in Fig. 3.5, le cavità per i casi in cui si registra una maggiore differenza di  $RPD$  riferita al grafico di Fig. 3.4. Le foto non evidenziano una netta differenza e in nessuno dei due casi sembrano evidenziare il regime di Flooding. Infatti, non si registrano le cavità larghe che ci si aspettava per entrambi i casi. Si registrano piuttosto cavità molto più piccole (clinging), che non risultano omogenee ma bensì formate da molte piccole bolle che sembrano tenute insieme dal moto centrifugo della girante stessa. Per il caso con NaCl, dai video si è evidenziato come le bolle più esterne che si distaccano dalle cavità, spesso entrano in contatto con le cavità della pala successiva, ma nella maggior parte dei casi non vengono inglobate da queste ma piuttosto rimbalzano per tornare nel bulk. Questo potrebbe essere attribuibile magari al fatto che, essendo inibita la coalescenza, le bolle che si distaccano dalla pala precedente per coalescere abbiano bisogno di un'energia cinetica (quindi di una velocità) maggiore. Inoltre, in alcuni frame si evidenziano, soprattutto per le cavità più piccole, che il gas non è direttamente a contatto con la pala ma si ha come un fronte unito di gas leggermente distaccato dalla lama stessa dal quale poi si sviluppa la cavità.

Per quanto concerne invece il comportamento della fase gassosa all'interno del reattore, non si riscontrano particolari differenze tra i due casi, come evidenziato in Fig. 3.6:



*Figura 3.6: Riprese a confronto del flusso macroscopico che si instaura nel reattore in acqua demineralizzata (a) e in soluzione diluita di NaCl (b); entrambe riferite al CASO 4 ( $N = 210$  rpm;  $Q_g = 4$  L/min;  $Fl = 0,04$ ).*

### 3.1.2.2 Velocità di agitazione: $N = 420$ rpm ( $Fr = 0,38$ )

Passando ai casi con la velocità di agitazione intermedia, equivalente a 420 rpm, quello che si ottiene dal punto di vista delle potenze è riassunto nel seguente grafico:

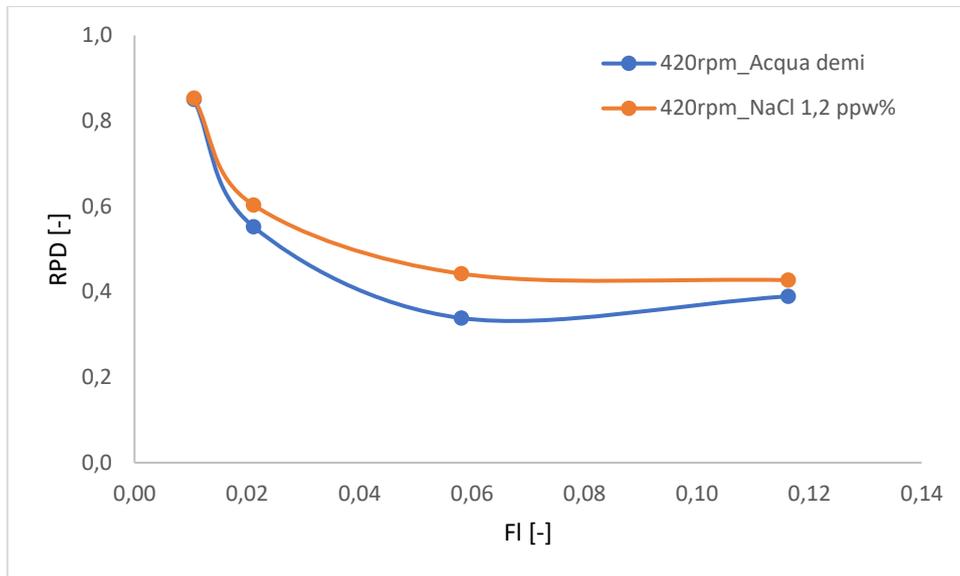
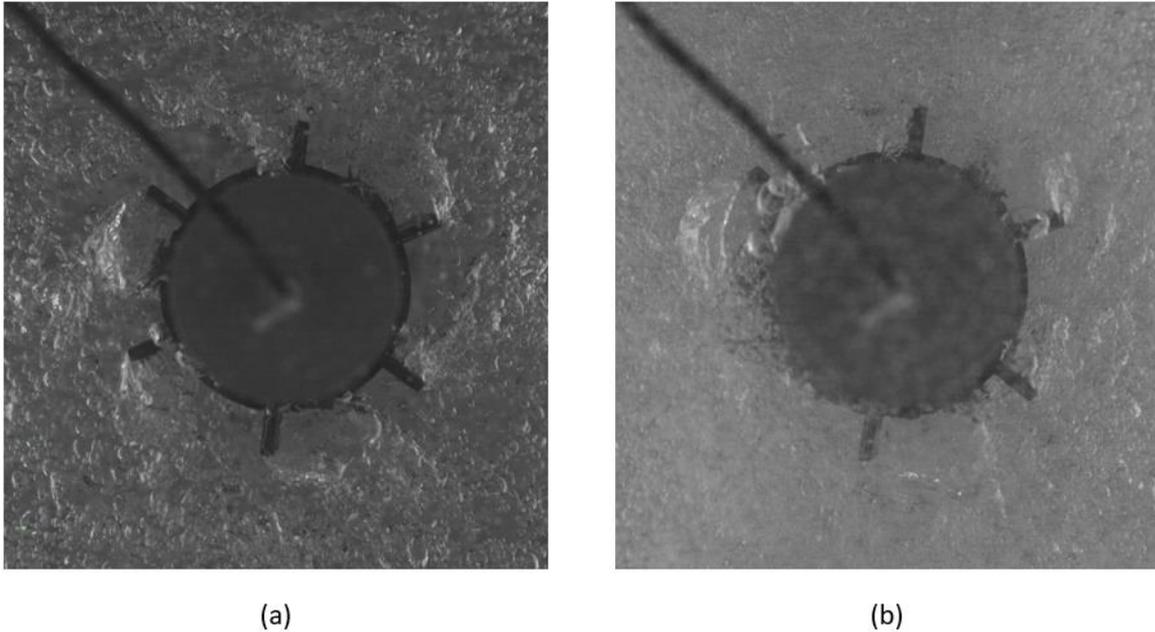


Figura 3.7: Confronto tra RPD registrati in acqua demineralizzata (curva blu) ed in soluzione diluita di NaCl (curva arancione), al crescere di  $Q_g$  e ad una velocità di agitazione costante pari a  $N = 420$  rpm (CASI: 2;5;8;11).

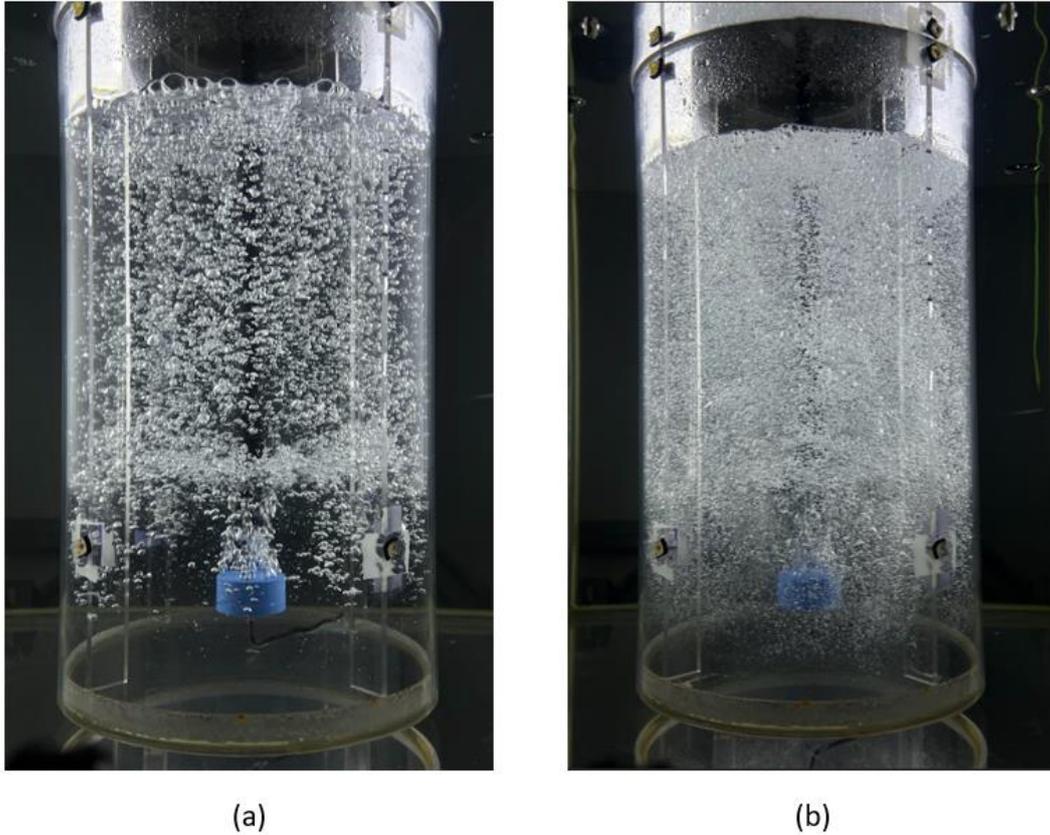
Tutti questi casi stazionano nel regime di Loading. Rispetto al grafico in Fig. 3.4, si notano subito evidenti differenze; infatti, in questo caso, le differenze di potenze registrate in acqua demineralizzata ed in soluzione salina sono molto più ridotte e si visualizza due andamenti che presentano una certa similitudine. La differenza principale di RPD si registra per il caso 8 ( $N = 420$  rpm;  $Q_g = 11$  L/min), con un incremento di tale fattore per la soluzione salina pari a circa il 29%. Da questi risultati possiamo affermare che le cavità nei due casi saranno sicuramente più simili di quanto non lo fossero per i casi di Flooding analizzati in precedenza. Nonostante l'aumento dell'hold-up di gas riscontrati nei casi di soluzioni saline, le dimensioni delle cavità formate non sembrano essere molto diverse da quelle riscontrate in acqua. Questa osservazione sperimentale giustifica l'andamento sperimentale delle potenze misurate, che è debolmente influenzato dalla forza ionica della soluzione.

Le immagini delle cavità riprese per le due diverse soluzioni sono riportate nella seguente figura:



*Figura 3.8: Confronto tra cavità 3-3 registrate in acqua demineralizzata (a) ed in soluzione diluita di NaCl; entrambe riferite al CASO 8 ( $N = 420$  rpm;  $Q_g = 11$  L/min;  $Fl = 0,06$ ).*

Le cavità confrontate in Fig. 3.8 sono quelle relative al caso 8 in cui, come detto, si è registrata una maggiore differenza di *RPD* tra acqua demineralizzata e soluzione salina. Come si può vedere, in caso di acqua demineralizzata (a), l'immagine è molto chiara e si possono individuare facilmente le cavità 3-3 appartenenti a questa condizione. Per quanto concerne invece le riprese in soluzione salina (b), le cavità 3-3 sono ancora individuabili ma con più difficoltà; infatti, l'immagine appare meno nitida poiché si incontra una maggiore quantità di bolle nel cammino ottico. Questo fenomeno sarà sempre più marcato all'aumentare della velocità di agitazione, come illustrato in Fig. 3.11. Quanto detto può essere compreso meglio se si confronta l'andamento della fase gassosa nei due casi, attraverso riprese esterne del reattore, come mostrato in Fig. 3.9.

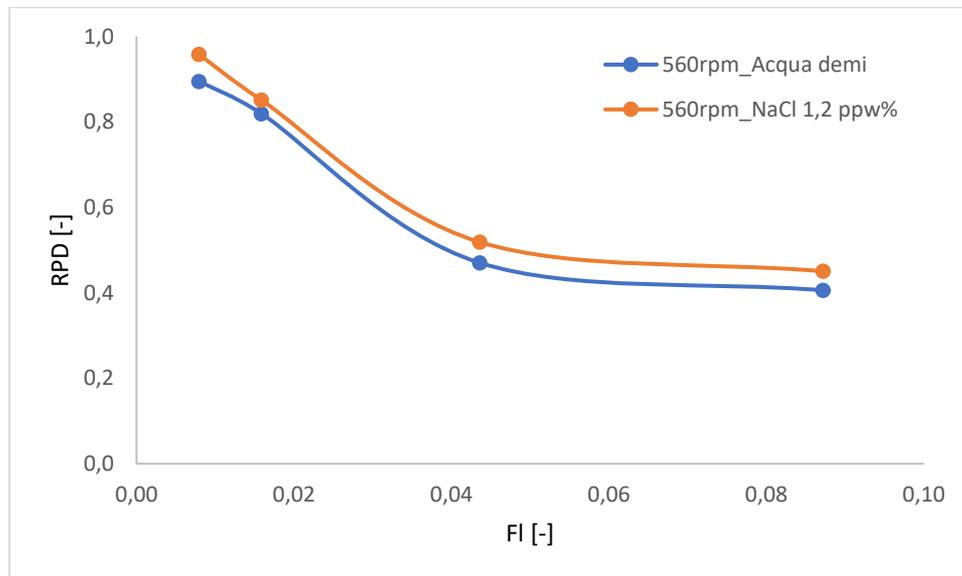


*Figura 3.9: Riprese a confronto del flusso macroscopico che si instaura nel reattore in acqua demineralizzata (a) e in soluzione diluita di NaCl (b); entrambe riferite al CASO 8 ( $N = 420$  rpm;  $Q_g = 11$  L/min;  $Fl = 0,06$ ).*

Come detto, il caso preso in esame ricade nel regime fluidodinamico di Loading per il caso in acqua demi, questo è ben visibile dalla foto (a). Da questa immagine si evidenzia come le bolle di gas spinte fuori dall'impeller raggiungano la parete del reattore, ma solo una minima parte di essa riesce a spingersi sotto il piano della girante e ad una profondità massima pari a circa la metà della clearance. La foto (b) invece presenta importanti differenze: innanzitutto la soluzione appare più bianca a causa delle dimensioni visibilmente ridotte delle bolle gassose e a causa del numero maggiore di urti (inefficaci poiché non portano a coalescenza) ai quali sono sottoposte. Appare inoltre evidente che si abbia ricircolo, al di sotto del piano della girante, di una maggior quantità di gas; infatti, alcune bolle più piccole riescono addirittura a raggiungere il fondo del reattore. Queste bolle, che stazionano per breve tempo al di sotto del piano della girante, sono le stesse che causano l'*effetto-muro* che presenteremo in seguito.

### 3.1.2.3 Velocità di agitazione: $N = 560$ rpm ( $Fr = 0,68$ )

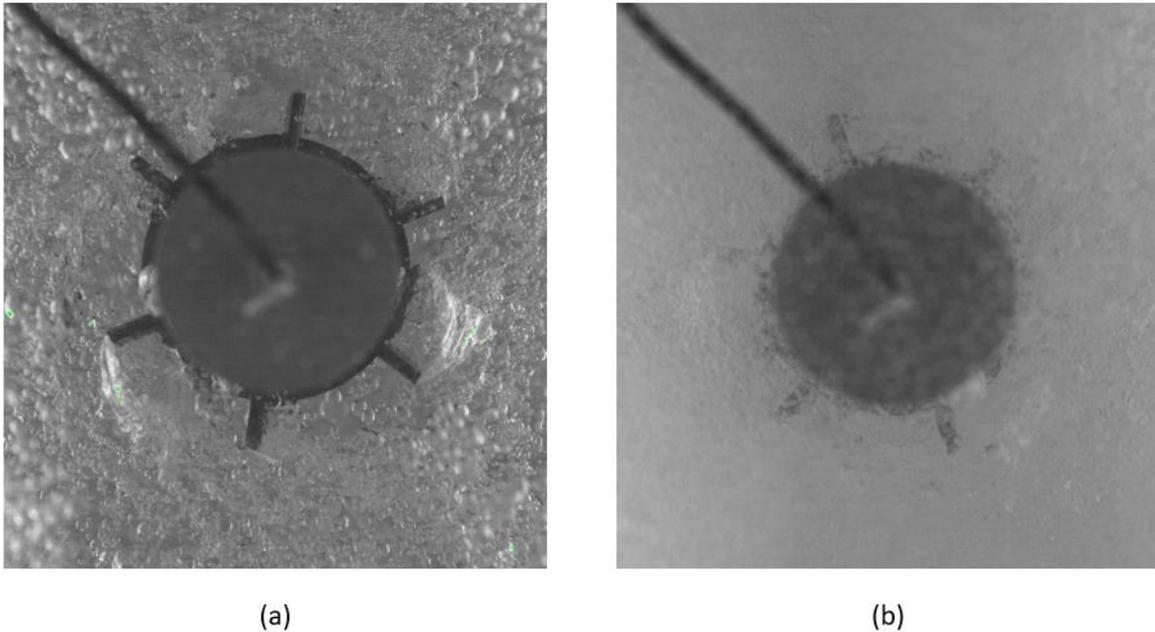
Analizziamo infine i risultati ottenuti per i casi a più alta velocità di agitazione, equivalente a 560 rpm; le relative differenze di potenza rilevate sono riportate nel seguente grafico:



*Figura 3.10: Confronto tra RPD registrati in acqua demineralizzata (curva blu) ed in soluzione diluita di NaCl (curva arancione), al crescere di  $Qg$  e ad una velocità di agitazione costante pari a  $N = 560$  rpm (CASI: 3;6;9;12).*

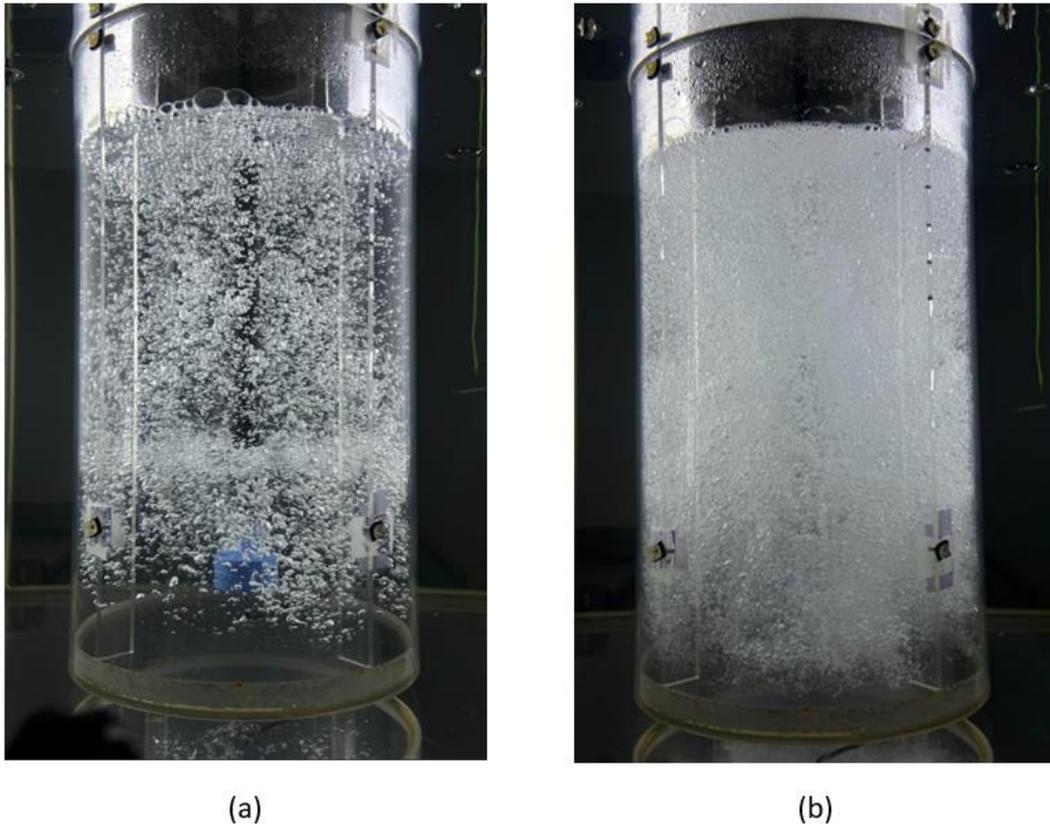
In questo caso, le due condizioni a portate di gas maggiori ricadono nel regime di Loading, quella a portata più bassa nel regime di Recirculation, mentre la restante è al confine tra questi due regimi. Risulta evidente da questo grafico come i due andamenti siano analoghi e in certi punti quasi sovrapponibili. Ne è la controprova il fatto che il massimo incremento di  $RPD$  registrato per soluzione salina sia pari solo al 10%; valore registrato per il caso di Loading numero 9 ( $N = 560$  rpm;  $Qg = 11$  L/min;  $FI = 0,04$ ).

Purtroppo, non è stato possibile riscontrare particolari differenze nelle aree delle cavità sotto la girante; poiché le immagini raccolte per i due diversi casi si presentano come segue:



*Figura 3.11: Confronto tra cavità 3-3 registrate in acqua demineralizzata (a) ed in soluzione diluita di NaCl; entrambe riferite al CASO 9 ( $N = 560$  rpm;  $Q_g = 11$  L/min;  $Fl = 0,04$ ).*

In Fig. 3.11 (a) sono ben visibili le cavità 3-3; in caso di soluzione salina (b) invece, come si può vedere l'immagine appare meno nitida poiché si incontra una maggiore quantità di bolle nel cammino ottico. Queste bolle sono in quantità tale da creare una sorta di *effetto-muro*, che fa arrivare meno luce alla fotocamera e insieme copre l'immagine delle cavità rendendole meno comprensibili. Quanto detto può essere compreso meglio se si confronta l'andamento della fase gassosa nei due casi, attraverso riprese esterne del reattore, come mostrato nella figura che segue.



*Figura 3.12: Riprese a confronto del flusso macroscopico che si instaura nel reattore in acqua demineralizzata (a) e in soluzione diluita di NaCl (b); entrambe riferite al CASO 9 ( $N = 560 \text{ rpm}$ ;  $Q_g = 11 \text{ L/min}$ ).*

Quanto detto per il caso precedente (Fig. 3.9) vale a maggior ragione in questa circostanza. Nel caso di acqua, ci troviamo davanti ad una condizione di Loading, ben visibile dalla foto (a). Nella foto (b) però, appaiono ancora più evidenti le differenze. La soluzione appare completamente bianca e si individua un numero ancora maggiore di bolle piccolissime che raggiungono il fondo del reattore; questo motiva i problemi incontrati nell'analisi visiva di Fig. 3.11 (b). Inoltre, si evidenzia una miscelazione in generale ancora più omogenea lungo tutta l'altezza del reattore.

In conclusione, le differenze più grandi, in termini di potenze richieste dal sistema, tra acqua demineralizzata e soluzione diluita di NaCl (0,27M) si sono registrate per i casi di Flooding. All'aumentare della velocità di agitazione le differenze di potenze si sono assottigliate considerevolmente, questo ha fatto sì che le immagini delle cavità di tali casistiche fossero più difficili da individuare; rendendo così impossibile un confronto con quelle che si erano registrate prima dell'aggiunta di sale, che invece sono risultate immagini pulite e ben chiare. Potrebbe essere interessante sviluppare questo studio

cercando magari di sostituire la fotocamera utilizzata con delle sonde specifiche, che possano risentire meno del disturbo generato dalle tante bolle più piccole che si formano in soluzione elettrolitica (*effetto-muro*); così da poter acquisire immagini più definite in qualsiasi situazione e poter misurare con più precisione le aree delle cavità stesse. Per quanto concerne invece gli aspetti macroscopici del sistema, si sono riscontrate evidenti differenze visive, sia per i regimi di Loading che per quelli di Recirculation, tra le due casistiche analizzate. In presenza di NaCl, infatti, risulta evidente ad occhio nudo la formazione di bolle più piccole (a causa dell'inibizione da parte del sale della coalescenza) che rendono la soluzione più bianca e che consentono un grado di miscelazione maggiore nella zona inferiore del reattore, anche grazie ai maggiori tempi di residenza all'interno del sistema da parte delle bolle più piccole. In generale quindi, per queste soluzioni si registra il passaggio dal regime di Loading a quello di Complete Recirculation.

## **3.2 Risultati sperimentali relative alle dimensioni delle bolle**

In questo paragrafo illustreremo tutti i risultati ottenuti riguardo alle dimensioni delle bolle rilevati in due diverse regioni del reattore, una vicina all'impeller e una nel bulk; confrontando le correlazioni ottenute sperimentalmente con quelle presenti in bibliografia, in particolar modo con le correlazioni di Alves <sup>31</sup> discusse in precedenza. Prima però viene presentato un paragrafo relativo al Design of Experiment, dove si spiega passo per passo i criteri adoperati per studiare i parametri di analisi del metodo AST; i risultati di questo studio ci hanno permesso di individuare con criterio le ricette più adatte per le diverse condizioni sperimentali indagate.

### **3.2.1 Design of Experiment (DOE)**

Il DOE è un metodo di pianificazione degli esperimenti che si basa sull'impiego dell'analisi statistica. Lo scopo è quello di definire le relazioni esistenti tra un set di variabili di input che sono poi i parametri presenti nel metodo AST (ad es. interrogation window size, bounding box scale, particle eccentricity, etc.) e le proprietà finali (variabili in uscita) del nostro sistema assunte come variabili dipendenti (ad es.  $d_{32}$ , counts totali, etc.). Il DOE gioca quindi un ruolo fondamentale nell'ottimizzazione di un processo, permettendoci tra le altre cose di risparmiare molto tempo dal momento che riduce drasticamente il numero di prove sperimentali necessarie per la caratterizzazione della variabile di risposta. A tal proposito è necessario però fare una precisazione: anche nel nostro studio abbiamo ridotto il numero totale di prove sperimentali, studiando i parametri (che nel DOE sono chiamati "fattori") attraverso l'analisi di un solo caso (CASO 5). Per essere certi però che questo caso possa essere adatto a descrivere la totalità dei casi (dodici per regione) che studieremo per caratterizzare il comportamento fluidodinamico all'interno del nostro reattore, ci siamo basati a priori sull'"ipotesi di polifunzionalità". Questa ipotesi, insieme all'"ipotesi di monotonia", che verranno approfondite nella sezione 3.2.1.1; sono i due criteri sui quali abbiamo fondato l'attendibilità dei nostri risultati estrapolati con questo metodo statistico.

Nelle prossime sezioni illustreremo il DOE condotto per studiare molti dei parametri presentati in precedenza, parlando anche nello specifico della tipologia di DOE utilizzato e di quali siano state le risposte ottenute dai vari fattori studiati.

### 3.2.1.1 Two level full factorial design

Il DOE si compone di vari step operativi: primo tra tutti abbiamo la pianificazione dell'esperimento dove si identificano le variabili di risposta desiderate, che nel nostro caso sono state in prima battuta il  $d_{32}$  e i counts totali (numero totale di bolle rilevate). Dopodiché si passa alla scelta dei fattori (parametri) e dei livelli (finestra di valori in cui vengono studiati i vari parametri) da introdurre nel nostro esperimento. Infine, si passa alla vera e propria fase di calcolo, dove si quantifica l'influenza delle variabili manipolabili e indipendenti (ovvero i fattori che sono manipolabili dall'utente e i quali livelli sono indipendenti da quelli degli altri fattori), sulle variabili di risposta ( $d_{32}$ , counts, etc.); così da poter identificare, in fase di analisi, una procedura di analisi piuttosto che una correlazione che ci permettano di individuare la ricetta più adatta ai diversi casi che studieremo. Tuttavia, alcuni fattori possono interagire tra di loro e non essere così totalmente indipendenti, ovvero l'effetto sulla risposta di una variabile potrebbe dipendere dai livelli di altre variabili. È possibile però tener conto anche di questo ultimo aspetto attraverso il Full Factorial Design.

Infatti, per questo studio si è scelto di applicare il Two level Full Factorial Design. Questo ci permette di condurre un piano fattoriale completo (Full Factorial Design appunto) tramite cui si raccolgono informazioni complete e si monitorano, come vedremo in seguito, tutte le combinazioni possibili dei fattori. Questo metodo implica rispetto al Fractional Factorial Design (in cui si raccoglie solo informazioni parziali e si monitora solo alcune combinazioni possibili dei fattori), maggiori costi e impiego di tempo per effettuare le prove; ma è completamente giustificato poiché ci permette di caratterizzare in modo più completo l'intero sistema studiato.

I fattori controllabili che sono stati studiati in prima battuta, poiché ritenuti di primaria importanza ai fini della definizione delle nostre variabili di risposta (in particolar modo per quanto concerne il  $d_{32}$ ), sono i seguenti: interrogation window size, bounding box scale, particle eccentricity, maximum particle size area. Questi fattori sono stati studiati su due valori estremi chiamati livelli, tali livelli sono rappresentati dai valori codificati -1 e +1. Rimandiamo alla Tabella 3.1 dove sono riportati i fattori ed i rispettivi livelli scelti per condurre tale studio.

Fattori		Livelli	
		-1	+1
<b>A</b>	Interrogation window size	29	243
<b>B</b>	Bounding box scale (%)	110	160
<b>C</b>	Particle eccentricity	0,5	Any
<b>D</b>	Maximum particle size area (pix)	4000	50000

*Tabella 3.1: Tabella in cui vengono mostrati i fattori ed i corrispondenti livelli studiati nel DOE\_1.*

Ci si aspetta che i fattori A e B presentino, in base a quanto detto nei paragrafi precedenti, un rilevante effetto sui risultati finali. Manipolare il fattore C, applicandolo nella processazione delle immagini col valore di 0,5 (livello -1), vedremo che ci verrà utile soprattutto nei regimi di Loading spinti o Recirculation; soprattutto per lo studio nella regione dell'impeller. Il fattore D invece ci aspettiamo che sia quello più influente soprattutto nella risposta del diametro medio di Sauter, questo perché sono stati presi due livelli molto distanti tra di loro ma ritenuti quelli consoni a racchiudere tutti i diversi casi che verranno studiati.

Dopo aver condotto tale studio (rinominato *DOE\_1*) si è deciso, allo scopo di rendere più completa questa analisi statistica, di svolgere un ulteriore DOE (rinominato *DOE\_2*) in cui sono stati analizzati altri quattro fattori e la loro influenza ma sempre sulle stesse due variabili di risposta ( $d_{32}$  e counts totali). Riportiamo di seguito nella Tabella 3.2, relativa al *DOE\_2*:

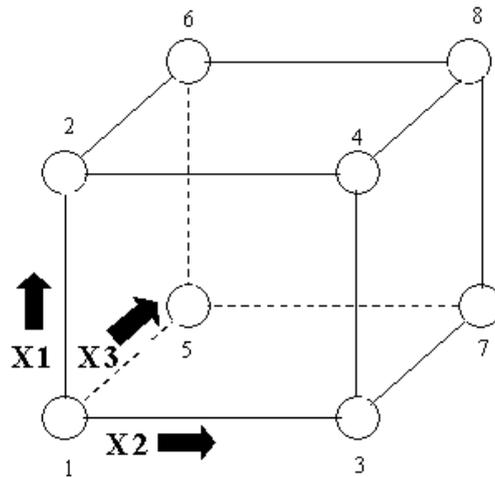
Fattori		Livelli	
		-1	+1
<b>E</b>	Denoised strength (H)	0	10
<b>F</b>	Threshold level (%)	15	45
<b>G</b>	Local threshold modifier	2	8
<b>H</b>	Minimum particle size area (pix)	5	50

*Tabella 3.2: Tabella in cui vengono mostrati i fattori ed i corrispondenti livelli studiati nel DOE\_2.*

Questi ultimi quattro fattori sono stati scelti, come già detto in precedenza, per rendere più completa la parte di analisi statistica. Più nello specifico il fattore E (*denoised strength*), già introdotto e approfondito nei precedenti paragrafi, è stato studiato proprio su quei due livelli mostrati in Tab 3.2 per cercare di capire quanto effettivamente potente sia lo strumento di cancellazione di rumore del fondo. Il fattore F è stato studiato nel nostro caso tenendo i thresholds superiori e inferiori rispettivamente a +5% e -5%, scelta questa arbitraria e non vincolante che può essere lasciata a discrezione dell'utente. I livelli per il fattore G invece sono stati settati in modo tale da condurre analisi sia concentrando il focus in direzione della parete del reattore (valore 2) sia concentrandolo più verso l'impeller (valore 8). È stato scelto quello specifico livello inferiore per questo fattore poiché, da delle analisi preventive, si è constatato come andando al di sotto di tale soglia in alcuni casi non venisse rilevata nessuna bolla. Ci aspettiamo invece dal fattore H sì un'influenza importante sulle variabili di risposta, soprattutto sul  $d_{32}$ , ma non quanto il fattore D studiato nel DOE precedente; è per questo che i due fattori, seppur simili (sono le due facce della stessa medaglia), sono stati studiati in due diversi approcci.

I risultati con relativi commenti dei due DOE verranno esposti e approfonditi nella sezione 3.2.1.2 e nei relativi sottoparagrafi.

Tornando invece alla teoria che sta dietro al Factorial Design, avevamo spiegato che si combinano i livelli di ciascun fattore con tutti i livelli di ogni altro fattore; così da poter poi realizzare un'osservazione completa su ciascuna delle singole combinazioni che possono essere realizzate. Il tipo più semplice e comune di Factorial Design è quello che si compone di due livelli ed  $n$  fattori, ovvero un disegno fattoriale  $2^n$  come nel nostro caso. Ogni qualvolta si considera un sistema a due livelli ed  $n$  fattori, i valori estremi attribuibili ai fattori studiati dovranno essere scelti accuratamente in modo tale che si trovino su ciascuno degli angoli di uno spazio  $n$ -dimensionale. Quindi per un disegno fattoriale  $2^3$  per esempio, ognuno di tali valori dovrà trovarsi su ogni vertice di un cubo tri-dimensionale <sup>46</sup>, come mostrato nella seguente immagine.



*Figura 3.13: Rappresentazione grafica tramite un cubo di un  $2^3$  Factorial Design in cui sono riportati i fattori studiati ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ; uno per ogni dimensione) ed i corrispondenti livelli che individuano ognuno un vertice del cubo.*

Come detto, il disegno fattoriale  $2^n$  è il più semplice ed utilizzato tra i Factorial Design poiché presenta solo due livelli per fattore, ciò implica una sensibile riduzione nel numero di prove sperimentali necessarie da condurre e quindi un risparmio in termini di costi del calcolatore e tempo. D'altro canto, il principale svantaggio associato al disegno fattoriale a due livelli è la sua incapacità di distinguere tra effetti lineari o di ordine superiore. Infatti, avendo due soli livelli, non possiamo sapere come si comporta la variabile di risposta all'interno dello spazio delimitato tra questi due estremi; ovvero non siamo in grado di predire con certezza assoluta l'andamento della funzione che la descrive. Quindi il numero di livelli, ed il valore degli stessi, è di particolare importanza nella pianificazione del disegno fattoriale e deve essere scelto con criterio ed attenzione. Per ovviare a questo limite del Two level design abbiamo introdotto l'"ipotesi di monotonia"; con tale ipotesi si assume a priori che le variabili di risposta siano monotone, ovvero che non ci siano massimi/minimi o cambiamenti di concavità in questo intervallo e che quindi le funzioni che le descrivono tra i due estremi siano monotone crescenti o decrescenti.

Avendo optato per un disegno fattoriale  $2^4$  dovremmo svolgere un totale di sedici run, ovvero sedici diverse prove, per caratterizzare questo DOE. Mostriamo di seguito la tabella riassuntiva per questo DOE, dove i livelli dei diversi fattori erano stati già illustrati nella Tabella 3.1:

Run number	Parameter value				Run name	Simplified run name	Response $d_{32}$ (mm)	Response counts totali
	A	B	C	D				
0	-1	-1	-1	-1	abcd	0	1,52	7929
1	1	-1	-1	-1	Abcd	a	1,57	7265
2	-1	1	-1	-1	aBcd	b	1,52	13318
3	1	1	-1	-1	ABcd	ab	1,49	11013
4	-1	-1	1	-1	abCd	c	1,56	8653
5	1	-1	1	-1	AbCd	ac	1,61	8208
6	-1	1	1	-1	aBCd	bc	1,58	14474
7	1	1	1	-1	ABCd	abc	1,54	12052
8	-1	-1	-1	1	abcD	d	2,02	8154
9	1	-1	-1	1	AbcD	ad	3,45	8723
10	-1	1	-1	1	aBcD	bd	2,27	13735
11	1	1	-1	1	ABcD	abd	3,29	12202
12	-1	-1	1	1	abCD	cd	2,17	9014
13	1	-1	1	1	AbCD	acd	3,53	10429
14	-1	1	1	1	aBCD	bcd	2,41	15127
15	1	1	1	1	ABCD	abcd	3,42	13850

*Tabella 3.3: Tabella riassuntiva del DOE\_1.*

Dalla tabella in sovrapposizione sono visibili nelle ultime due colonne le variabili di risposta studiate ( $d_{32}$  e counts totali). La tabella relativa al DOE\_2, che non riportiamo qui, sarà analoga e i risultati più significativi delle variabili verranno riportate e commentate nel prossimo paragrafo.

Entrambi i DOE sono stati condotti analizzando il CASO 5 nella regione del bulk, questo per cercare di rendere valida l'ipotesi di polifunzionalità; con tale ipotesi si riduce sensibilmente il numero di analisi necessarie a caratterizzare i vari parametri poiché si assume che con questo singolo caso si possa descrivere il comportamento dei parametri in tutte le diverse situazioni che incontreremo nei nostri studi. Questa scelta appare poi plausibile anche per diversi altri motivi, uno su tutti è quello relativo al valore di  $d_{32}$  atteso per questo caso, che basandosi su bibliografia ed evidenze sperimentali dovrebbe attestarsi all'incirca a metà dei dodici casi totali; così facendo si

riesce a stare vicino, in termini di dimensioni del diametro medio di Sauter, a tutti i casi presenti. Inoltre, c'è anche un vantaggio pratico in tale scelta; infatti, questo caso appare visivamente più facile da analizzare poiché le immagini risultano essere molto chiare e nitide e le diverse bolle sono relativamente facili da identificare, senza correre il rischio di rilevare aggregati, sporcizia o altre particolarità che falsino la misura. Per concludere specifichiamo che l'ordine con cui sono state eseguite le sedici run è stato randomizzato al fine di evitare errori sistematici <sup>47</sup>.

### **3.2.1.2 Analisi risultati DOE**

Andiamo adesso ad illustrare, dapprima separatamente e poi eventualmente confrontandoli insieme, i dati ottenuti nei due diversi DOE; approfondendo e commentando soprattutto quelli che sono i parametri che più influenzano le nostre variabili di risposta di interesse.

Prima di fare ciò però è utile fare un'ultima precisazione: il DOE è uno strumento di carattere puramente statistico che fornisce informazioni quantitative sui parametri studiati, e come tale va interpretato. Infatti, come vedremo più avanti, nel caso in cui le combinazioni di alcuni fattori forniscano delle risposte delle variabili molto vicine a quelle presenti in letteratura questo non ci garantisce comunque che tale combinazione corrisponda alla giusta "ricetta" dei parametri per tale caso. Infatti, è molto più probabile che in molte di queste situazioni con tali combinazioni si siano rilevate "bolle false"; ovvero non singole entità come auspicabile, ma piuttosto degli aggregati di diverse bolle che magari si trovano sovrapposte o anche su piani focali diversi. Questo evento è molto frequente soprattutto quando si imposta erroneamente determinati parametri, uno su tutti il fattore D del DOE\_1 (*Maximum particle size area*); proprio questo parametro è stato studiato più approfonditamente e settato in modo più specifico nel corso delle diverse analisi sperimentali.

### 3.2.1.2.1 DOE\_1

Illustriamo adesso con l'aiuto di diverse tabelle i risultati ottenuti, per la variabile di risposta  $d_{32}$ , nel primo esperimento:

Variabile di risposta:  $d_{32}$

Sorted Run Number	Sorted Name	Sorted Effects [mm]	ExpValue [mm]	Influenza Combinazione [%]
8	d	1.27125	2.02E+00	63%
1	a	0.60625	1.57E+00	39%
9	ad	0.59875	3.45E+00	17%
3	ab	-0.11625	1.49E+00	-8%
4	c	0.08625	1.56E+00	6%

Tabella 3.4: Tabella relativa agli effetti di maggior interesse sulla variabile di risposta  $d_{32}$ .

Nella tabella sopraindicata sono riportati i fattori più importanti, ovvero quelli che hanno mostrato avere un'influenza più marcata, sulla variabile di risposta studiata (diametro medio di Sauter in questo caso). Come già visibile da Tab. 3.3, nelle prime due colonne sono riportate le sigle alfa-numeriche di quelle determinate combinazione, mentre nell'ultima colonna ("Expected Value") i risultati della variabile di risposta per ogni singola run. Le colonne però dalle quali traiamo le nostre conclusioni sono quella rinominata "Sorted Effects" e l'ultima in cui sono riportati i risultati percentuali. La prima ci dice quanto cambia la variabile di risposta rispetto alla variazione, da -1 a +1, del fattore (o della combinazione di fattori) per quella run; quindi, mette in relazione le due variazioni ed è un criterio assoluto sulla base del quale possiamo confrontare anche effetti diversi studiati in DOE diversi. La colonna invece dove sono riportate le cifre percentuali non è altro che il risultato, percentuale appunto, dell'influenza di quel fattore (o di quella combinazione di fattori) ottenuta dividendo il Sorted Effect per l'Expected Value; non è perciò, a differenza del Sorted Effect, utilizzabile per confronti tra DOE diversi ma è bensì utile solo su quello specifico DOE.

Da Tab 3.4 risulta evidente come i fattori che più influenzano la variabile di risposta finale siano il fattore  $D$  ed il fattore  $A$ , ovvero *Maximum particle size area* e *Window size* come ci aspettavamo. Troviamo poi gli effetti combinati  $ad$  e  $ab$ , infine l'effetto singolo di *Eccentricity* ( $C$ ). Tutti gli altri risultano poco influenti e per questo non sono riportati nella tabella; compreso l'effetto  $B$  relativo alla *Bounding box scale* che però

come vedremo assume importanza primaria per quanto riguarda la variabile di risposta dei counts totali. Come consuetudine anche gli effetti combinati a tre fattori risultano pressoché ininfluenti. Tornando agli effetti principali vediamo come quasi tutti applichino un'azione di up-regulation (segno positivo nelle colonne dei Sorted Effects e dei risultati percentuali) sulla variabile di risposta; ovvero se vogliamo aumentare quest'ultima dobbiamo agire selezionando i livelli +1 dei parametri e delle combinazioni elencate. L'unica che fa eccezione in tal senso è la combinazione *ab* relativa alla run numero 3, dove per aumentare il  $d_{32}$  si deve utilizzare i livelli inferiori dei parametri *a* e *b* contemporaneamente; quindi, si può affermare per questa doppietta che abbia un'influenza di down-regulation (esattamente l'opposto dell'up-regulation introdotto poco fa) sulla variabile dipendente.

Passiamo adesso ad illustrare i risultati ottenuti per la variabile di risposta counts totali, ovvero il numero totale di bolle rilevate per ogni singola combinazione:

Variabile di risposta: *counts totali*

Sorted Run Number	Sorted Name	Sorted Effects [-]	ExpValue [-]	Influenza Combinazione [%]
2	b	4674.5	1.33E+04	35%
4	c	1183.5	8.65E+03	14%
3	ab	-1051.5	1.10E+04	-10%
8	d	1040.25	8.15E+03	13%
1	a	-832.75	7.27E+03	-11%

Tabella 3.5: Tabella relativa agli effetti di maggior interesse sulla variabile di risposta counts totali.

Dai dati riportati in Tab. 3.5 risulta essere preponderante l'influenza del fattore *B* sul numero totale di bolle rilevato, a discapito dei parametri *D* ed *A* che assumono un'importanza molto meno rilevante rispetto al caso illustrato in precedenza. Notiamo anche come la combinazione *ab* compia azione di down-regulation nonostante tra i due fattori che compongono questa doppietta quello che ha un'influenza maggiore sia il parametro *B* che invece risulta di up-regulation; questa è una situazione che si può incontrare frequentemente in questo tipo di DOE ed è comunque accettabile poiché è il risultato appunto della combinazione dei diversi fattori in gioco. Va inoltre sottolineato come, in generale, risulti meno cruciale la scelta dei diversi parametri per la buona

riuscita della variabile di risposta in questione. Questo perché in tutte le combinazioni studiate si riesce comunque a rilevare un numero elevato di bolle, tenendo conto che la soglia accettabile per un'indipendenza statistica del nostro studio si aggira intorno alle diecimila bolle, valore facilmente raggiungibile in tutte queste run. Questo aspetto è confermato e rinforzato dal fatto che, per svolgere entrambi i DOE, sono state analizzate soltanto un quinto delle immagini totali che erano state raccolte (pari a 100 immagini su 500).

### 3.2.1.2.2 DOE\_2

Illustriamo adesso i risultati ottenuti nel secondo DOE svolto. I parametri scelti per questo studio sono stati ritenuti, in base ad osservazioni iniziali, meno impattanti sulle variabili di risposta e per questo analizzate in secondo luogo soprattutto al fine di rendere completo questo studio statistico. Le modalità di analisi sono le stesse già spiegate in precedenza e riassunte nella Tab. 3.3; mentre i fattori analizzati ed i relativi livelli degli stessi sono già stati elencati e spiegati in Tab. 3.2.

Variabile di risposta:  $d_{32}$

Sorted Run Number	Sorted Name	Sorted Effects [mm]	ExpValue [mm]	Influenza Combinazione [%]
2	f	0.19	2.60E+00	7%
4	g	0.0375	2.41E+00	2%
8	h	0.03	2.42E+00	1%
6	fg	-0.0225	2.61E+00	-1%
10	fh	-0.02	2.63E+00	-1%

Tabella 3.6: Tabella relativa agli effetti di maggior interesse sulla variabile di risposta  $d_{32}$ .

Risulta subito evidente come tutti questi fattori abbiano un'influenza molto minore, rispetto al caso visto in precedenza, sulla variabile di risposta finale relativa al  $d_{32}$ ; il che conferma quelle che erano le nostre osservazioni iniziali riguardo alla gerarchia dei vari parametri. Notiamo come il parametro che ha mostrato maggiore influenza sulla risposta finale sia in questo caso il fattore  $F$  (*threshold level*); che presenta comunque un valore percentuale del 7%, valore molto inferiore rispetto a quelli riscontrati nel DOE\_1. Tutti gli altri fattori, sia singoli che combinati, hanno presentato valori ancora più bassi e quindi si possono ritenere pressoché irrilevanti.

Passiamo adesso ad illustrare i risultati ottenuti per la variabile di risposta counts totali, ovvero il numero totale di bolle rilevate per ogni singola combinazione:

Variabile di risposta: *counts totali*

Sorted Run Number	Sorted Name	Sorted Effects [-]	ExpValue [-]	Influenza Combinazione [%]
5	eg	-4089.25	1.37E+04	-30%
8	h	-3513	3.55E+03	-99%
1	e	3365	1.66E+04	20%
4	g	2856.75	1.66E+04	17%
10	fh	1856.25	4.32E+03	43%

Tabella 3.7: Tabella relativa agli effetti di maggior interesse sulla variabile di risposta counts totali.

Questa tabella mostra risultati molto più interessanti rispetto alla precedente. In generale molti dei fattori studiati in questo caso presentano un'influenza maggiore rispetto a quelli studiati nell'analoga analisi precedente, i cui risultati sono riportati in Tab. 3.5. I più rilevanti sono risultati essere la combinazione dei fattori *EG* (*denoised strength* e *local threshold modifier*) ed il singolo fattore *H* (*minimum particle size area*). Riguardo ai fattori *EG*, come già accennato in precedenza, si è deciso di mantenerli sempre su un valore fisso pari a 10 e 8 rispettivamente per tutte le condizioni sperimentali; così da non introdurre ulteriori variabili sulle ricette finali. Un altro vincolo che abbiamo imposto è quello relativo al parametro *H*, che per comodità è stato sempre mantenuto sul valore fisso di 5; poiché dalle distribuzioni dei diametri ottenute nelle diverse analisi e dai relativi tracking svolti sulle diverse immagini si è notato come questo fosse un valore che ci permetteva di catturare bolle sì piccole ma comunque reali.

### 3.2.1.3 Conclusioni finali DOE

Concludiamo con due tabelle riassuntive dove si elencano in ordine di importanza i diversi fattori studiati per le due variabili di risposta richieste ( $d_{32}$  e numero totale di bolle). Si potrà notare come la gerarchia segue l'ordine decrescente dei valori riportati sotto la voce "Sorted Effects", ovvero la reale influenza assoluta che quel fattore svolge.

Variabile di risposta complessiva:  $d_{32}$

Sorted Run Number	Sorted Name	Sorted Effects [mm]	ExpValue [mm]	Influenza Combinazione [%]
8	d	1.27125	2.02E+00	63%
1	a	0.60625	1.57E+00	39%
9	ad	0.59875	3.45E+00	17%
2	f	0.19	2.60E+00	7%
3	ab	-0.11625	1.49E+00	-8%

Tabella 3.8: Tabella complessiva relativa agli effetti di maggior interesse sulla variabile di risposta  $d_{32}$  ottenuta considerando entrambi i DOE svolti.

Variabile di risposta complessiva: *counts totali*

Sorted Run Number	Sorted Name	Sorted Effects [-]	ExpValue [-]	Influenza Combinazione [%]
2	b	4674.5	1.33E+04	35%
5	eg	-4089.25	1.37E+04	-30%
8	h	-3513	3.55E+03	-99%
1	e	3365	1.66E+04	20%
4	g	2856.75	1.66E+04	17%

Tabella 3.9: Tabella complessiva relativa agli effetti di maggior interesse sulla variabile di risposta *counts totali* ottenuta considerando entrambi i DOE svolti.

Da Tab. 3.8 possiamo concludere che, ai fini della valutazione del  $d_{32}$ , risultano molto più importanti i fattori studiati nel DOE\_1, i quali influenzano maggiormente la variabile di risposta. Invece, per la valutazione del numero totale di bolle identificate, da Tab. 3.9 si evince al contrario come siano molto più influenti i fattori studiati nel DOE\_2; ma come detto in precedenza molti di questi parametri sono stati mantenuti fissi durante le analisi sperimentali così da avere dei vincoli e poter standardizzare in parte le ricette individuate per le diverse condizioni sperimentali.

### **3.2.2 Diametri rilevati in acqua demineralizzata (soluzione coalescente)**

Illustreremo nelle sezioni che seguono da prima i diametri ottenuti nella regione dell'impeller e dopo quelli ottenuti nel cuore del reattore

#### **3.2.2.1 Diametri rilevati nella regione vicino all'impeller**

Per caratterizzare le dimensioni delle bolle nel nostro reattore si è deciso di investigare due zone distinte, una intorno alla girante e una nel cuore della soluzione. Le configurazioni relative e le distanze di riferimento per i punti investigati sono le seguenti:

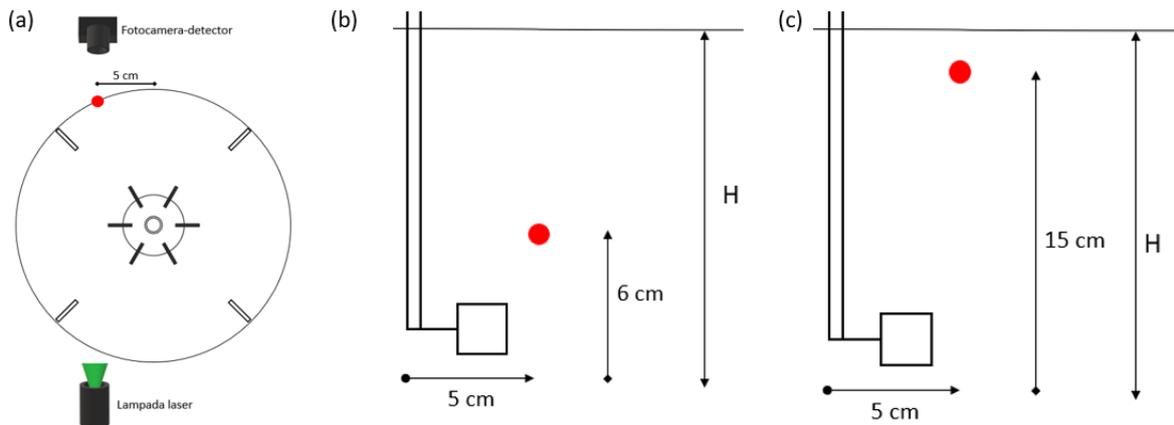
- Regione Impeller: ( $X = 5\text{ cm}$ ;  $Y = 6\text{ cm}$ ;  $Z = 0$ )
- Regione Bulk: ( $X = 5\text{ cm}$ ;  $Y = 15\text{ cm}$ ;  $Z = 0$ )

Assumendo il centro della girante come l'origine degli assi di riferimento, la coordinata  $X$  indica quanto ci si è discostati dall'asse dell'albero motore e la coordinata  $Y$  quanto ci si è posti sopra al piano della girante, con  $Z = 0$  come già detto invece si indica il focus della telecamera rispetto alla parete del reattore.

Per gli esperimenti nella regione dell'impeller si è deciso di spostarsi ad una distanza di sei centimetri al di sopra del piano dello stesso poiché stando sul piano non saremmo stati in grado di distinguere le diverse bolle, dato il numero elevato di particelle che raggiungono il wall contemporaneamente in quella zona; con questa disposizione adottata invece le immagini apparivano più nitide e le bolle più facilmente rilevabili. La scelta di discostarsi invece dall'asse dell'albero è dettata dall'esigenza pratica di poter rilevare per ogni singola immagine più bolle possibili senza l'ingombro ottico dell'albero, che avrebbe occluso una buona porzione dell'immagine, che si ricorda essere ottenuta con retroilluminazione.

Per gli esperimenti nel bulk invece la scelta di questa altezza è dettata dall'esigenza di poter includere nell'obiettivo della telecamera tutte le bolle che arrivavano fino quasi alla superficie libera del reattore.

Le distanze scelte sono rappresentate nella seguente figura:



*Figura 3.14: Schematizzazione delle geometrie e delle distanze alle quali si sono rilevate le bolle (punto rosso) nella regione vicino all'impeller (b) e nel bulk (c); visuale dall'alto (a) e frontale (b) e (c).*

Riportiamo la tabella in cui sono riassunti tutti i diametri ricavati per i dodici casi studiati nella regione dell'impeller:

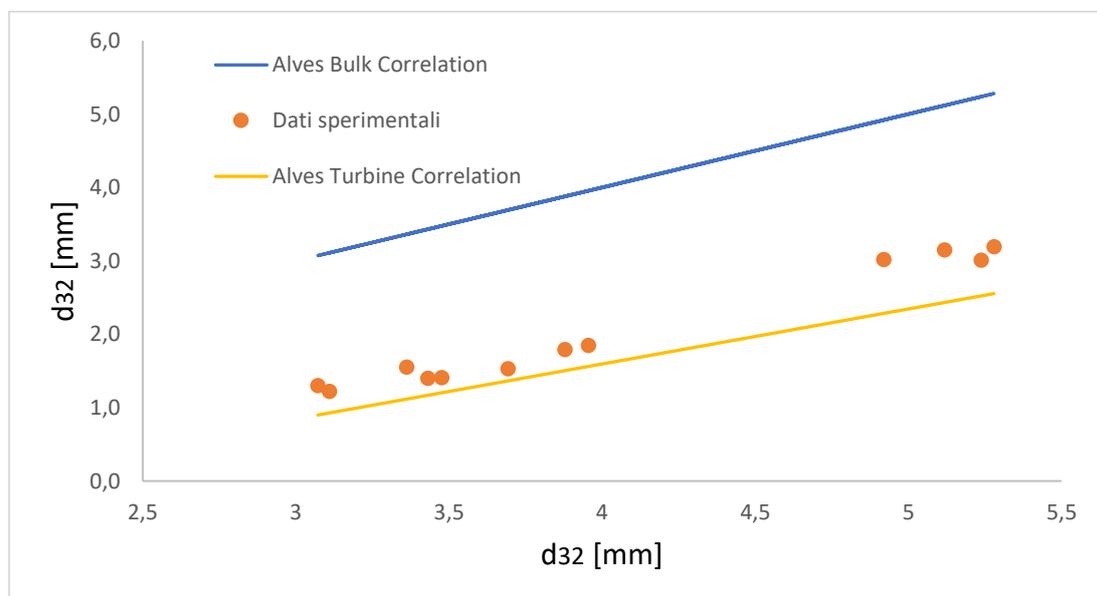
	N (rpm)	Qg (L/min)	Flow gas number	Froude number	Eccentricità [-]	d <sub>32</sub> (mm)	d <sub>10</sub> (mm)	d <sub>43</sub> (mm)
CASO 1	210	2	0,02	0,10	0,54	3,02	1,28	3,49
CASO 2	420	"	0,01	0,38	0,73	1,41	0,705	1,68
CASO 3	560	"	0,008	0,68	0,74	1,3	0,595	1,6
CASO 4	210	4	0,04	0,10	0,55	3,01	1,27	3,46
CASO 5	420	"	0,02	0,38	0,71	1,53	0,722	1,84
CASO 6	560	"	0,016	0,68	0,75	1,22	0,561	1,53
CASO 7	210	11	0,12	0,10	0,64	3,19	0,865	4
CASO 8	420	"	0,06	0,38	0,71	1,85	0,747	2,41
CASO 9	560	"	0,04	0,68	0,71	1,55	0,623	2,02
CASO 10	210	22	0,23	0,10	0,64	3,15	0,828	3,98
CASO 11	420	"	0,12	0,38	0,72	1,79	0,67	2,55
CASO 12	560	"	0,09	0,68	0,73	1,4	0,549	1,96

*Tabella 3.10: Tabella riassuntiva di tutti i diametri (in mm) e delle eccentricità rilevate nella regione vicino all'impeller per i dodici casi-studio investigati.*

Le distribuzioni delle popolazioni per i dodici casi, così come le relative ricette dei parametri del metodo AST, sono riportate in Appendice (Fig. A1 e Tab. A1). I dati di eccentricità sono stati ottenuti facendo una media pesata sul volume delle bolle, il valore massimo ottenibile di 1 corrisponde ad una bolla perfettamente sferica. Si

evidenzia come, a parità di portata di gas  $Q_g$  l'eccentricità aumenti all'aumentare della velocità di rotazione  $N$ , come era lecito attendersi. A parità di  $N$  invece, l'aumento di portata di gas  $Q_g$  non provoca variazioni apprezzabili. Risulta quindi più determinante, per il dato di eccentricità, la velocità di rotazione piuttosto che la portata di gas introdotta nel sistema. I dati dei diametri di Sauter ottenuti sperimentalmente sono confrontati con quelli predetti dal modello di Alves in base all'Eq. 1.16. Nonostante questa equazione faccia riferimento al bulk, si è deciso comunque di confrontarla con i dati ottenuti sperimentalmente nella regione vicino all'impeller, preferendola alla correlazione di Alves relativa alla girante (Eq. 1.17). Questa scelta è dettata dal fatto che le nostre misurazioni sono state svolte sulla parete del reattore, zona in cui da evidenze sperimentali gran parte delle bolle di gas hanno già avuto coalescenza; per il lavoro di Alves invece le sonde di rilevazione erano state poste direttamente all'uscita del getto della girante. Inoltre, come già evidenziato in Fig. 3.14, il nostro piano di misura non coincide con quello dell'impeller ma si trova leggermente al di sopra; anche questo aspetto ci ha spinto a propendere a maggior ragione per un confronto con la correlazione di Alves individuata nell'Eq. 1.16.

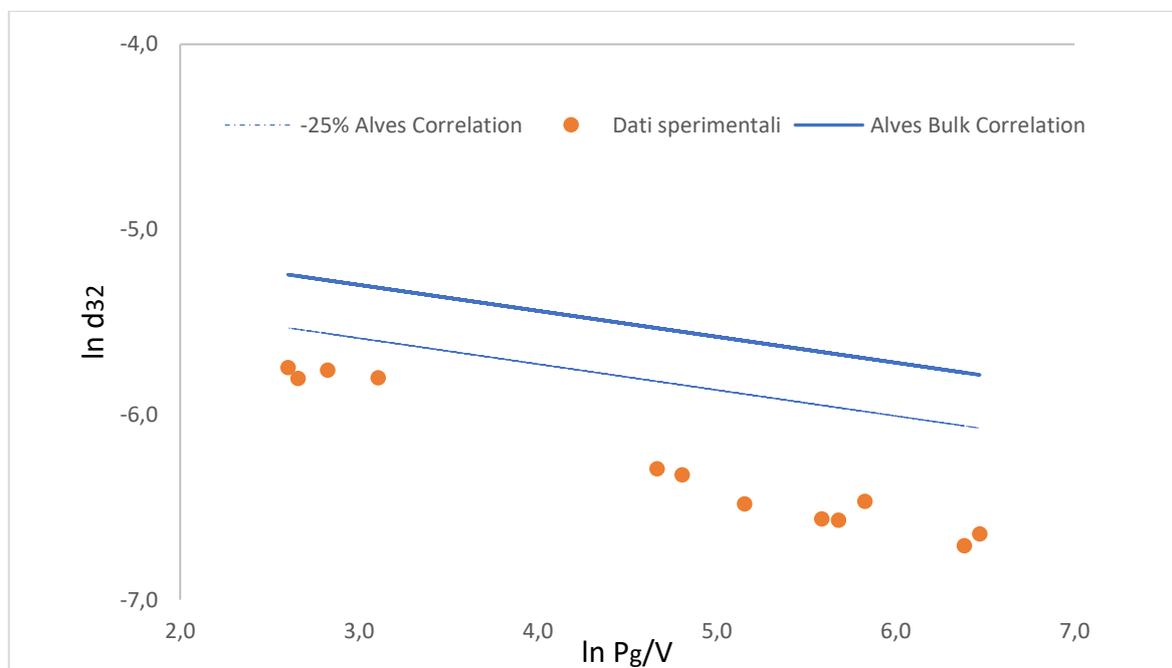
Di seguito riportiamo il parity plot dei nostri risultati sperimentali confrontato con i dati forniti da Alves:



*Figura 3.15: Parity Plot in cui si confronta i dati sperimentali, relativi ai diametri medi di Sauter rilevati nella regione vicino all'impeller, con quelli forniti dalle correlazioni di Alves.*

Dalla figura si evidenzia come i nostri dati sperimentali si dispongano tutti al di sotto della linea di tendenza di Alves riferita al bulk, ed al di sopra della linea di tendenza di Alves riferita alla zona della girante; questo è in linea con quanto ci si aspettava. Va detto che, dal punto dell'acquisizione, alle portate di gas più alte è risultato difficile ottenere immagini pulite e discriminare le diverse bolle. L'alta portata di gas, infatti, copre gran parte del cammino ottico rendendo l'immagine più scura e le bolle che si riescono a rilevare sono solo quelle più piccole che riescono a smarcarsi da questo "effetto muro".

Di seguito mostriamo il grafico in doppia scala logaritmica dei  $d_{32}$  contro il fattore  $P_g/V$ , ottenuto sulla base dei dati sperimentali, plottato insieme all'andamento atteso da Alves per le stesse condizioni operative:



*Figura 3.16: Grafico relativo ai diametri medi di Sauter ottenuti sperimentalmente in questo studio confrontati con quelli previsti da Alves, in funzione della potenza erogata per unità di volume nel reattore.*

Tutti i nostri dati sperimentali si dispongono al di sotto dell'intervallo di errore del -25% individuato da Alves. Quelli che sembrano più avvicinarsi, in un intervallo di confidenza del -50%, sono i dati ottenuti per i valori di  $\ln P_g/V$  più bassi, corrispondenti ai casi di Flooding. Tutti gli altri casi (Loading e Recirculation) non rientrano nemmeno in questo intervallo più ampio. Viene qui proposta una correlazione riferita al diametro medio di

Sauter nella regione dell'impeller, ricavata dai nostri dodici punti sperimentali, espressa come segue:

$$d_B = 0,00617 \left( \frac{P_g}{V} \right)^{-0,2533} \quad (3.4)$$

### 3.2.2.2 Diametri rilevati nella regione del bulk

Le considerazioni relative alla zona di misura e alle geometrie adottate per studiare questa regione sono già state trattate nelle pagine precedenti e riassunte dalla Fig. 3.14. In generale le immagini prese in questa zona sono risultate essere più chiare e facili da investigare.

Riportiamo la tabella in cui sono riassunti tutti i diametri ricavati per i dodici casi studiati nel bulk:

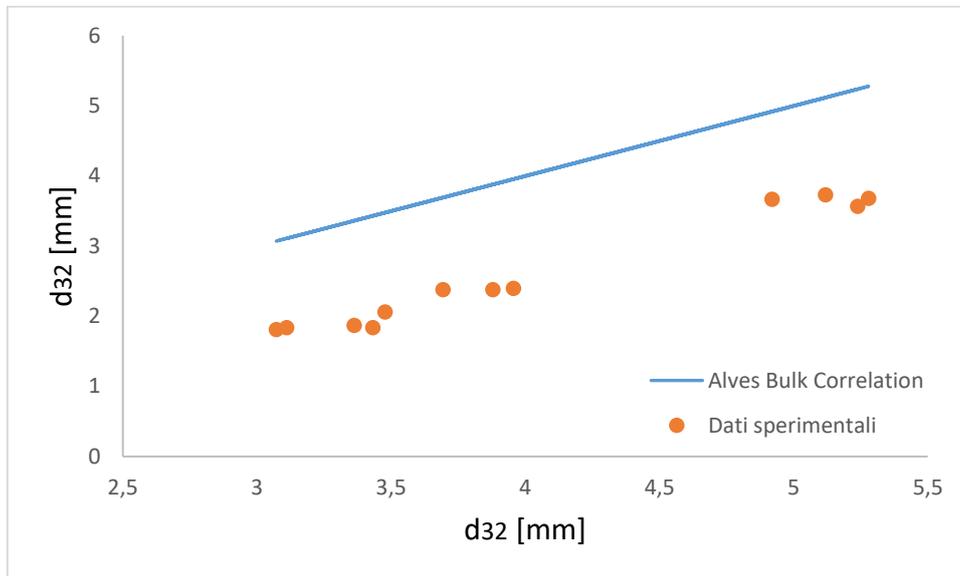
	N (rpm)	Qg (L/min)	Flow gas number	Froude number	Eccentricità [-]	d <sub>32</sub> (mm)	d <sub>10</sub> (mm)	d <sub>43</sub> (mm)
CASO 1	210	2	0,02	0,10	0,52	3,67	1,34	4,32
CASO 2	420	"	0,01	0,38	0,68	2,06	0,816	2,53
CASO 3	560	"	0,008	0,68	0,70	1,81	0,713	2,25
CASO 4	210	4	0,04	0,10	0,52	3,57	1,4	4,17
CASO 5	420	"	0,02	0,38	0,67	2,38	0,915	2,89
CASO 6	560	"	0,016	0,68	0,69	1,84	0,703	2,29
CASO 7	210	11	0,12	0,10	0,56	3,68	1,24	4,44
CASO 8	420	"	0,06	0,38	0,66	2,4	0,93	2,95
CASO 9	560	"	0,04	0,68	0,62	1,87	0,718	2,37
CASO 10	210	22	0,23	0,10	0,56	3,73	1,01	4,53
CASO 11	420	"	0,12	0,38	0,58	2,38	1	2,92
CASO 12	560	"	0,09	0,68	0,61	1,84	0,604	2,6

*Tabella 3.11: Tabella riassuntiva di tutti i diametri (in mm) e delle eccentricità rilevate nel bulk per i dodici casi-studio investigati.*

Le distribuzioni delle popolazioni per i dodici casi, così come le relative ricette dei parametri del metodo AST, sono riportate in Appendice (Fig. A2 e Tab. A2). Confrontando i dati di eccentricità di Tab. 3.11 si riscontra, a parità di condizioni operative, un valore di eccentricità minore rispetto a quelli riportati in Tab. 3.10. Questa è un'altra conferma di quanto detto in precedenza, ovvero del ruolo cruciale della

velocità di rotazione dell'impeller  $N$  nel determinare il dato di eccentricità della popolazione di bolle studiata.

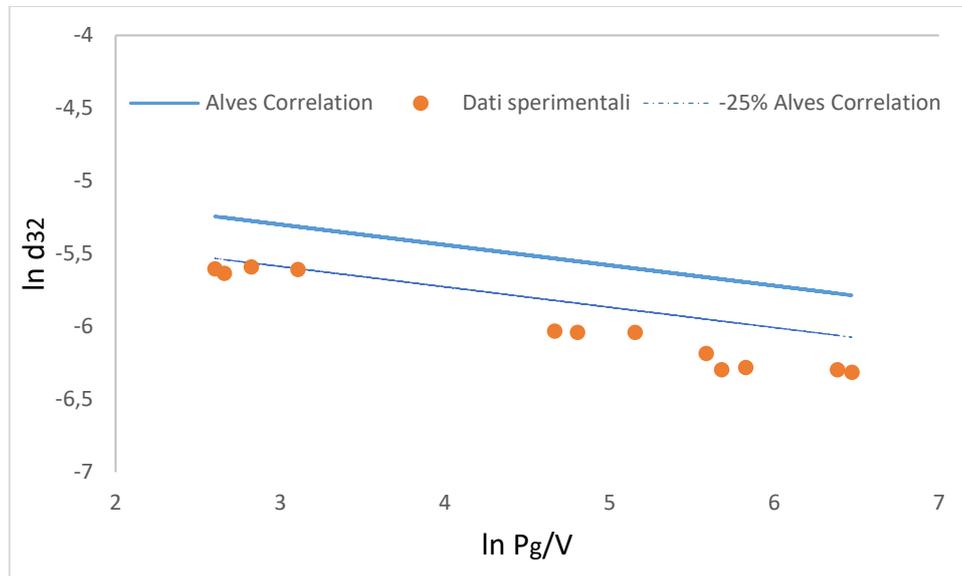
Di seguito riportiamo il parity plot dei nostri risultati sperimentali confrontato con i dati forniti da Alves:



*Figura 3.17: Parity Plot in cui si confronta i dati sperimentali, relativi ai diametri medi di Sauter rilevati nel bulk, con quelli forniti dalle correlazioni di Alves.*

In Fig. 3.17 è mostrato come tutti i risultati sperimentali siano ancora caratterizzati da dimensioni inferiori rispetto ai dati attesi da Alves e si attestano tutti in un intervallo compreso tra -25 e -50%.

Di seguito mostriamo il grafico in doppia scala logaritmica dei  $d_{32}$  contro il fattore  $P_g/V$ , ottenuto sulla base dei dati sperimentali, plottato insieme all'andamento atteso da Alves per le stesse condizioni operative:



*Figura 3.18: Grafico relativo ai diametri medi di Sauter ottenuti sperimentalmente in questo studio confrontati con quelli previsti da Alves, in funzione della potenza erogata per unità di volume nel reattore.*

Dal grafico risulta evidente come i risultati ottenuti non rientrino nemmeno in questo caso nell'intervallo di deviazione del -25% proposto da Alves, se non per un singolo punto corrispondente al caso 1. Tutti i risultati sono sottostimati rispetto ai dati di Alves di un intervallo compreso tra -25 e -50%. Il fatto che in questa zona si rilevino diametri molto inferiori rispetto alle correlazioni di Alves può essere giustificato dal fatto che, avendo noi usato una tecnica di rilevazione di imaging, questa possa rilevare dei diametri molto più piccoli rispetto ai detector accoppiati alle sonde di aspirazione usate in molti lavori analoghi, compreso quello di Alves stesso. Viene qui proposta una correlazione riferita al diametro medio di Sauter nel bulk, ottenuta dai dodici risultati sperimentali, espressa come segue:

$$d_B = 0,0064 \left( \frac{P_g}{V} \right)^{-0,2024} \quad (3.5)$$

### 3.2.3 Diametri rilevati in soluzione diluita di NaCl (coalescenza inibita)

Per analizzare come variano i diametri (e le relative distribuzioni) delle bolle di gas in soluzione di coalescenza limitata o totalmente assente, si è deciso di studiare i casi 3 ( $N = 560$  rpm;  $Qg = 2$  L/min) e 6 ( $N = 560$  rpm;  $Qg = 4$  L/min). La scelta è ricaduta su queste due condizioni perché ci permettono di studiare quelli che sono i due regimi fluidodinamici di maggior interesse dal punto di vista industriale, ovvero quello di Recirculation (rappresentato dal caso 3) e quello di Loading (rappresentato dal caso 6). Inoltre, la scelta di questi due casi risulta quasi obbligata dal fatto che presentano le due portate di gas più basse (2 e 4 L/min rispettivamente), quindi l'effetto muro che diventa sempre più importante e di disturbo all'aumentare della concentrazione salina risulta ancora accettabile (per le prime aggiunte di sale) con queste portate di gas. La camera è stata collocata nella stessa posizione dell'analisi del bulk condotta in soluzione coalescente ( $X = 5$  cm;  $Y = 15$  cm;  $Z = 0$ ). Sono state aggiunte quantità di NaCl con passi di 0,2 o multipli in percentuale peso e per ogni aggiunta sono stati misurati i nuovi diametri medi di Sauter per entrambi i casi. Il riepilogo di tutte le aggiunte in termini di grammi di sale e forza ionica della soluzione sono riportati nella seguente tabella:

	ppw (%)	g. NaCl (singola aggiunta)	g. NaCl (totali)	Ionic Strength (M)
Pure water	0	0	0	0
1° add.	0,2	26,79	26,79	0,034
2° add.	0,4	26,81	53,6	0,069
3° add.	0,6	26,81	80,41	0,103
4° add.	0,8	26,82	107,23	0,137
5° add.	1,2	53,64	160,87	0,206
6° add.	1,6	53,56	214,43	0,274

*Tabella 3.12: Tabella di riepilogo relativa a tutte le aggiunte di NaCl effettuate per questo studio.*

Di seguito le tabelle con i  $d_{32}$  ottenuti alle diverse concentrazioni saline per entrambi i casi:

<b>CASO 3</b>	Ionic Strength (M)	$d_{32}$ (mm)	variazione (%)	Eccentricità [-]
P.W.	0,0	1,81	0,0	0,70
1° add.	0,03	1,38	-23,8	0,74
2° add.	0,07	1,21	-33,1	0,73
3° add.	0,10	0,88	-51,5	0,75
4° add.	0,14	0,56	-69,0	0,76
5° add.	0,21	0,50	-72,6	0,73
6° add.	0,27	N.A.	N.A.	N.A.

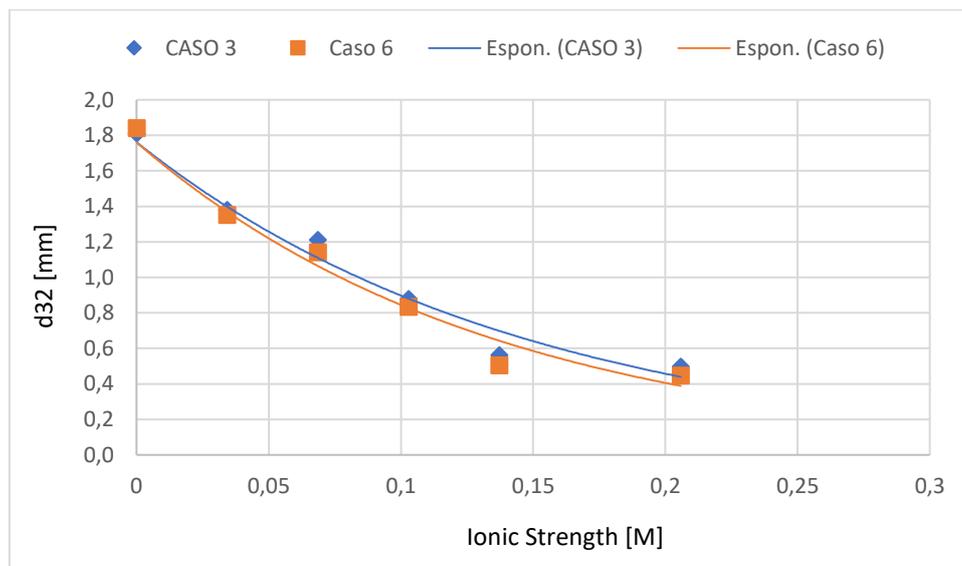
<b>CASO 6</b>	Ionic Strength (M)	$d_{32}$ (mm)	variazione (%)	Eccentricità [-]
P.W.	0,0	1,84	0,0	0,69
1° add.	0,03	1,35	-26,6	0,73
2° add.	0,07	1,14	-38	0,73
3° add.	0,10	0,83	-54,8	0,75
4° add.	0,14	0,50	-72,6	0,78
5° add.	0,21	0,45	-75,7	0,75
6° add.	0,27	N.A.	N.A.	N.A.

*Tabella 3.13: Tabelle relative ai  $d_{32}$  e alle eccentricità rilevate per i casi 3 e 6 alle diverse concentrazioni saline, nella penultima colonna si riporta anche la variazione percentuale dei  $d_{32}$  in relazione al diametro di riferimento rilevato in soluzione coalescente in acqua demineralizzata (p.w).*

I  $d_{32}$  relativi alla sesta aggiunta non sono disponibili poiché, per tale concentrazione salina, non è stato possibile rilevare nessuna bolla a causa di limiti strumentali, anche cambiando i parametri di acquisizione della camera e la potenza del laser. Infatti, nonostante le basse portate di gas, a questa concentrazione di NaCl le dimensioni

delle bolle sono risultate talmente piccole da creare un forte effetto muro e non essere così rilevabili in alcun modo. L'ultima colonna mostra invece come all'aumentare della concentrazione di NaCl, e quindi al diminuire della coalescenza, le popolazioni di bolle rilevate mostrino un aumento graduale del dato di eccentricità, arrivando ad un valore massimo di 0,78 registrato per il caso 6 in una soluzione a forza ionica pari a 0,14M.

Di seguito è mostrato il grafico con i  $d_{32}$  ottenuti nei due casi in funzione di soluzioni a forza ionica crescente:



*Figura 3.19: Andamento dei  $d_{32}$  registrati per i casi 3 e 6 in funzione di soluzioni a forza ionica crescente.*

Per entrambi i casi si osserva un andamento esponenziale. Entrambi i casi studiati mostrano, come prevedibile dal momento che non c'è effetto della coalescenza, delle curve di tendenza praticamente uguali. Dal momento che non si è potuto misurare bolle per soluzioni a forza ionica maggiore, e che i diametri per i due casi risultano essere pressoché identici per la soluzione di forza ionica pari a 0,21 M; si potrebbe ipotizzare che a questa concentrazione possa corrispondere la CCC (critical coalescence concentration), ovvero il punto oltre il quale i diametri delle bolle non diminuiscono ulteriormente e la coalescenza è completamente inibita.

Per avere conferma o meno di questa osservazione risulta però indispensabile estrarre i grafici cumulativi, relativi alle distribuzioni di popolazione dei diametri equivalenti per i due casi, alle diverse concentrazioni saline.

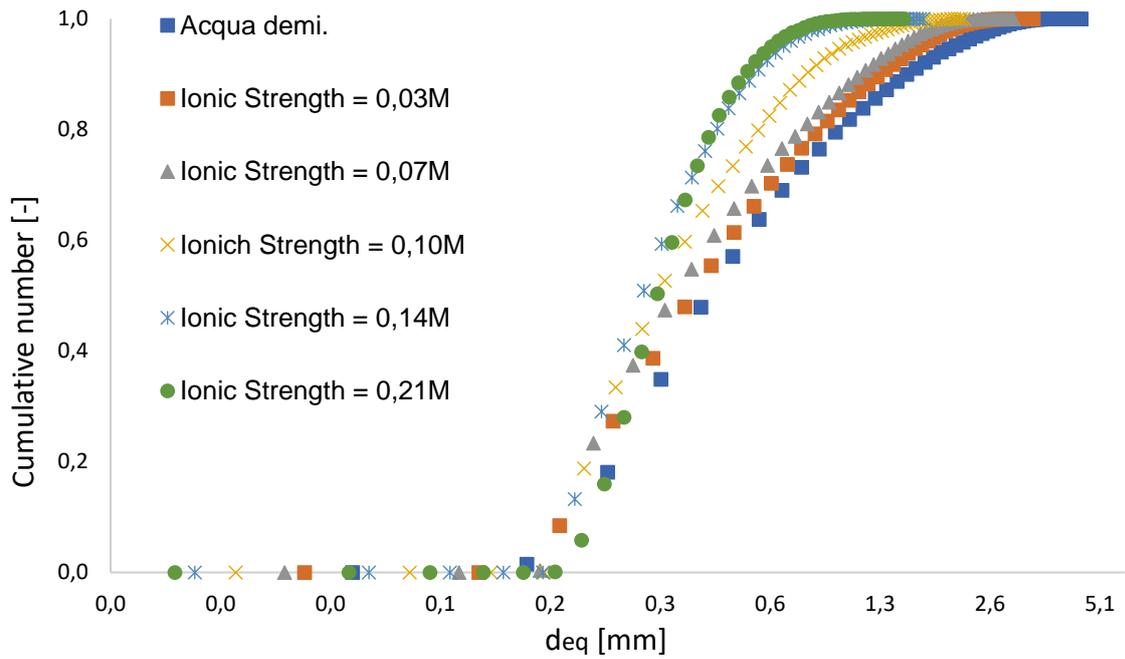


Figura 3.20: Grafico cumulativo riferito alle popolazioni delle bolle, a concentrazioni crescenti di NaCl, riferite al CASO 3 ( $N = 560$  rpm;  $Q_g = 2$  L/min).

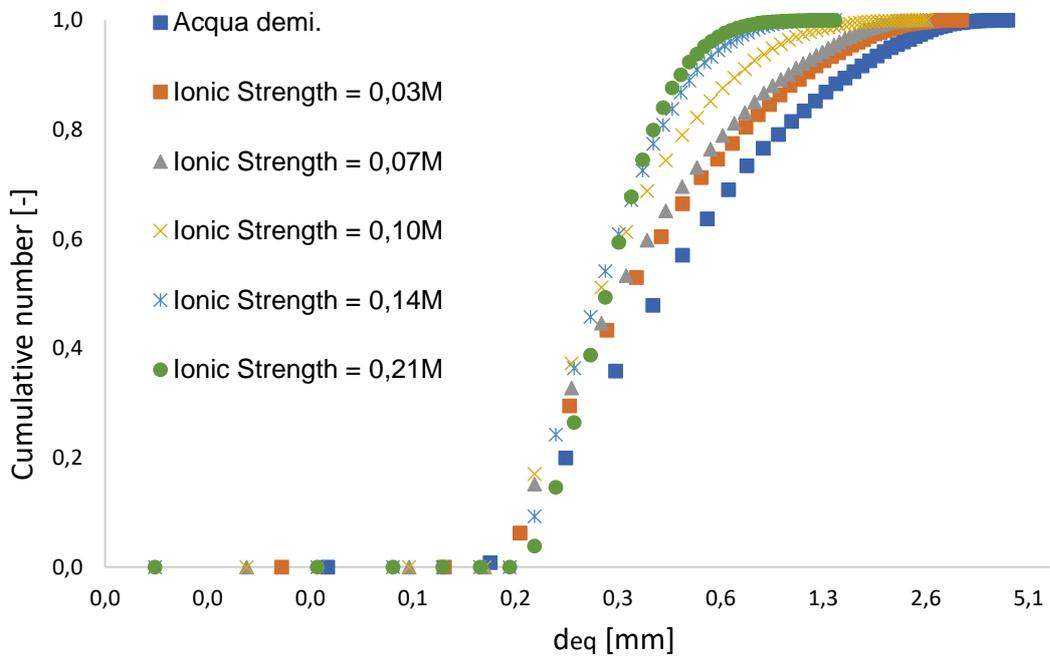


Figura 3.21: Grafico cumulativo riferito alle popolazioni delle bolle, a concentrazioni crescenti di NaCl, riferite al CASO 6 ( $N = 560$  rpm;  $Q_g = 4$  L/min).

I grafici appena introdotti risultano essere molto simili, andando però più nel dettaglio si riesce a notare come nel grafico di Fig. 3.20 (riferito al caso 3) gli andamenti delle due popolazioni alle due concentrazioni saline maggiori siano più ravvicinati rispetto a quelli di Fig. 3.21 (riferito al caso 6). Quindi si può ipotizzare che per il caso 3 si sia più vicini alla concentrazione critica di coalescenza (*CCC*) rispetto al caso 6. Tale valore non sembra comunque essere raggiunto dal momento che in Fig. 3.20 i due andamenti incriminati non risultano essere completamente sovrapposti in ogni punto.

## CONCLUSIONI

Al fine di caratterizzare la fluidodinamica di un tino agitato meccanicamente, in presenza di miscela bifasica gas-liquido, sono stati investigati diversi regimi fluidodinamici (Flooding, Loading, Recirculation) per diverse combinazioni di agitazione e portate di gas, in sistemi coalescenti e non coalescenti.

È stata messa a punto una tecnica sperimentale per la misura di potenza trasferita dalla girante ai fluidi. Le misure di potenza, soprattutto alle alte velocità di agitazione, non hanno evidenziato particolari differenze tra i due sistemi. Le cavità ottenute in sistemi coalescenti hanno mostrato dimensioni minori del previsto per regimi di Flooding, sono apparse invece regolari per gli altri regimi. Non è stato possibile confrontare le dimensioni delle cavità, per cercare di motivare le variazioni di potenza, tra i due sistemi poiché le immagini registrate in soluzione non coalescente sono risultate poco chiare a causa della presenza di un elevato numero di bolle di dimensioni ridotte.

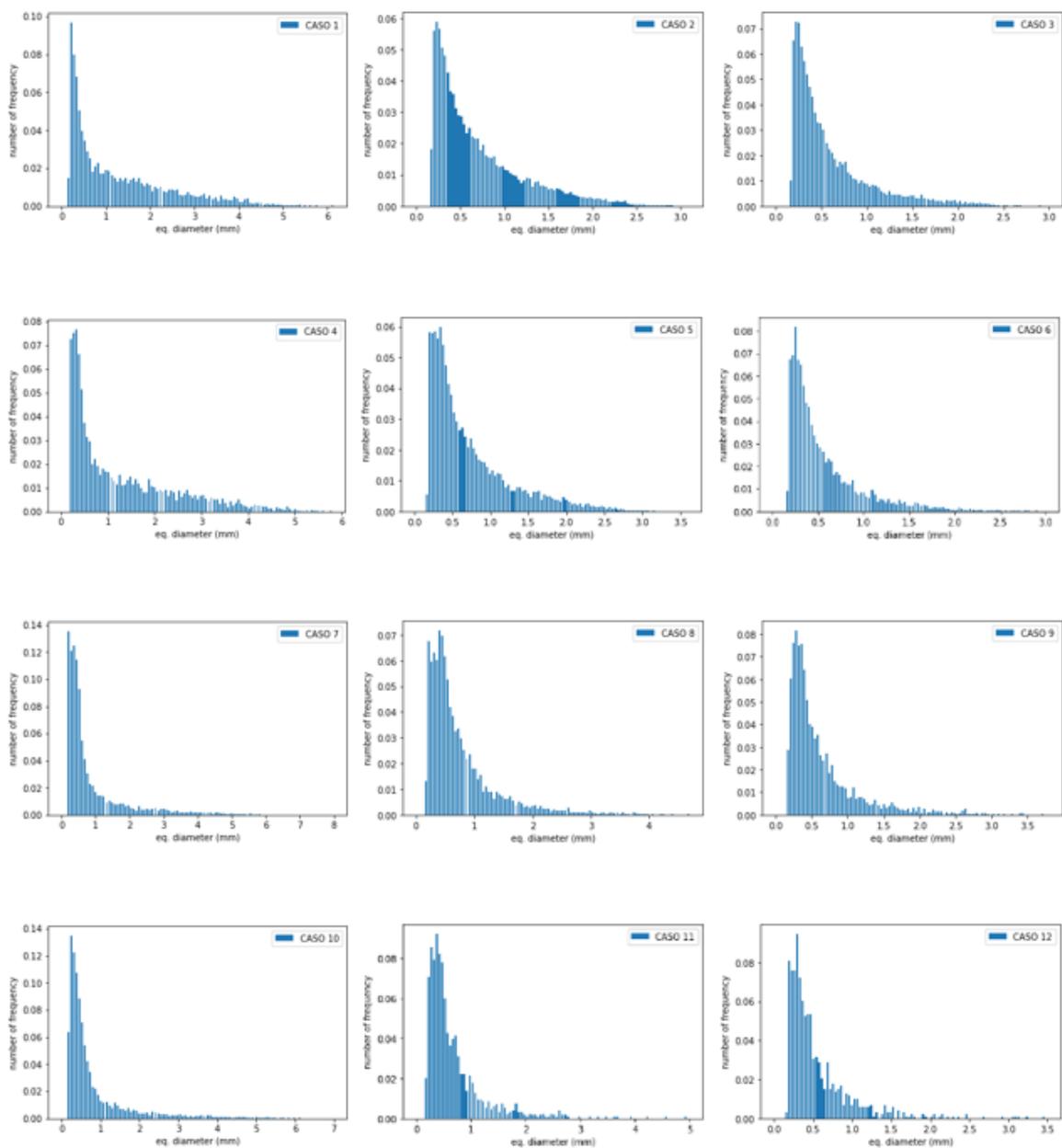
Dal punto di vista macroscopico però, la diminuzione delle dimensioni delle bolle in sistemi non coalescenti, ha mostrato come effetto diretto l'aumento del grado di miscelazione dell'intero volume di reattore. Infatti, si è riscontrato il passaggio dal regime di Loading (per sistemi coalescenti) a quello di Complete Recirculation.

È stata messa a punto una procedura per la misura dei diametri delle bolle, attraverso strumenti d'analisi ottica non intrusivi. Queste prove sono state condotte, per sistemi coalescenti, in due regioni distinte del reattore. Il confronto con le correlazioni precedentemente pubblicate ha mostrato come i nostri risultati rientrino in un intervallo di deviazione compreso tra -25% e -50% per una sola delle due regioni analizzate; questa differenza può essere attribuibile soprattutto alle diverse tecniche di analisi adoperate. Per concludere sono state misurate dimensioni delle bolle in maniera analoga per soluzioni a concentrazione crescente di NaCl, per due diverse condizioni. Si è evidenziato come, per la condizione a portata di gas più bassa, sia stato possibile avvicinarsi alla concentrazione critica di coalescenza.

In conclusione, le tecniche sperimentali adottate hanno consentito una caratterizzazione completa della fluidodinamica del reattore continuo agitato

meccanicamente oggetto dello studio e un pieno raggiungimento degli obiettivi preposti.

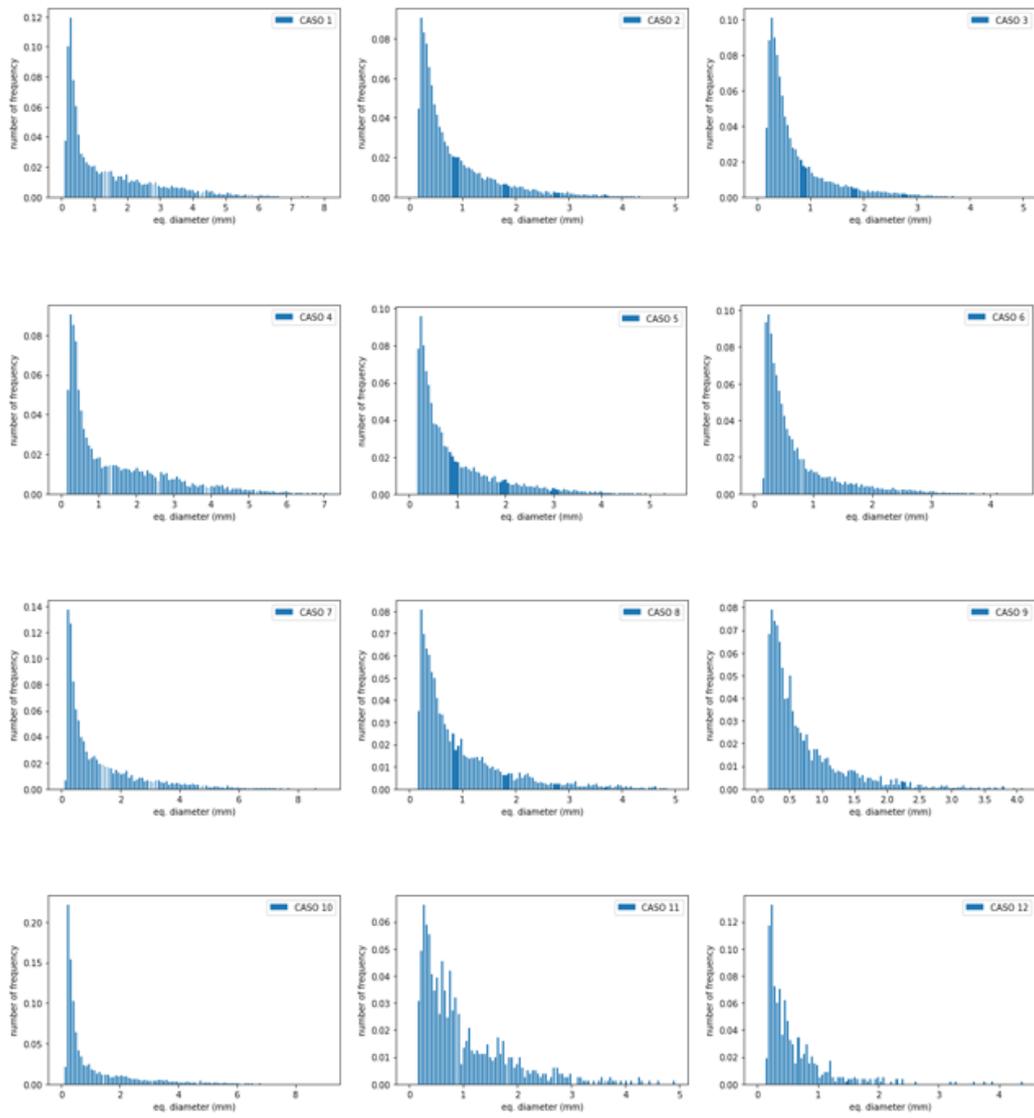
## APPENDICE



*Figura A1: Riepilogo delle distribuzioni dei diametri equivalenti rilevati per i dodici casi studio nella regione dell'impeller.*

	Window size (pix)	Buonding box scale (%)	Particle eccentricity	min – Max Particle size area (pix)
CASO 1	181	125	Any	5 - 15000
CASO 2	73	130	0,5	5 - 5000
CASO 3	55	140	0,5	5 - 4000
CASO 4	181	135	Any	5 - 15000
CASO 5	73	150	0,5	5 - 5000
CASO 6	55	140	0,5	5 - 4000
CASO 7	181	150	Any	5 - 30000
CASO 8	73	155	0,5	5 - 10000
CASO 9	55	135	0,5	5 - 8000
CASO 10	181	140	Any	5 - 25000
CASO 11	73	140	0,5	5 - 15000
CASO 12	55	150	0,5	5 - 12000

*Tabella A1: Riepilogo delle ricette utilizzate col metodo di analisi Adaptive Shadow Tracking per i dodici casi studio nella regione dell'impeller.*



*Figura A2: Riepilogo delle distribuzioni dei diametri equivalenti rilevati per i dodici casi studio nel bulk.*

	Window size (pix)	Buonding box scale (%)	Particle eccentricity	min – Max Particle size area (pix)
CASO 1	181	130	Any	5 - 30000
CASO 2	99	135	0,5	5 - 15000
CASO 3	73	135	0,5	5 - 8000
CASO 4	243	150	Any	5 - 30000
CASO 5	133	140	0,5	5 - 15000
CASO 6	55	135	0,5	5 - 8000
CASO 7	243	130	Any	5 - 35000
CASO 8	73	125	0,5	5 - 15000
CASO 9	55	150	Any	5 - 10000
CASO 10	243	135	Any	5 - 40000
CASO 11	133	135	Any	5 - 20000
CASO 12	55	150	Any	5 - 15000

*Tabella A2: Riepilogo delle ricette utilizzate col metodo di analisi Adaptive Shadow Tracking per i dodici casi studio nel bulk.*

## BIBLIOGRAFIA

1. Doran, P. M. *Bioprocess engineering principles*. (Academic Press, 1995).
2. Heijnen, J. J., Van', K., Riet, T., Wolthuis, A. J. & Gist, B. N. V. *Influence of very small bubbles on the dynamic  $kLa$  measurement in viscous gas-liquid systems*. *Biotechnology and Bioengineering*, 22(9), 1945-1956. (1980).
3. Chaudhari, R. V & Hofmann, H. Coalescence of gas bubbles in liquids. *Reviews in Chemical Engineering*, 10(2), 131–190 (1994).
4. Vrij, A. Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films. *Discuss Faraday Soc* 42, 23–33 (1966).
5. Ghosh, P. Coalescence of bubbles in liquid. *Bubble Science, Engineering and Technology* vol. 1 75–87 Preprint at (2009).
6. Jeffreys, G. V. & Davies, G. A. Coalescence of liquid droplets and liquid dispersion. In *Recent Advances in Liquid–Liquid Extraction* (pp. 495-584). Pergamon. (1971).
7. Elton, G. A. H. & Picknett, R. G. The coalescence of aqueous droplets with an oil/water interface. In *Second International Congress of Surface Activity* (pp. 288-294). London: Butterworths. (1957).
8. Sagert, N. H. & Quinn, M. J. The coalescence of gas bubbles in dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, 33(8), 1087-1095. (1978).
9. Marrucci, G. & Nicodemo, L. Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Chemical Engineering Science*, 22(9), 1257-1265. (1967).
10. Suryanarayana, G. & Ghosh, P. Adsorption and coalescence in mixed-surfactant systems: Air-water interface. *Ind Eng Chem Res* 49, 1711–1724 (2010).
11. Marrucci, G., Nicodemo, L. & Acierno, D. In: *Co-current Gas-Liquid Flow*, Rhodes, E. and Scott, D.S., (eds.), p. 95-108, Plenum Press, N.Y., 1969. (1969).

12. Marrucci, G. *A theory of coalescence. Chemical Engineering Science* vol. 24 (1969).
13. Nicodemo, L., Marrucci, G. & Acierno, D. *Quad Ing. Chim. Itd.*, 8, 1 (1972). (1972).
14. Sagert, N. H. & Quinn, M. J. *The coalescence of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> bubbles in water. The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 54(5), 392-398. *Chemical Engineering* vol. 54 (1976).
15. Sagert, N. H. & Quinn, M. J. *Surface viscosities at high pressure gas-liquid interfaces. Journal of Colloid and Interface Science*, 65(3), 415-422. (1978).
16. Andrew, S. P. S. Frothing in two-component liquid mixtures. In *Proceedings of the International Symposium on Distillation* (pp. 73-78). (1960).
17. Slattery, J. C. *Interfacial Transport Phenomena; Springer-Verlag New York, 1990; pp 385-421.* (1990).
18. Ghosh, P. & Juvekar, V. A. Analysis of the drop rest phenomenon. *Chemical Engineering Research and Design* **80**, 715–728 (2002).
19. Lessard, R. R. & Zieminski, S. A. *Bubble coalescence and gas transfer in aqueous electrolytic solutions. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 10(2), 260-269. vol. 10 (1971).
20. Craig, V. S. J., Ninham, B. W. & Pashley, R. M. *The Effect of Electrolytes on Bubble Coalescence in Water. The Journal of Physical Chemistry*, 97(39), 10192-10197. *J. Phys. Chem* vol. 97 (1993).
21. Zahradnıh, J., Fialovah, M. & Linek, V. *The effect of surface-active additives on bubble coalescence in aqueous media. Chemical Engineering Science*, 54(21), 4757-4766. *Chemical Engineering Science* vol. 54 (1999).
22. Quinn, J. J., Sovechles, J. M., Finch, J. A. & Waters, K. E. Critical coalescence concentration of inorganic salt solutions. *Miner Eng* **58**, 1–6 (2014).
23. Henry, C. L., Dalton, C. N., Scruton, L. & Craig, V. S. J. Ion-specific coalescence of bubbles in mixed electrolyte solutions. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 1015–1023 (2007).

24. Marčelja, S. Short-range forces in surface and bubble interaction. in *Current Opinion in Colloid and Interface Science* vol. 9 165–167 (2004).
25. Jungwirth, P. & Tobias, D. J. Specific ion effects at the air/water interface. *Chemical Reviews* vol. 106 1259–1281 Preprint at (2006).
26. Jia, C. *et al.* The effect of inorganic salt on multiphase flow characteristics in a microbubble column: A focus on the ionic strength. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **17**, (2022).
27. Solsvik, J., Tangen, S. & Jakobsen, H. A. On the constitutive equations for fluid particle breakage. *Reviews in Chemical Engineering* **29**, 241–356 (2013).
28. Liao, Y. & Lucas, D. A literature review of theoretical models for drop and bubble breakup in turbulent dispersions. *Chemical Engineering Science* vol. 64 3389–3406 Preprint at (2009).
29. Liao, Y., Lucas, D., Krepper, E. & Schmidtke, M. Development of a generalized coalescence and breakup closure for the inhomogeneous MUSIG model. *Nuclear Engineering and Design* **241**, 1024–1033 (2011).
30. Tsouris, C. & Tavlarides, L. L. Breakage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions. *AIChE Journal*, 40(3), 395-406 (1994).
31. Alves, S. S., Maia, C. I., Vasconcelos, J. M. T. & Serralheiro, A. J. *Bubble size in aerated stirred tanks*. *Chemical Engineering Journal* vol. 89 (2002).
32. Barigou, M. Bubble size, gas hold-up and interfacial area distributions in mechanically agitated gas-liquid reactors. 1987. (University of Bath (United Kingdom)).
33. Barigou, M. & Greaves, M. *Bubble-size distribution in a mechanically agitated gas-liquid contactor*. *Chemical Engineering Science* vol. 47 (1992).
34. Warmoeskerken, M. M. C. G. & Smith, J. M. *Description of the power curves of turbine stirred gas dispersions*. In *Proc Fourth Europ Conf on Mixing*. (1982).
35. Warmoeskerken, M. M. C. G. *Gas-liquid dispersing characteristics of turbine agitators*. (1986).

36. Riet, K. van 't. *Turbine agitator hydrodynamics and dispersion performance*. (1975).
37. Nienow, A. W., Allsford, K. V. & Kuboi, R. *Using a Derotational Prism for Studying Gas Dispersion Process, paper to 9th Engineering Foundation Conference on Mixing, Henniker, New Hampshire, USA (unpublished)*. (1983).
38. Warmoeskerken, M. M. C. G. & Smith, J. M. Flow regime maps for Rushton turbines. Paper W, 624. (1986).
39. Paul, E. L., Atiemo-Obeng, V. A. & Kresta, S. M. *Handbook of industrial mixing science and practice*. (Wiley-Interscience, 2003).
40. Bruijn, W., van't Riet, K. & Smith, J. M. Power consumption with aerated Rushton turbines. *Trans. Inst. Chem. Engrs*, 52, 88-104. (1974).
41. De Figueiredo, M. M. L. *The physical and mass transfer properties of gas dispersions in mixing vessels (Doctoral dissertation, University of Edinburgh)*. (1978).
42. Kamiwano, M., Kaminoyama, M., Nishi, K. & Shirota, D. A method for measuring bubble diameter distribution in gas-liquid agitated vessel under high gas hold-up using real-time high-speed image processing system. *Journal of chemical engineering of Japan* **31**, 366–373 (1998).
43. Dantec Dynamics S.A.S. *DynamicStudio Manual*. (2021).
44. Bujalski, W., Nienow, A. W., Chatwin, S. & Cooke, M. The dependency on scale of power numbers of Rushton disc turbines. *Chem Eng Sci* **42**, 317–326 (1987).
45. Rutherford, K., Mahmoudi, S. M. S., Lee, K. C. & Yianneskis, M. The influence of rushton impeller blade and disk thickness on the mixing characteristics of stirred vessels. *Chemical Engineering Research & Design* **74**, 369–378 (1996).
46. Buragohain, M. & Mahanta, C. A novel approach for ANFIS modelling based on full factorial design. *Applied Soft Computing Journal* **8**, 609–625 (2008).

47. Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M. & Aracil, J. *Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. Industrial Crops and Products* vol. 8 (1998).