

Jerzy BAŁDYGA

e-mail: j.baldyga@ichip.pw.edu.pl

Zakład Inżynierii i Dynamiki Reaktorów, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Zastosowanie ultradźwięków w procesach dezintegracji

Wstęp

Procesy sonikacji to procesy polegające na dezintegracji cząstek bądź komórek zawartych w zawieszynie przy użyciu ultradźwięków. Dla właściwego przebiegu tego procesu niezbędne jest zapewnienie właściwej propagacji ultradźwięków, co zależy od parametrów generacji ultradźwięków, kształtu komórki sonikacyjnej oraz własności i ilości medium poddawanego sonikacji, w tym obecności pęcherzy powietrza i cząstek zawieszyny. Efekty takie zostaną przedstawione i przedyskutowane poprzez analizę jednowymiarowych równań falowych.

Praktyczne wykorzystanie sonikacji w procesach dezintegracji przedstawione zostanie na przykładach dyspersji aglomeratów *Aerosilu* i dezintegracji komórek drożdży. W tych przypadkach porównanie danych eksperymentalnych z wynikami symulacji wymagać będzie przeprowadzenia obliczeń CFD. Modelowanie CFD i równoległa interpretacja wyników doświadczalnych i wyników CFD przy użyciu prostszych, ale użytecznych modeli, wymagają wykorzystania zależności precyzujących kinetykę rozpadu aglomeratów oraz kinetykę fragmentacji błon komórkowych i uwalniania zawartości komórek. Zostanie to osiągnięte poprzez wykorzystanie danych literaturowych, nowych wyników i wyników zawartych w wcześniejszych pracach autora. Celem niniejszej pracy jest sprawdzenie użyteczności modelowania matematycznego dla prawidłowego projektowania procesów dyspersji metodą sonikacji.

Rozkład ciśnienia akustycznego

Rozkład ciśnienia akustycznego w komórce sonikacyjnej można uzyskać poprzez rozwiązanie równania falowego

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

gdzie p to ciśnienie akustyczne, zaś c oznacza prędkość dźwięku. W przypadku układu jednowymiarowego równanie to przybiera podaną niżej postać

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (2)$$

Przewidując rozwiązanie równania (2) w postaci

$$p = P \exp(\omega t - kx) \quad (3)$$

gdzie ω to częstość kątowna, zaś k to liczba falowa, przy czym $k = \omega/c$, uzyskamy

$$p = P \cos(\omega t - kx) \quad (4)$$

gdzie P odpowiada w tym przypadku amplitudzie ciśnienia P_A na powierzchni emitera ultradźwięków,

$$P_A = \rho_L A \omega c = \sqrt{2 \rho_L c J_s} \quad (5)$$

gdzie A to amplituda emitera, a J_s to intensywność fali ultradźwiękowej, definiowana jako moc na jednostkę powierzchni emitera. Zależności (3) i (4) zaniedbują tłumienie fali ultradźwiękowej powodowaną obecnością cząstek obecnych w zawieszynie, komórek, pęcherzyków powietrza oraz lepkości płynu. W przypadku gdy uwzględnimy efekty tłumienia poprzez podstawienie

$$k = k_R - \alpha i \quad (6)$$

gdzie k_R to część rzeczywista liczby falowej, a α oznacza współczynnik tłumienia, jednowymiarowe rozwiązanie z uwzględnieniem efektu tłumienia przybierze postać

$$p = P e^{-\alpha x} \cos(\omega t - k_R x) \quad (7)$$

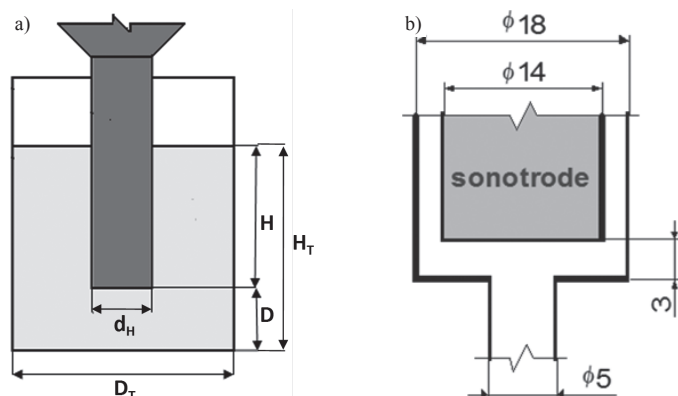
gdzie

$$k_R = \frac{\omega}{c} (\hat{\alpha} + 1)^{1/2} \quad (8)$$

zaś

$$\hat{\alpha} = \frac{\alpha c}{\omega} \quad (9)$$

to znormalizowany współczynnik tłumienia. Wartości współczynników tłumienia można obliczyć stosując metody proponowane przez *Temkina* [2005], gdzie przedstawiono teorię, która dotyczy słabego tłumienia. Dla drożdży o średnicy komórek równej $7,5 \mu\text{m}$, gęstości $\rho_p = 1431 \text{ kg/m}^3$, rozproszonych w wodnej zawieszynie oraz częstości 20 kHz , uzyskuje się $\hat{\alpha} = 3,6 \cdot 10^{-3}$ dla ułamka objętości drożdży równego $0,1$. Zatem tłumienie fali ultradźwiękowej powoduje dwa efekty: obniża wartość amplitudy i skracą długość fali. Nie są to jednak efekty znaczące dla małych odległości charakterystycznych dla stosowanych układów laboratoryjnych. Na rys. 1 pokazane zostały dwie komórki sonikacyjne; pierwsza o działaniu okresowym, zastosowana do dezintegracji drożdży, druga przepływowa, którą zastosowano do dezintegracji aglomeratów *Aerosilu*.



Rys. 1. Schematy układów doświadczalnych (a) do dezintegracji komórek drożdży (b) do dezintegracji agregatów

W przypadku obu układów niezbędne jest numeryczne rozwiązanie równania (1). Zakładając, że ciśnienie akustyczne można przedstawić w formie harmonicznej

$$p(\vec{r}, t) = P(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad (10)$$

równanie (2) przekształcimy do postaci równania *Helmholtza*

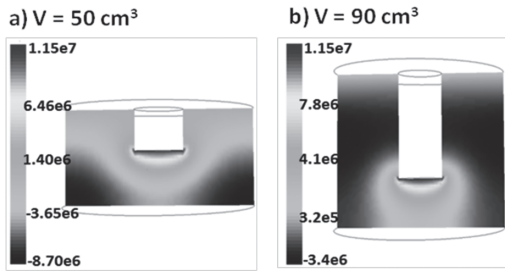
$$\nabla^2 P + \frac{\omega^2}{c^2} P = \nabla^2 P + k^2 P = 0 \quad (11)$$

które należy rozwiązać przy użyciu następujących warunków brzegowych: $P = 0$ na granicy powietrze-woda, $P = P_A$ na powierzchni emitera ultradźwięków oraz $\partial P / \partial n = 0$ na sztywnych ścianach urządzenia. Obliczenia wykonano przy użyciu kodów *Elmer 6.0* [2012] oraz *Ansys-Fluent*. Rozkład chwilowych wartości ciśnienia można wyrazić po obliczeniu rozkładu amplitudy ciśnienia akustycznego korzystając z zależności

$$p(\vec{r}, t) = \Re[P(\vec{r})] \cos(\omega t) - \Im[P(\vec{r})] \sin(\omega t) \quad (12)$$

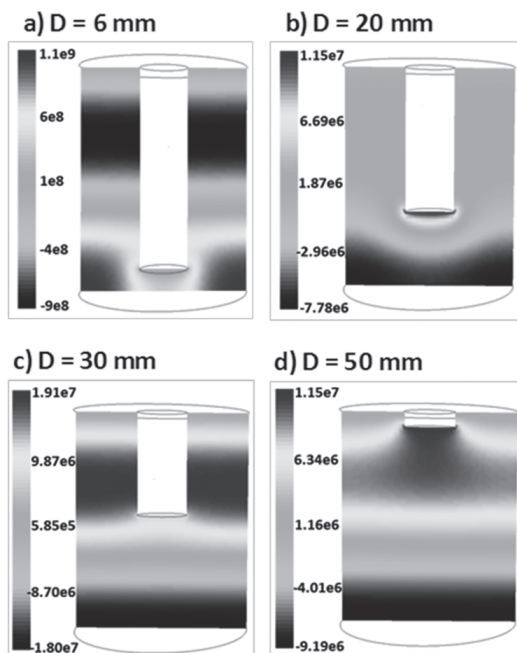
Wyniki obliczeń mogą być bardzo przydatne do projektowania komórki sonikacyjnej. Rys. 2 ilustruje dla przykładu wpływ objętości płynu zawartego w komórce sonikacyjnej na rozkład amplitudy ciśnienia akustycznego. Jak widać zbyt duża objętość prowadzi do pojawienia się dużych obszarów o niskich wartościach amplitudy P , a zatem o niskich wartościach intensywności fali ultradźwiękowej.

$$I(\vec{r}) = \frac{P(\vec{r})^2}{2\rho_L c} \quad (13)$$



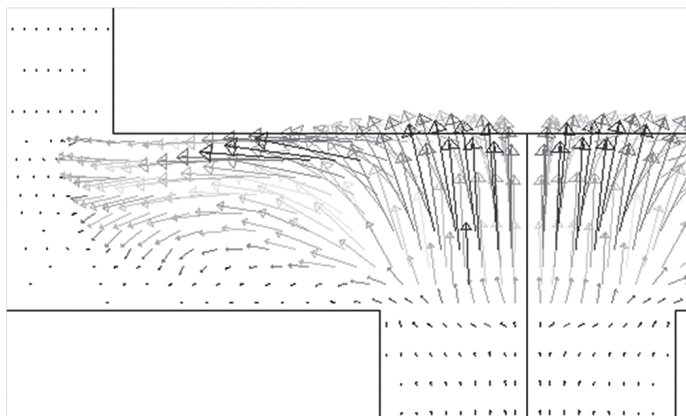
Rys. 2. Wpływ objętości zawiesiny na rozkład amplitudy ciśnienia akustycznego P [Pa]; $D_T = 50$ mm, $D = 15$ mm, $d_H = 13$ mm, $f = 20$ kHz, $A = 62$ μ m

Z kolei rys. 3 pokazuje wpływ odległości głowicy emitera ultradźwięków od dna na rozkład amplitudy. Jak widać dla odległości D równej w około 20 mm obserwujemy fale ultradźwiękowe o wysokiej intensywności; zarówno dla bliższych i dalszych odległości D (Rys. 1) obszar taki jest znacznie mniejszy.



Rys. 3. Wpływ odległości emitera od dna komórki sonikacyjnej na rozkład amplitudy ciśnienia akustycznego P [Pa]; $D_T = 45$ mm, $V = 90$ cm³, $d_H = 13$ mm, $f = 20$ kHz, $A = 62$ μ m

Rys. 4 pokazuje z kolei rozkład prędkości płynu zawierającego pęcherzyki kawitacyjne; widać, jak wzrost objętości mieszaniny wielofazowej zawierającej wodę, zawieszinę *Aerosilu* oraz pęcherzyki kawitacyjne składające się z pary wodnej i niewielkiej ilości powietrza, przyspiesza szybkość przepływu.



Rys. 4. Rozkład prędkości dla zawiesiny 5 wt.% *Aerosilu*, moc równa 400 W, przepływ zawiesiny przez układ równy 10 cm³/min

Proces opisano w pracy [Baldyga i in., 2008]. Kawitacja zachodzi, kiedy ciśnienie spada dostatecznie nisko, aby mogły formować się pęcherzyki. Możliwość pojawienia się zjawiska kawitacji określa wartość liczby kawitacji

$$CN = \frac{p - p_v(T)}{(1/2)\rho_L u_\infty^2} \quad (14)$$

gdzie $p_v(T)$ oznacza prężność pary nasyconej w temperaturze T , ρ_L to gęstość płynu, zaś u_∞ to prędkość odniesienia. Kawitacja zachodzi, gdy liczba CN przybiera wartości niższe od wartości granicznej, CN_i [Brennen, 2005]. Zapadające się pęcherzyki kawitacyjne powodują powstawanie silnych naprężeń, które powodują dezintegrację cząstek w zawieszynie. Naprężenia te można wyrazić zależnością [Crum, 1988]

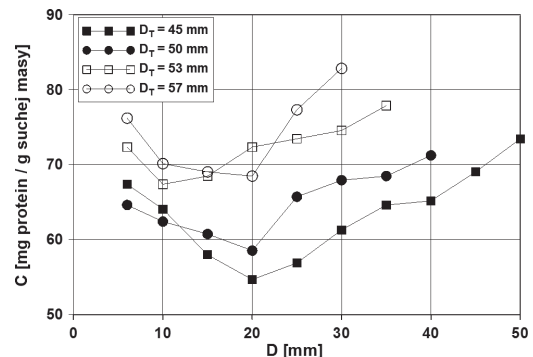
$$\tau_p = \alpha \rho_L c V_j \quad (15)$$

gdzie α to współczynnik proporcjonalności, równy w przybliżeniu 2, V_j to prędkość mikrostrumieni kawitacyjnych, którą można przybliżyć przy użyciu prędkości międzyfazowej obserwowanej w czasie zapadania się pęcherzyka kawitacyjnego, $V_j = V_0$,

$$V_0 = \frac{(p - p_v)^{1/2}}{0,915 \rho_L^{1/2}} \quad (16)$$

Badania doświadczalne i dyskusja wyników

Badania dezintegracji drożdży prowadzono w układzie pokazanym na rys. 1 stosując częstość ultradźwięków równą 20 kHz, wykorzystując zawieszinę drożdży (*Saccharomyces cerevisiae*) w wodzie. Stosowano przy dwa różne szczepy *Saccharomyces cerevisiae*. Badano wpływ warunków prowadzenia procesu na efektywność dezintegracji drożdży przy użyciu ultradźwięków poprzez śledzenie ilości uwolnionych protein. Stężenie protein oznaczano metodą *Lowry'ego i in.* [1951]. Przykład wyników doświadczalnych, odpowiadający wynikom obliczeń przedstawionym na rys. 3, pokazano na rys. 5.



Rys. 5. Wpływ odległości głowicy emitera od dna komórki sonikacyjnej D i średnicy komórki sonikacyjnej D_T na stężenie uwolnionych protein dla $V = 90$ cm³, $d_H = 13$ mm, $f = 20$ kHz, $A = 62$ μ m, czas procesu = 180 sekund; szczep 2 *Saccharomyces cerevisiae*

Wyniki eksperymentu pokazane na rys. 5 są zgodne z wynikami obliczeń przedstawionymi na rys. 3; najniższe stężenia protein na rys. 5, odpowiadają odległości emitera od dna równej około 20 mm, co zgadza się z najniższymi wartościami amplitudy, a zatem i intensywności fali ultradźwiękowej dla $D = 20$ mm na rys. 3b.

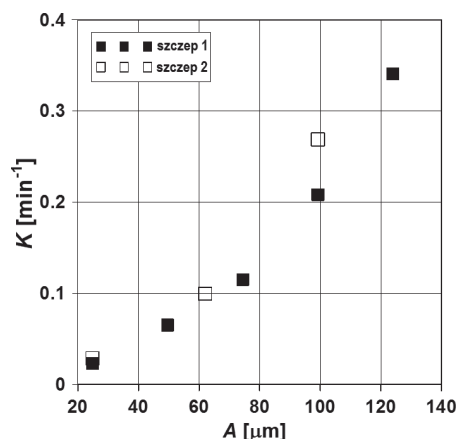
Szybkość uwalniania protein od czasu można przedstawić korzystając z zależności wykładniczej, podanej przez *Doulaha* [1976]

$$C = C_{\max} [1 - \exp(-Kt)] \quad (17)$$

gdzie K to stała uwalniania protein. Na rys. 6 pokazano zmierzoną zależność stałej K od amplitudy oscylacji powierzchni emitera, A , dla obu szczepów drożdży. Można wykazać, że wyniki doświadczeń opisuje zależność

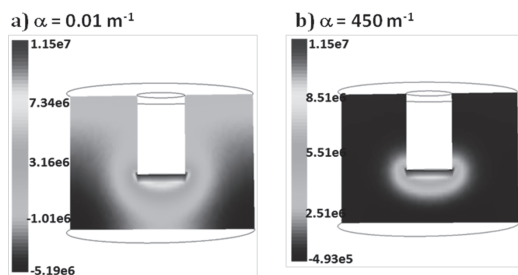
$$K = \alpha S \rho_L c \omega^2 (A - A_0) \quad (18)$$

gdzie S to powierzchnia emitera, zaś A_0 to wartość progowa amplitudy dla wystąpienia kawitacji. Więcej wyników CFD i eksperymentalnych można znaleźć w pracy [Baldyga i in., 2012]



Rys. 6. Zależność stałej uwalniania protein K od amplitudy oscylacji emitera, A dla $V = 50 \text{ cm}^3$, $D = 15 \text{ mm}$, $D_T = 50 \text{ mm}$, $d_H = 13 \text{ mm}$, $f = 20 \text{ kHz}$, $A = 62 \text{ } \mu\text{m}$, operacja periodyczna, 5 sekund pracy, wyłączenie na 5 sekund

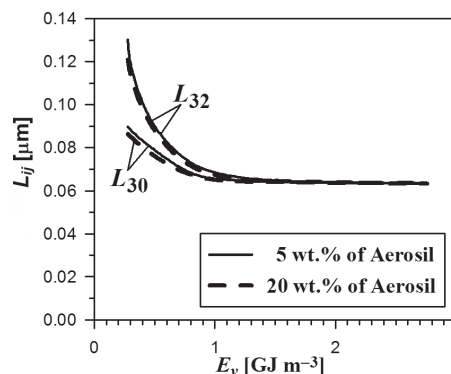
W układzie jednowymiarowym tłumienie opisano zależnościami (7), (8) i (9), które pokazują wpływ tłumienia na spadek intensywności fali ultradźwiękowej powodowany obecnością komórek drożdży. W przestrzeni obserwujemy podobny, ale bardziej spektakularny efekt jeśli uwzględnimy obecność pęcherzyków kawitacyjnych. Ilustruje to rys. 7, gdzie na podstawie pracy [Dähnke i in., 1999] skorygowano prędkość rozchodzenia się dźwięku oraz, biorąc pod uwagę minimalne (ok. 0,01) i maksymalne (ok. 0,2) wartości ułamka objętościowego pęcherzyków kawitacyjnych, wyznaczono współczynniki tłumienia równe odpowiednio $0,01 \text{ m}^{-1}$ i 450 m^{-1} . Jak widać najwyższe wartości intensywności fali ultradźwiękowej są w obu przypadkach identyczne, natomiast zasięg obszaru o wysokiej intensywności maleje na skutek obecności pęcherzy.



Rys. 7. Wpływ współczynnika tłumienia na zasięg fali ultradźwiękowej wyrażonej przez amplitudę ciśnienia akustycznego dla $V = 70 \text{ cm}^3$, $D = 15 \text{ mm}$, $D_T = 50 \text{ mm}$, $d_H = 13 \text{ mm}$, $f = 20 \text{ kHz}$, $A = 62 \text{ } \mu\text{m}$, a) ułamek objętości pęcherzyków = 0,01; b) ułamek objętości pęcherzyków = 0,2

Rysunki 1b i 4 dotyczą dyspersji aglomeratów krzemionki o nazwie handlowej *Aerosil 200V* (Degussa), co ze szczegółami opisano w pracy [Bałdyga i in., 2008]. Doświadczenia prowadzono dla stężeń wagowych *Aerosilu* w zawieszynie wodnej od 5wt.% do 20wt.%. Zapobiegano ponownej aglomeracji cząstek *Aerosilu* poprzez stabilizację zawiesziny przez odpychające siły elektrostatyczne, zależne od pH . Otóż punkt izoelektryczny zmierzony przy użyciu *AcoustoSizera II*, *Colloidal Dynamics* równy był $pH 2,5$, zaś potencjał zeta dla dyspersji zawarty był w granicach od -35 do -40 mV . Działaniu ultradźwięków poddawano zawieszinę po wstępnej deaglomeracji w zbiorniku z mieszadłem łopowym, uzyskując $L_{30} = 15,7 \text{ } \mu\text{m}$ i $L_{32} = 29,6 \text{ } \mu\text{m}$ [Bałdyga i in., 2008]. Zawieszinę przepuszczano kilkakrotnie przez komórkę sonikacyjną, aby badać wpływ tzw. energii właściwej, E_v [J/m^3], który to parametr jest miarą kosztów energetycznych deaglomeracji. Stosowano częstość $f = 24 \text{ kHz}$ oraz moc 46 W . Rozkłady rozmiarów aglomeratów mierzono przy użyciu mierników PCS *Coulter N4*, *Beckmann Coulter* i *LS 230 Beckmann Coulter* z zastosowaniem technologii PIDS (*Polarization Intensity Differential Scattering*). Po jednym przejściu uzyskano $L_{32} = 0,11 \pm 0,13 \text{ } \mu\text{m}$ oraz $L_{30} = 0,08 \pm 0,11 \text{ } \mu\text{m}$, zaś wartości asymptotyczne po wielu przejściach równe były w przybliżeniu $0,06 \text{ } \mu\text{m}$. Pełny zestaw wyników można znaleźć w pracy [Bałdyga i in., 2008].

Wyniki symulacji pokazuje rys. 8.



Rys. 8. Wpływ energii właściwej na rozmiary aglomeratów *Aerosilu 200V*

Jak widać, wyniki obliczeń są zgodne z przytoczonymi wyżej wynikami doświadczalnymi. Warto ponadto dodać, że zgodność z wynikami doświadczalnymi uzyskano zakładając rozpad aglomeratów na dwie równe części. Podobne obliczenia, zakładające erozję aglomeratów, czyli odrywanie małych agregatów jedynie z powierzchni dużych aglomeratów, dały dobre wyniki dla deaglomeracji w urządzeniach typu rotor-stator, nie dają jednak prawidłowych wyników, kiedy stosujemy ultradźwięki. Wynika to z faktu, że siły działające na aglomeraty są znacznie większe w przypadku ultradźwięków. Wspomniany efekt można opisać wykorzystując zaproponowaną w pracy [Bałdyga i in., 2008] postać liczby rozpadu (*fragmentation number, Fa*)

$$Fa = \frac{\tau \epsilon_a L_a^2}{1,1(1 - \epsilon_a)F} \quad (19)$$

gdzie τ to naprężenia działające na aglomerat, ϵ_a to porowatość aglomeratu, F to siła spajająca cząstki pierwotne w aglomeracie, a L_a to ich rozmiar.

Wnioski

W niniejszej pracy wykazano, że obliczenia przy użyciu modeli mogą być bardzo pomocne przy interpretacji i planowaniu eksperymentu, a zatem i zastosowań technologicznych.

Liczba przytoczonych przykładów, z konieczności mała ze względu na brak miejsca, pozwala jednak pokazać, że: obliczenia pozwalają na optymalizację geometrii komórki sonikacyjnej, zbadanie efektu tłumienia fali ultradźwiękowej oraz mechanizmu rozpadu aglomeratów.

Stwierdzono, że dla $Fa < 1$ nie obserwuje się deaglomeracji, erozja dominuje dla $1 < Fa < 100$, zaś rozpad dla $Fa > 100$.

LITERATURA

- Bałdyga J., Makowski Ł., Orciuch W., Sauter C., Schuchmann H.P., 2008. Deagglomeration processes in high-shear devices. *Chem. Eng. Res. Des.* **86**, nr 12, 1369-1381. DOI: 10.1016/j.cherd.2008.08.016
- Bałdyga J., Jasińska M., Dziegielewska M., Żochowska M., 2012. Proceedings of 14th European Conference on Mixing, Warsaw 10-13 September
- Brennen C.E., 2005. *Fundamentals of Multiphase Flow*. Cambridge University Press, NY, USA
- Crum L., 1988. Cavitation microjets as a contributory mechanism for renal calculi disintegration in ESWL. *J. Urol.* **140**, 1587-1590
- Dähnke S., Swamy K.M., Keil F.J., 1999. Modeling of three-dimensional pressure fields in sonochemical reactors with an inhomogeneous density distribution of cavitation bubbles – comparison of theoretical and experimental results *Ultrasonic Sonochemistry* **6**, 31-41
- Doulah M.S., 1976. Mechanism of disintegration of biological cells in ultrasonic cavitation. *Biotechnol. Bioengin.* **19**, nr 5, 649-660. DOI: 10.1002/bit.260190504
- Elmer 6.0, 2012. *Open Source Finite Element Software for Multiphysical Problems* (03.2013): <http://www.csc.fi/elmer>
- Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J., 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* **193**, 265-275
- Temkin S., 2005. *Suspension Acoustics*. Cambridge University Press, NY, USA, s. 289