

Piotr DOMAGALSKI¹, Szymon ŁUCZYŃSKI¹, Kamil KAMIŃSKI²

e-mail: piotr.domagalski@p.lodz.pl

¹ Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka² Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

Przepływowa mikroreometria w węźle mikrokanalów

Wstęp

Zjawiska transportu pędu, ze względu na swój powolny charakter i wszechobecność w układach fizycznych i technologicznych bardzo często hamują cały proces wymiany masy, będąc kluczowym składnikiem w kształtowaniu sprawności i kosztów całych procesów i reakcji. Ich dogłębna analiza i modelowanie są stawiane jako wyzwanie dla nauki i inżynierii XXI. wieku [Bird, 2004].

Głównym problemem napotykanym przy próbie ich ilościowego opisu jest fakt, iż korelacje i modele teoretyczne są obciążone dużym błędem i niepewnością [Green i Perry, 2007], a dane literaturowe są często niedostępne. Pozostawia to badana eksperymentalnie jako jedyną drogę do określenia parametrów transportowych niezbędnych do opisu procesu transportu.

Praktycznym wyzwaniem i ograniczeniem pomiarów parametrów transportowych w konwencjonalnej skali są przede wszystkim stosunkowo duże wymagane objętości próbek, co ma niebagatelne znaczenie przy badaniu nowych materiałów i rozpuszczalników (np. cieczy jonowych) czy mediów biologicznych.

Z tego względu, dużym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszą się techniki pomiarowe w skali mikro, umożliwiające pomiary próbek płynów o bardzo małych objętościach (rzędu mikrolitrów).

W niniejszej pracy zaprezentowano oparty na H-kształtnym mikrokanale [Häusler i in., 2012] układ pomiarowy, umożliwiający pomiary parametrów reologicznych cieczy oparte na obserwacji zjawisk hydrodynamicznych powstających podczas łączenia się strumieni badanego medium i referencyjnego medium o znanej lepkości w kanale odpływowym. Walidację eksperymentalną omawianej metody przeprowadzono mierząc lepkość używanej w procesie ekstrakcji cieczy jonowej, 1-(2-Hydroxyetyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (io-li-tec, LOT G00112.3.1) [Kamiński i in., 2014].

Badana ciecz jest dobrym przykładem problemów opisanych we wstępie – literatura przedmiotu [Pereiro i in., 2007; Beigi i in., 2013.] podaje jej lepkość zmierzoną eksperymentalnie z rozbieżnością przekraczającą 100%.

Badania doświadczalne

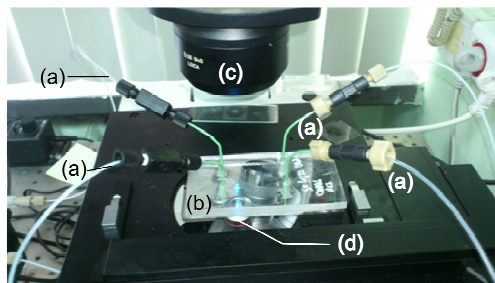
Stanowisko

Zastosowany układ mikrokanalów został wykonany techniką frezowania w pleksiglasie (PMMA). W tym celu posłużono się ploterem CNC MFG4025P (ErgWind, Gdańsk) wyposażonym we wrzeciono 2,2 kW i jednopiórowy frez palcowy o średnicy 0,2 mm (Seco Tools, Polska). Uzyskany w ten sposób mikrokanal o prostokątnym przekroju charakteryzował się chropowatością ścian poniżej 2 μm i przekrojem poprzecznym 100x200 μm (głębokość x szerokość). Wyfrezowany układ był zamykany termicznie (105°C, 0,2 bar) za pomocą wstępnie nawierconej płytki z tego samego materiału.

Podstawowym elementem stanowiska badawczego zobrazowanego na rys. 1, był epifluorescencyjny, odwrócony mikroskop Leica DMI3000B wyposażony we fluoratowy obiektyw 20x/0,4 (HC PL FLUOTAR L) i diodowe źródło światła (Thorlabs Mounted High Power LED, 470 nm). Obraz był rejestrowany za pomocą kamery Lumenera Infinity 1 (1.3 MPix, 1/2" CMOS).

Materiały

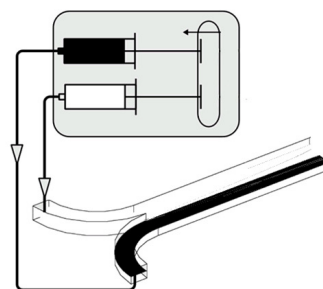
Jako mediów użyto wody, oraz wodnych roztworów gliceryny znaczonej fluoresceiną (J.T. Baker, LOT 1514501833).



Rys. 1. Stanowisko laboratoryjne wraz z opisującym wiskozymetrem: (a) przyłącza hydrauliczne, (b) układ mikrokanalów PMMA, (c) oświetlenie – kondensator, (d) obiektyw mikroskopu.

Metodyka

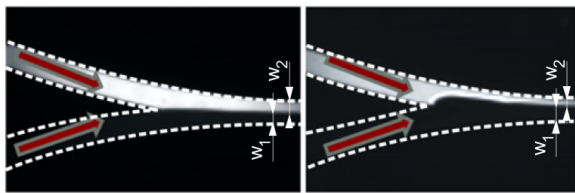
Cechą charakterystyczną przepływów lepkich w geometriach o wymiarach charakterystycznych rzędu mikrometrów jest ich głęboko laminarny charakter. W rezultacie, w badanym układzie, przy przepływach charakteryzowanych przez liczbę Reynoldsa dla wody w granicach $Re = 10\text{--}40$, w bezpośredniej odległości za połączeniem kanałów, jak na rys. 2, profil prędkości jest uformowany i laminarny. W przypadku gdy do węzła dopływają dwie ciecze o tych samych lepkościach, z tymi samymi prędkościami, za połączeniem poruszają się one współbieżnie tworząc dokładnie w osi kanału odpływowego płaszczyznę kontaktu. Zjawisko to może być wykorzystane do badań dyfuzji [Häusler i in., 2012], wizualizacji przepływów, jak również do pomiarów innych parametrów, w tym lepkości bądź napięcia powierzchniowego [Gulliot i in., 2006].



Rys. 2. Idea tworzenia płaszczyzny kontaktu pomiędzy strumieniami; Schematycznie przedstawiona pompa strzykawkowa i mikrokanal (bez zachowania skali).

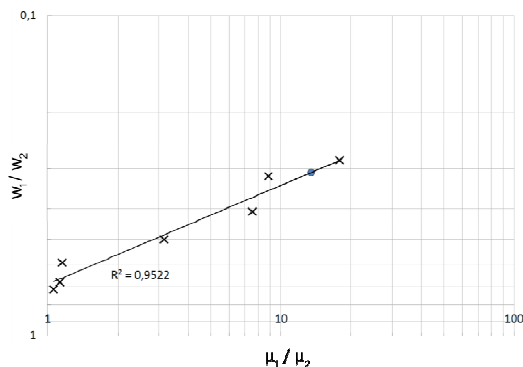
W przypadku gdy do węzła dopływają strumienie cieczy o różnej lepkości/gęstości omawiana granica uformuje się poza płaszczyznę symetrii kanału odpływowego, w miejscu zależnym od stosunku lepkości cieczy, a obserwacja mikroskopowa i późniejsza analiza obrazu pozwala odnieść stosunek lepkości obydwu strumieni do miejsca uformowania się ich granicy, czyli do stosunku pola przekroju każdego z nich, co obrazują uwidocznione na rys. 3 zdjęcia mikroskopowe.

W związku z faktem, iż prowadzony pomiar jest porównawczy, niezbędne jest przeprowadzenie kalibracji poprzez odniesienie stosunek szerokości kanału zajmowanego przez badaną ciecz (w_1/w_2 – na rys. 3) do stosunku lepkości (μ_1/μ_2). W tym celu posłużono się wodą i wodnymi roztworami gliceryny znaczonej fluoresceiną. Ich lepkości oznaczono za pomocą reometru rotacyjnego Rheotec RC-20 w układzie współosiowych cylindrów.



Rys.3. Zdjęcia badanych przepływów (widok z góry, zaznaczone ściany kanałów i kierunki przepływu); Stosunki lepkości kontaktowanych cieczy μ_1/μ_2 , od prawej: 1/1; 1/8,2.

Sporządzoną krzywą kalibracyjną z naniesionymi pomiarami badanej cieczy jonowej pokazano na rys. 4.



Rys. 4. Krzywa kalibracyjna wraz z wynikami pomiarów lepkości jonowej.

Wyniki i ich walidacja

Sporządzona krzywa kalibracyjna (Rys. 4) pozwala na przeprowadzenie właściwych badań i pomiar lepkości nieznaną cieczy, którą w badanym przypadku była ciecz jonowa 1-(2-Hydroxyetyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (io-li-tec, LOT G00112.3.1 o czystości > 98%). Zmierzona lepkość wynosiła 13,34 mPas. W zakresie prędkości przepływu 0,012÷0,6 ml/min, co odpowiadało zakresowi liczb *Reynoldsa* 1,5÷75 dla wody i 0,12÷6,25 dla badanej cieczy jonowej nie zaobserwowano różnic w mierzonej lepkości, co wskazuje na jej newtonowski charakter.

Z uwagi na niekonwencjonalną technikę przeprowadzony pomiar wymagał walidacji. Jednak ze względu na fakt, iż objętość materiału dostępna do badania była niewielka (ok. 2 ml), najbardziej naturalna droga przez walidację za pomocą klasycznych technik jak reometria rotacyjna, czy posłużenie się wiskozymetrem *Höpplera* nie były możliwe.

Z tego powodu zdecydowano się na niezależny pomiar techniką pasywnej mikroreologii optycznej [Domagalski i in., 2014].

Metoda ta polega na obserwacji stochastycznego ruchu wprowadzonych do płynu cząstek pobudzanych energią termiczną płynu. Poprzez rejestrację ruchów znaczników i analizę dynamiki zmian ich położenia pozwala ona obliczyć współczynnik oporu ośrodka będący funkcją lepkości. Dynamika zmian pozycji opisywana jest funkcją średniokwadratowego przesunięcia

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle [r(t+\tau) - r(t)]^2 \rangle \quad (1)$$

$$r^2(t) = 4Dt \quad (2)$$

gdzie:

r – promień położenia cząstki na rejestrowanej płaszczyźnie zależny od czasu, [m]

τ – odstęp czasowy między kolejnymi pomiarami, [s]

bezpośrednio związaną ze współczynnikiem autodyfuzji, który dla odpowiednich warunków i sferycznych znaczników o znanych rozmiarach, pozwala zastosować równanie *Stokesa-Einsteina*, umożliwiając wyznaczenie lepkości

$$D = \frac{k_B T}{3\pi d \mu} \quad (3)$$

gdzie:

D – współczynnik dyfuzji, [m²/s]

d – średnica znacznika, [m]

k_B – stała *Boltzmana*, [J/K]

T – temperatura [K],

μ – lepkość [Pas],

Łatwo można wyznaczyć lepkość płynu newtonowskiego z zależności (3) znając wcześniej wyznaczony współczynnik dyfuzji.

Korzystając z tego samego stanowiska doświadczalnego co w przypadku pomiaru przepływowego i stosując polistyrenowe, fluorescencyjne mikrosfery jako znaczniki (carboxylate/amine-modified latex bead, fluorescent yellow-green i fluorescent orange; firmy *Sigma Aldrich*, Polska) o rozmiarach 0,5 μm w stężeniach rzędu 10^{-3} (v/v) oraz skrypt *PolyParticleTracker* do analizy obrazu [Rogers i in., 2007] określono lepkość badanej cieczy jonowej jako $\mu = 12$ mPas, co potwierdziło wyniki uzyskane techniką przepływową.

Podsumowanie i wnioski

Zaprezentowana metoda zdaje się stanowić alternatywę dla klasycznych pomiarów wiskozymetrycznych w przypadku ograniczonej objętości próbki.

Zgodność pomiarów przeprowadzonych za pomocą opisywanej, przepływowej metody z wynikami pasywnej reologii optycznej (rozbieżności rzędu kilkunastu procent) pozwala wnioskować o słuszności przyjętych założeń i skuteczności metody.

Do zalet opisywanej metody, poza minimalizacją objętości próbki, należy możliwość jej aplikacji w trybie *on-line*, co może mieć zastosowanie np. w kontroli procesów (np. ekstrakcji).

Dalsze badania będą ukierunkowane na wyjaśnienie możliwych hydrodynamicznych efektów zakłócających pomiar i określenie zakresu stosowalności proponowanej metody.

LITERATURA

- Bird R.B., (2004). Five decades of transport phenomena. *AIChE J.*, (50)2, 273-287. DOI: 10.1002/aic.10026
- Beigi A.A.M., Abdouss M., Yousefi M., Pourmortazavi S.M., Vahid A., (2013). Investigation on physical and electrochemical properties of three imidazolium based ionic liquids (1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate) *J. Molecular Liquids*, 177, 361-368. DOI: 10.1016/j.molliq.2012.10.025
- Domagalski, P., Dziubiński, M., (2014). *Praktyczne aspekty pasywnej mikroreologii optycznej*. Inż. Ap. Chem., 53(1), 15-16
- Green D.W., Perry R.H. (Eds), (2007). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed
- Guillot P., Panizza P., Salmon J.B., Joanicot M., Colin A., Bruneau C.H., Colin T., (2006). Viscosimeter on a microfluidic chip. *Langmuir*, 22(14), 6438-6445. DOI: 10.1021/la060131z
- Häusler E., Domagalski P., Ottens M., Bardow A., (2012). Microfluidic diffusion measurements: The optimal H-cell. *Chem. Eng. Sci.*, 72, 45-50. DOI: 10.1016/j.ces.2012.01.015
- Kamiński K., Krawczyk M., Augustyniak J., Weatherley L.R., Petera J., (2014). Electrically induced liquid-liquid extraction from organic mixtures with the use of ionic liquids. *Chem. Eng. J.*, 235, 109-123. DOI: 10.1016/j.ccej.2013.09.019
- Pereiro A.B., Verdía P., Tojo E., Rodríguez A., (2007). Physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate as a function of temperature *J. Chem. Eng. Data*, 52(2), 377-380. DOI: 10.1021/je060313v
- Rogers S.S., Waigh T.A., Zhao X., Lu J.R., (2007). Precise particle tracking against a complicated background: polynomial fitting with Gaussian weight. *Physical Biology*, 4(3), 220. DOI: 10.1088/1478-3975/4/3/008

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/D/ST/8/02389.