

Antoni ROŻEŃ

e-mail: arozen@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Mikromieszanie w układzie dwufazowym w warunkach przepływu laminarnego

Wstęp

Procesy mieszania cieczy o dużej lepkości prowadzi się w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w produkcji tworzyw sztucznych, wyrobów gumowych, w produkcji i przetwórstwie produktów spożywczych. Duża lepkość mieszanych materiałów wymusza prowadzenie operacji mieszania w warunkach przepływu laminarnego, ze względu na: konieczność oszczędzania energii, ograniczoną odporność na obciążenia mechanizmów napędowych mieszadeł i samych elementów mieszających, czy też ochronę mieszanego materiału przed degradacją mechaniczną lub termiczną.

Brak burzliwości przepływu, intensyfikującej procesy transportu masy, utrudnia i wydłuża mieszanie w przepływie uwarstwowionym zarówno w makroskali jak i w mikroskali, gdzie zachodzą procesy mieszania na poziomie molekularnym tzw. mikromieszanie. Różnice lepkości i gęstości mieszanych cieczy, ich ograniczona rozpuszczalność dodatkowo komplikują procesy mieszania. Czynniki te mogą i bardzo często spowalniają proces redukcji lokalnych skal segregacji, co z kolei uniemożliwia efektywną dyfuzję molekularną i zmniejszenie lokalnych fluktuacji stężenia składników mieszaniny. Wydłużenie czasu mieszania to nie jedyna konsekwencja prowadzenia mieszania w przepływie laminarnym. Wolne mieszanie reagentów może zwiększyć szanse zajścia wolnych, ubocznych reakcji chemicznych kosztem szybkiej, głównej reakcji chemicznej. Prowadzi to w konsekwencji do zmiany składu i własności produktu, obniża wydajność procesu i zmusza do zastosowania kosztowych operacji separacji pożądanego produktu.

Celem tej pracy jest wyznaczenie wpływu napięcia międzyfazowego, występującego na powierzchni kontaktu dwóch mieszanych płynów, na przebieg mikromieszania w przepływie laminarnym.

Model mikromieszania i wyniki obliczeń, przedstawione w pracy, mogą być pomocne w projektowaniu i optymalizacji procesów przemysłowych, w których sukces zależy od szybkości mieszania na poziomie molekularnym np.: procesy polimeryzacji i kopolimeryzacji, procesy szczypania polimerów różnymi grupami funkcyjnymi.

Model mikromieszania

Mikromieszanie w przepływie laminarnym zachodzi wskutek deformacji elementów płynu i dyfuzji molekularnej [1]. Deformacja tworzy nową powierzchnię kontaktu płynów i zmniejsza lokalną skalę segregacji, co przyspiesza dyfuzję molekularną. W układach dwufazowych siły napięcia międzyfazowego wywołują destabilizację i rozpad zdeformowanych włókien lub kropeł fazy rozproszonej na mniejsze krople. Kiedy napięcie międzyfazowe uniemożliwia dalszą deformację kropeł, mieszanie zachodzi poprzez dyfuzję molekularną lub wskutek erozji, czyli odrywania się od kropeł fazy rozproszonej kropeł o mniejszych rozmiarach [1].

Do opisu mikromieszania zastosowano przestrzenny model mikromieszania wykorzystujący ujęcie *Lagrange'a* [1]. Model ten opiera się na następujących założeniach: mieszane płyny są newtonowskie i nieściśliwe, efekty bezwładnościowe są pomijalne, deformowane krople fazy rozproszonej przyjmują kształt elipsoidalny, a mikromieszanie biegnie w obszarach na tyle małych, że lokalny rozkład prędkości płynu w fazie ciągłej ma charakter liniowy, współczynniki dyfuzji molekularnej składników mieszaniny są stałe.

Lokalny bilans materiałowy inertywnego składnika mieszaniny o dyfuzyjności D dany jest równaniem różniczkowym

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 v_j \frac{\partial c}{\partial x_j} = D \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2}, \quad (1)$$

Rozwiązując równanie (1) z warunkiem początkowym

$$c(\vec{x}, 0) = \begin{cases} c_0 & \vec{x} \in V \\ 0 & \vec{x} \notin V \end{cases}, \quad (2)$$

gdzie V to obszar zajęty przez kroplę fazy rozproszonej oraz z warunkiem brzegowym

$$c(\vec{x} \rightarrow \infty, t) = 0, \quad (3)$$

można określić wpływ: lokalnego pola prędkości, początkowego kształtu kropli oraz dyfuzyjności substancji znacznikowej na rozkład stężenia c i w efekcie na przebieg mikromieszania.

Prędkość płynu 1 w otoczeniu kropli \vec{v}^1 oraz płynu 2 wewnątrz kropli \vec{v}^2 zależy od: typu lokalnego, nie zaburzonego przez kroplę, przepływu \vec{v}^∞ , szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, kształtu kropli, lepkości płynów μ_1 i μ_2 oraz napięcia międzyfazowego σ . Zaburzenie lokalnego pola przepływu przez kroplę, a w efekcie szybkość deformacji kropli, wyznacza się rozwiązując układ równań ciągłości i ruchu:

$$\nabla \cdot \vec{v}^k = 0, \quad \nabla \cdot \vec{\tau}^k = 0, \quad k = 1, 2, \quad (4)$$

z warunkami brzegowymi na powierzchni międzyfazowej A

$$\vec{v}^1 = \vec{v}^2, \quad (\vec{\tau}^2 - \vec{\tau}^1) \cdot \hat{n} = \nabla \cdot \hat{n} \sigma \hat{n}, \quad \vec{x} \in A, \quad (5)$$

gdzie \hat{n} to wektor jednostkowy prostopadły do A , oraz warunkiem brzegowym w dużej odległości od kropli

$$\vec{v}^1(\vec{x} \rightarrow \infty, t) = \vec{v}^\infty(\vec{x}, t) \quad (6)$$

Związek tensora naprężenia z ciśnieniem p^k i prędkością płynu \vec{v}^k dla płynu newtonowskiego dany jest zależnością

$$\tau_{ij}^k = -p^k \delta_{ij} + 2\mu_k \left(\frac{\partial v_i^k}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j^k}{\partial x_i} \right) \quad (7)$$

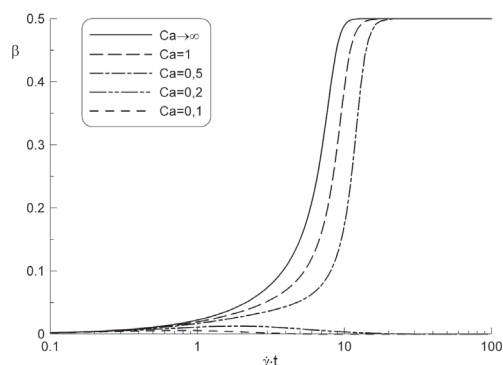
W pracy wykorzystano przybliżone rozwiązanie układu równań (4-7) opracowane przez *Yu* i *Bousmina* [2], które bazuje na dokładnej metodzie całkowitej *Rallisona* i *Acrivosa* [3]. W modelu *Yu* i *Bousmina* przyjmuje się założenie o elipsoidalnym kształcie deformowanej kropli, co bardzo upraszcza obliczenia numeryczne, ale w przypadku niezerowego napięcia międzyfazowego wymaga dodatkowej korekty uzyskanego rozwiązania tak, aby spełnione było równanie ciągłości [2].

Przyrost powierzchni kontaktu płynów

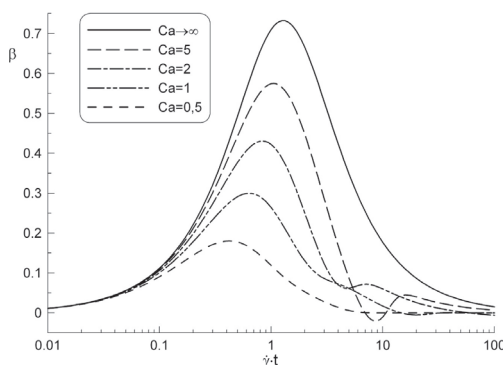
Jeżeli miesza się niewielką objętość stężonego roztworu jednej substancji (barwnik, wypełniacz lub inicjator, katalizator reakcji polimeryzacji) z dużą objętością roztworu monomeru lub ciekłego polimeru znajdującą się w reaktorze, to szybkie uzyskanie wymieszania na poziomie molekularnym jest ściśle związane z rozwinięciem powierzchni kontaktu mieszanych cieczy i zmniejszeniem grubości warstewek tych cieczy. Oba te procesy przyspieszają dyfuzję molekularną i redukcję fluktuacji stężeń składników mieszaniny.

We wcześniejszych pracach poświęconych mikromieszaniu w układach jednofazowych przedstawiono wpływ: stosunku lepkości mieszanych płynów, kształtu deformowanych elementów płynu i typu przepływu na szybkość wzrostu powierzchni kontaktu [1, 4]. Teraz uwzględniono także wpływ napięcia międzyfazowego.

Na rys. 1 i 2 przedstawiono wyniki obliczeń dynamiki zmian pola powierzchni kontaktu A . Na osiach odciętych obu wykresów odłożono bezwymiarowy czas mieszania $\dot{\gamma}t$, a na osiach rzędnych znormalizowaną szybkość deformacji [1]



Rys. 1. Szybkość wzrostu powierzchni kontaktu – kropla deformowana w przepływie stagnacyjnym, osiowosymetrycznym ($\mu_2/\mu_1 = 10$, $Ca_{kr} \cong 0,2$)



Rys. 2. Szybkość wzrostu powierzchni kontaktu – kropla deformowana w przepływie ścinającym ($\mu_2/\mu_1 = 0,1$, $Ca_{kr} \cong 0,7$)

$$\beta = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} \sqrt{\frac{3}{\dot{\gamma}}}, \quad (8)$$

Obliczenia wykonano zakładając, że początkowo sferyczna kropla płynu ma promień R , a stosunek sił lepkich do sił napięcia międzyfazowego określa liczba kapilarna

$$Ca = \frac{\mu_1 \dot{\gamma} R}{\sigma}, \quad (9)$$

W przepływie stagnacyjnym i osiowosymetrycznym kropla płynu jest rozciągana w jednym kierunku do momentu rozpadu. Analiza rys. 1 wskazuje, że na początku, gdy odkształcenie kropli jest niewielkie dynamika mieszania jest mała. Później, gdy deformacja kropli wzrasta, szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu gwałtownie rośnie, a potem ustala się. Im mniejsza jest liczba kapilarna Ca , tym więcej czasu mija do momentu osiągnięcia maksymalnej dynamiki mieszania. Po osiągnięciu przez liczbę kapilarną wartości krytycznej Ca_{kr} , zależnej od stosunku lepkości, szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu najpierw nieznacznie rośnie, a później maleje do zera, co wynika z zahamowania deformacji kropli przez siły napięcia międzyfazowego.

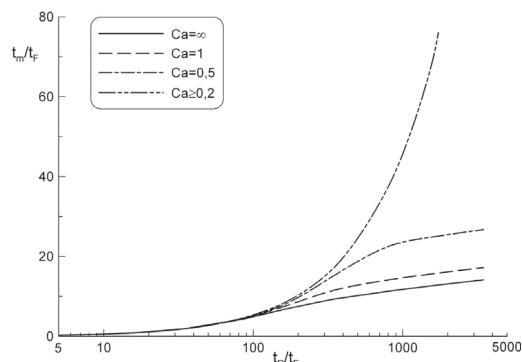
W płaskim przepływie ścinającym rozciąganiu kropli towarzyszy jej obrót, który stopniowo ustawia rozciągniętą kroplę wzdłuż kierunku przepływu. W efekcie szybkość wzrostu powierzchni kontaktu po osiągnięciu maksimum maleje (Rys. 2). Dla długich czasów mieszania szybkość ta jest odwrotnie proporcjonalna do czasu. Jeżeli liczba kapilarna spadnie poniżej wartości krytycznej, zależnej od stosunku lepkości, to deformacja i wzrost powierzchni kropli bardzo szybko ulega zahamowaniu.

Czas mikromieszania

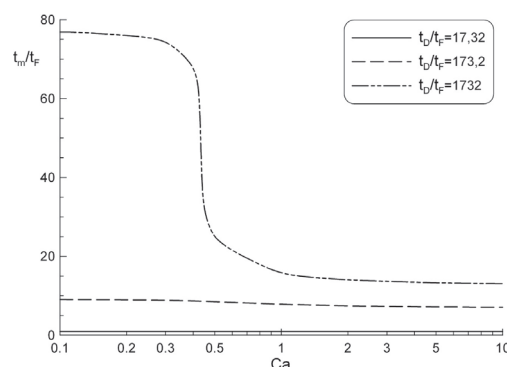
Identyfikację wpływu napięcia międzyfazowego na cały proces mikromieszania przeprowadzono w oparciu o wyniki obliczeń czasu mikromieszania t_m , który zdefiniowano jako czas potrzebny na obniżenie maksymalnego stężenia inertnego znacznika w deformowanej kropli do połowy. W zależności od potrzeb można zmodyfikować tę definicję tak, aby lepiej odzwierciedlała przyjęte dla danego procesu kryterium wymieszania.

Wyniki obliczeń czasu mikromieszania t_m przedstawiono na rys. 3 i 4, odnosząc ten czas do charakterystycznych skal czasowych procesów deformacji i dyfuzji molekularnej:

$$t_F = \frac{1}{\dot{\gamma}}, \quad t_D = \frac{(2R)^2}{D}, \quad (10)$$



Rys. 3. Wpływ czasu deformacji i dyfuzji na czas mikromieszania – kropla deformowana w przepływie stagnacyjnym, osiowosymetrycznym ($\mu_2/\mu_1 = 10$)



Rys. 4. Wpływ liczby kapilarnej na czas mikromieszania – kropla deformowana w przepływie stagnacyjnym, osiowosymetrycznym ($\mu_2/\mu_1 = 10$)

Analiza rys. 3 wskazuje, że wpływ liczby kapilarnej, a przy założeniu stałości innych parametrów wpływ napięcia międzyfazowego, na czas mikromieszania pojawia się, gdy deformacja kropli przyspiesza dyfuzję molekularną ($t_D/t_F > 100$). Jednak im bliższa jest liczba kapilarna wartości krytycznej, tym dłużej trwa mieszanie. Po osiągnięciu przez liczbę kapilarną wartości krytycznej czas mikromieszania jest proporcjonalny do czasu dyfuzji molekularnej ($t_m \sim t_D$).

Bezpośredni wpływ liczby kapilarnej na czas mikromieszania przedstawiono na rys. 4 dla trzech różnych wartości ilorazu t_D/t_F . Im większy jest stosunek t_D/t_F , tym silniejszy jest wpływ liczby kapilarnej na czas mikromieszania. Wówczas wpływ Ca zaznacza się już wtedy, gdy jest ona dwukrotnie większa od wartości krytycznej Ca_{kr} .

Wnioski końcowe

W ramach pracy wykazano, że napięcie międzyfazowe może mieć znaczący i negatywny wpływ na dynamikę wzrost powierzchni międzyfazowej podczas mieszania w przepływie laminarnym. Jeżeli rozmiary kropelek fazy rozproszanej są na tyle duże, że uniemożliwia to efektywną dyfuzję składników zawartych w kroplach do otoczenia i konieczna jest ich deformacja, to czas mikromieszania wykazuje wyraźną zależność od stosunku pomiędzy siłami napięcia międzyfazowego a siłami lepkości. Osłabienie tej zależności i skrócenie czasu mikromieszania można osiągnąć poprzez wzrost lokalnej szybkości ścinania.

LITERATURA

- [1] A. Rozeń: Prace Wydz. Inż. Chem. Proc. PW, **XXXII**, z.1 (2008).
- [2] W. Yu, M. Bousmina: J. Rheol. **47**, 1011 (2003).
- [3] J.M. Rallison, A. Acrivos: J. Fluid Mech. **89**, 191 (1978).
- [4] A. Rozeń, J. Baldyga: Inż. Chem. Proc., **27**, 355 (2006).