

Michał KOTOWICZ, Magdalena JASIŃSKA, Jerzy BAŁDYGA

e-mail: michal.kotowicz.dokt@pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska

Efektywność energetyczna mieszania i wymiany masy w układach jedno- i dwufazowych

Wprowadzenie

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań efektywności energetycznej mieszania w procesach przebiegających w przepływach turbulentnych, przy użyciu testowych reakcji chemicznych i modeli matematycznych mieszania i wymiany masy formułowanych dla rozważanych procesów. Dotyczy to procesów prowadzonych zarówno w układach jednofazowych, jak też dwufazowych typu ciecz-ciecz. Ten problem był już rozważany w literaturze [Levenspiel, 1972; Bałdyga i Bourne, 1999; Bourne, 2003] z dwóch powiązanych ze sobą punktów widzenia. Po pierwsze ważny jest taki dobór warunków prowadzenia procesu i geometrii reaktora, aby reakcja biegła w sposób selektywny, przy możliwie niskim wytwarzaniu produktów ubocznych. Z drugiej strony złożone reakcje chemiczne mogą być wykorzystywane jako reakcje testowe, których zastosowanie umożliwia wyznaczenie efektywności energetycznej mieszania, co z kolei umożliwia przeprowadzenie działań poprawiających efekty pracy reaktora [Jasińska i in., 2013].

Proces mieszania między składnikami zawartymi w rozciąganych warstewkach płynu w przepływie laminarnym, ale też w lepkościowo konwekcyjnym i lepkościowo dyfuzyjnym obszarze widma burzliwych fluktuacji stężenia może być interpretowany jako szybkość wytwarzania powierzchni kontaktu płynów na jednostkę ich objętości, a_v [m^{-1}]. Zgodnie z propozycją [Ottino, 1980]:

$$\left| \frac{1}{a_v} \frac{da_v}{dt} \right| = \text{eff}(t) \cdot (\bar{D} : \bar{D})^{1/2} \quad (1)$$

gdzie: \bar{D} [s^{-1}] reprezentuje tensor deformacji:

$$\bar{D} = \frac{1}{2} [\text{grad}(v) + \text{grad}(v)^T] \quad (2)$$

który zdefiniowano wykorzystując gradient prędkości, $\text{grad}(v)$. Równ. (1) pokazuje w rezultacie stosunek energii użytej w rzeczywistości aby powiększyć powierzchnię kontaktu płynów, w relacji do całkowitej energii dyssypowanej w procesie:

$$\text{eff}(t) = \frac{1}{a_v} \frac{da_v}{dt} \left(\frac{\varepsilon_T}{3\nu} \right)^{-1/2} \quad (3)$$

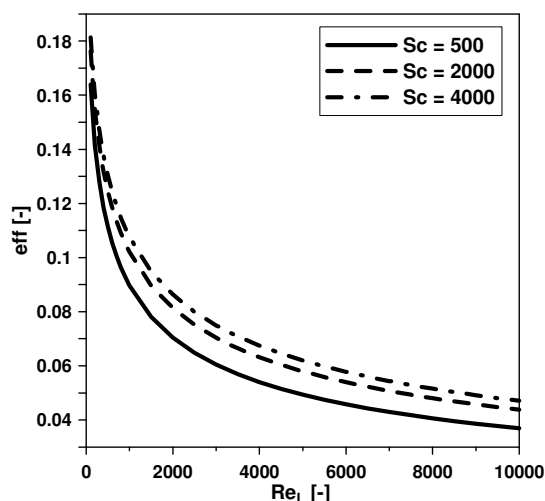
gdzie: ε_T [$m^2 s^{-3}$] reprezentuje całkowitą szybkość dyssypacji energii na jednostkę masy płynu. Efektywność przybiera wartości pomiędzy zerem dla mieszania energetycznie nieefektywnego, a jednością dla idealnego wykorzystania energii mechanicznej w układzie jednofazowym.

Słabością interpretacji wyrażonej przez równania (1) do (3) jest fakt, że pomijają one efekty dyfuzji molekularnej. Oznacza to, że stopień segregacji (czyli znormalizowana wariancja stężenia pasywnego skalarnego traseru) utrzymuje wartość równą jedności w trakcie procesu.

Dla elementów płynu dużo większych od mikroskali Kolmogorowa, po zastosowaniu równania Corrsina [1964] na stałą czasową mieszania, uzyskuje się [Bałdyga i Jasińska, 2017] wyniki pokazane na rys. 1, ilustrujące wpływy zarówno dyfuzji molekularnej jak też konwekcji na efektywność energetyczną mieszania, przy czym widać znacznie silniejszy wpływ liczby Reynoldsa niż liczby Schmidta na tę efektywność.

Model efektywności energetycznej mieszania w układach homogenicznych

Przejdźmy teraz do małych wirów, równych lub mniejszych od mikroskali Kolmogorowa, co odpowiada bardzo wolnemu procesowi



Rys. 1. Wpływ liczb Reynoldsa i Schmidta na efektywność mieszania dla pełnego widma fluktuacji stężenia [Bałdyga i Jasińska, 2017]

zasilania roztworem drugiego składnika, intensywnie mieszanego roztworu składnika pierwszego [Bałdyga i Bourne, 1999].

Zauważmy, że grubość warstewek płynu jest silnie związana z powierzchnią a_v , mianowicie, $\lambda = a_v^{-1}$

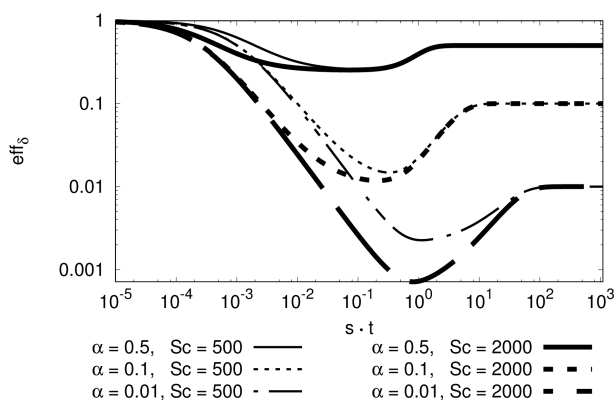
$$\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = \text{eff}(t) \cdot \left(\frac{\varepsilon}{3\nu} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Scałkowanie zal. (4) od mikroskali Kolmogorowa $\lambda_K = (\nu^3/\varepsilon)^{1/4}$ do mikroskali Batchelora, $\lambda_B = (\nu/\varepsilon)^{1/4} D^{1/2}$, z uwzględnieniem reorientacji powierzchni kontaktu dla warstewek o grubości δ prowadzi do zależności

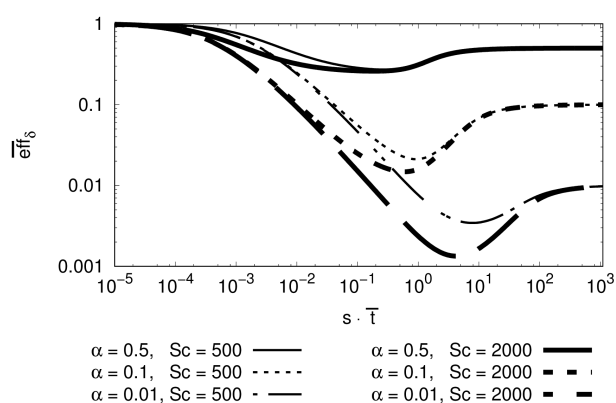
$$\text{eff}_\delta = \frac{\left(\frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dt} \right)}{\left(\frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dt} \right)_{\text{eff}=1}} \quad (5)$$

Mikroskala Batchelora wyznacza miejsce zaniku widma na skutek dyfuzji molekularnej dla dużych liczb falowych, czyli dla małych skal niehomogeniczności. Wpływ reorientacji uzyskuje się poprzez wykorzystanie koncepcji deformacji efektywnej $\dot{\gamma} = \alpha \cdot s$, przy czym s to szybkość deformacji wynikająca z wartości drugiego inwariantu tensora deformacji, zaś współczynnik α jest miarą wpływu rotacji na reorientację elementów płynu. Ilustruje to rys. 2. Rysunek ten podaje wartości efektywności w mieszalniku o działaniu okresowym, bądź na wylocie reaktora z przepływem tłokowym. Średnią wartość efektywności w całym reaktorze z przepływem tłokowym pokazuje rys. 3. Jak widać w obu przypadkach, dla określonego czasu przebywania istnieje minimum efektywności w zależności efektywności od wydatku energetycznego, zaś dla stałego wydatku energii i mieszalnika o działaniu okresowym, w zależności od czasu.

Dla układów dwufazowych ciecz-ciecz, efektywność energetyczną definiuje się jako, $\text{eff} = \tau_{D,\min}/\tau_D$, gdzie stała czasowa dla wnikania masy definiowana jest jako $1/\tau_D = 1/k_L a$, zaś $k_L a$ reprezentuje zmierzoną wartość objętościowego współczynnika wnikania od strony fazy ciągłej, a $\tau_{D,\min}$ oznacza minimalną wartość teoretyczną stałej czasowej wnikania.



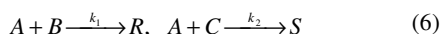
Rys. 2. Wpływ szybkości deformacji i liczby Schmidta na efektywność mieszania.



Rys. 3. Wpływ szybkości deformacji i liczby Schmidta na średnią efektywność mieszania w reaktorze z przepływem tłokowym.

Badania doświadczalne

Dwa układy reakcji chemicznych zastosowano w części doświadczalnej. Pierwsza z nich to układ reakcji równoległych przedstawiony zależnością



Pierwszą z nich można uznać za nieskończenie szybką, zaś drugą za szybką w odniesieniu do szybkości mieszania. Dwa reagenty, kwas benzoesowy (B) i chlorooctan etylu (C) są początkowo rozpuszczone w toluenie tworząc fazę rozproszoną, po czym wnikają do fazy ciągłej, gdzie reagują ze wspólnym reagentem, zasadą sodową (A) [Jasińska i in., 2013]. Selektywność przebiegu reakcji wyrażona jest przez $X_S = \Delta N_C / N_{C0}$, gdzie ΔN_C oznacza spadek liczby moli estru na skutek reakcji z $NaOH$, zaś N_{C0} to całkowita liczba moli estru. Badania prowadzono w układzie o działaniu ciągłym przy użyciu mieszalnika *Silverson 088/150 MS*.

Drugi układ reakcji zastosowano zarówno do układów jednofazowych, jak również do dwufazowych ciecz-ciecz, dla przypadku rozpuszczających się kropli. Fazę organiczną stanowił rozpuszczalnik (mieszanka eteru diizopropylowego i etanolu) oraz kwas p-toluenosulfonowy. Fazę ciągłą stanowił roztwór wodny zasady sodowej, 2,2-dimetoksy-propanu (DMP) i etanolu.

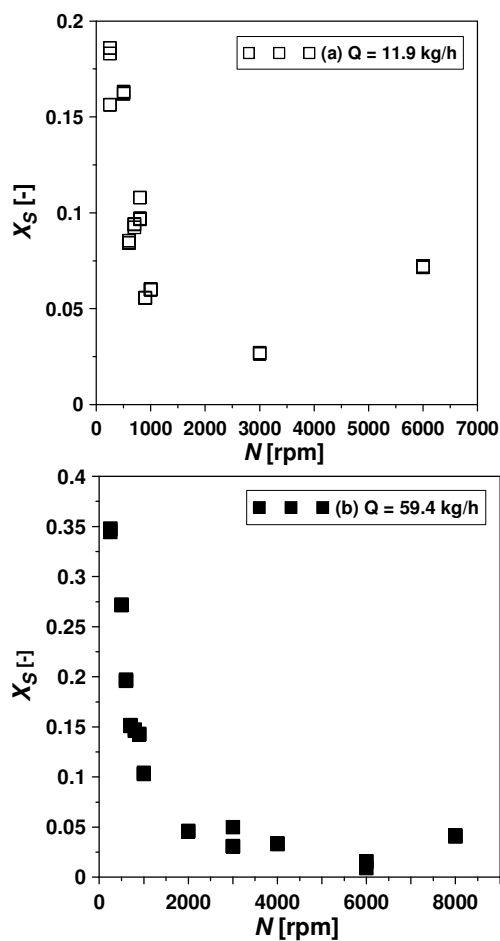


Pierwszą reakcję (7) klasyfikuje się jako nieskończenie szybką, drugą (8), katalizowaną przez jony H^+ , jako szybką. Selektwność procesu wyraża się jako $X_S = (N_{D0} - N_D) / N_{D0}$. Badania prowadzono w sposób półokresowy w mieszalniku typu rotor-stator *T 50 Ultra-*

Turrax® - IKA (średnice statora i rotora równe były odpowiednio 45 mm i 36 mm) metodą opisaną przez [Bałdyga i Kotowicz, 2017].

Wyniki i dyskusja

Wyniki badań prowadzonych w mieszalniku typu *Silverson 088/150 MS*, pracującym w sposób ciągły, przedstawione na rys. 4, pokazują, że wzrost zużycia energii, gdzie: $P = N_p N^3 d^5 \rho$ przy czym $N_p = N_{p1} + N_{p2} N_Q$ oraz $N_Q = Q / (N d^3)$ przez zwiększenie przepływu jest mniej efektywne energetycznie dla rozpadu kropli i wymiany masy aniżeli wzrost zużycia energii poprzez wzrost częstości obrotów wirnika. Wzrost X_S dla wyższych obrotów wirnika wynika prawdopodobnie z mieszania wstecznego do rurki zasilającej, ponieważ efekt ten maleje ze wzrostem przepływu, Q . Efektywność mieszania obniża się od $5 \cdot 10^{-3}$ do 10^{-3} przy wzroście N od 1000 obrotów na minutę do 8000 obrotów na minutę.



Rys. 4. Wpływ szybkości obrotów wirnika i szybkości przepływu na X_S .

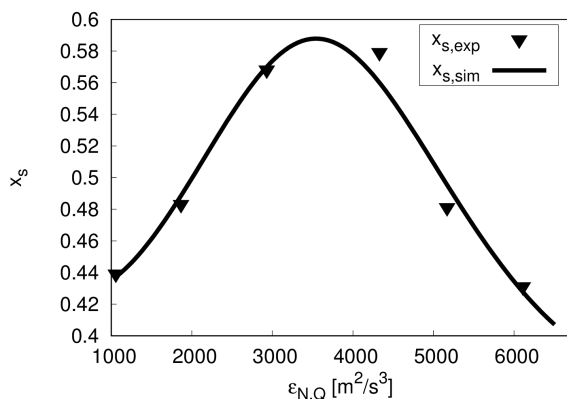
Wyniki dla jednofazowego wariantu reakcji (7) i (8) (rozpuszczalnik stanowi woda i etanol) pokazano na Rys. 5 i 6. W tym przypadku efektywność energetyczna mieszania jest obliczana przez porównanie z wynikami uzyskanymi poprzez stosowanie modelu zagarniania (E-model) [Bałdyga i Bourne, 1999], traktowanego jako model wzorcowy. Krzywe ciągłe dla X_S na rys. 5 pokazują przewidywania modelu E po uwzględnieniu efektywności mieszania. Efektywność może być w tym przypadku interpretowana jako stosunek energii rzeczywiście przyspieszającej mieszanie do całkowitej energii używanej w procesie mieszania dla dowolnych wartości N i Q . Interesujące jest to, że rys. 6 pokazuje podobny wpływ energii mieszania na efektywność co rys. 3.

Rys. 7 przedstawia wyniki badań doświadczalnych dla układu dwufazowego, dla zanikających, rozpuszczających się kropli.

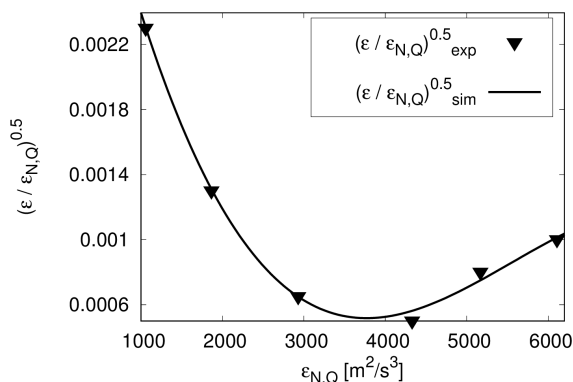
W tym przypadku jako model referencyjny zastosowano model *Polyanina* [1984] do opisu zanikania rozpuszczających się kropli

w połączeniu z modelem E [Bałdya i Bourne, 1999]. Wyniki uzyskane dla szybkiego zasilania (exp_1 i sim_1) porównano z wynikami uzyskanymi dla trzykrotnie wolniejszego zasilania ($40 \text{ cm}^3/\text{s}$) w eksperymentach 2,1 do 2,4. Widać wyraźnie, że wolniejsze zasilanie układu prowadzi do znacząco wyższych wartości efektywności energetycznej procesu. Dyssypacja energii generowana przez obroty wirnika jest bardziej efektywna w rozważanym procesie od energii dyssypowanej na skutek przepływu, co zgadza się z wnioskami dotyczącymi wyników zamieszczonych na rys. 4.

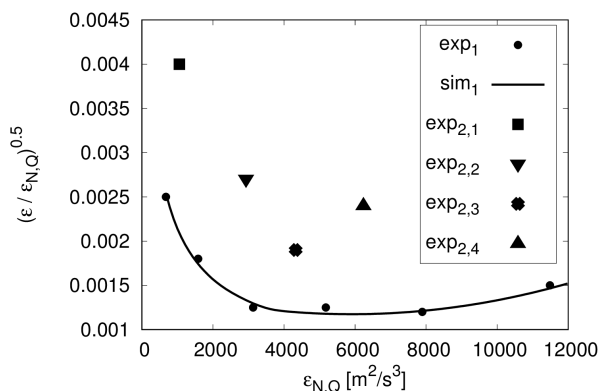
W niniejszym przypadku efektywność energetyczna przybiera wartości pomiędzy $2,5 \cdot 10^{-3}$ i $1,1 \cdot 10^{-3}$, co zgadza się z wynikami uzyskanymi dla mieszalnika typu *Silverson 088/150 MS*, pracującego w sposób ciągły.



Rys. 5. Wpływ szybkości dyssypacji energii na X_s w układzie jednofazowym.



Rys. 6. Wpływ szybkości dyssypacji energii na efektywność mieszania w układzie jednofazowym.



Rys. 7. Wpływ szybkości dyssypacji energii i szybkości przepływu na efektywność mieszania w przypadku zanikających kropeł

Wnioski

- Przedstawione wyniki badań prowadzą do następujących wniosków:
- Zaproponowano nowy model do wyznaczania efektywności energetycznej mieszania podczas mieszania w układach jednofazowych. Model dotyczy mieszania w dwóch obszarach widma burzliwych fluktuacji stężenia: lepkościowo-konwekcyjnym i lepkościowo-dyfuzyjnym.
 - Odpowiada to bardzo powolnemu zasilaniu roztworem jednego z reagentów roztworu reagenta drugiego. Zwykle prowadzi to do wysokich wartości efektywności mieszania [Bałdya i Bourne, 1999]. W relacji do klasycznej definicji [Ottino, 1980] model ten ma tę zaletę, że uwzględnia mieszanie dyfuzyjne na skalę molekularną, co jest oczywiście ważne dla układów z reakcją chemiczną, gdzie mieszanie na skalę molekularną jest niezbędne.
 - Badania doświadczalne w układzie jednofazowym potwierdziły przewidywane teoretycznie minimum efektywności energetycznej w zależności efektywności od wydatku energetycznego, zaś dla stałego wydatku energii i mieszalnika o działaniu okresowym, w zależności od czasu.
 - Badania doświadczalne prowadzone w układach ciecz-ciecz, biorąc pod uwagę bądź krople nie ulegające rozpuszczeniu, bądź zanikające na skutek rozpuszczania dały podobne wyniki dla efektywności energetycznej mieszania. Dla mieszalnika typu *Silverson 088/150 MS* pracującego w sposób ciągły, otrzymano wartości efektywności od $5 \cdot 10^{-3}$ do 10^{-3} przy wzroście obrotów wirnika, natomiast dla mieszalnika typu rotor-stator *T 50 Ultra-Turrax® - IKA* otrzymano wartości efektywności od $2,5 \cdot 10^{-3}$ do $1,1 \cdot 10^{-3}$. Świadczy to o tym, że wymienione dwa komercyjnie dostępne mieszalniki mają podobne charakterystyki pracy.
 - Przedstawione nowe wyniki dla zaproponowanej niedawno reakcji testowej opartej na rozkładzie DMP [Bałdya i Kotowicz, 2017] w układzie dwufazowym, potwierdzają użyteczność tej metody.

LITERATURA

- Bałdya J., Bourne J.R., (1999) *Turbulent mixing and chemical reactions*, Wiley, Chichester
- Bałdya J., Jasińska M., (2017) . Energetic efficiency of mass transfer accompanied by chemical reactions in liquid-liquid systems. *Chem. Process Eng.*, 38(3), 433-444. DOI: 10.1515/cpe-2017-0033
- Bałdya J., Kotowicz M., (2017). Application of new chemical test reactions to study mass transfer from shrinking droplets and micromixing in the rotor-stator mixer. *Chem. Process Eng.*, 38(3), 477-489. DOI: 10.1515/cpe-2017-0037
- Bourne J.R., (2003). Mixing and the Selectivity of Chemical Reactions. *Org. Proc. Res. Dev.*, 7, 471-508. DOI: 10.1021/op020074q
- Corrsin S., (1964). Further generalization of Onsager's Cascade Model for turbulent spectra. *Phys. Fluids*, 7, 1156-1159. DOI: 10.1063/1.1711355
- Levenspiel O., (1972) *Chemical reaction engineering*. Wiley, New York., DOI: 10.1002/aic.690190143
- Jasińska M., Bałdya J., Cooke M., Kowalski A.J., (2013). Investigations of mass transfer with chemical reactions in two-phase liquid-liquid systems. *Chem. Eng. Res. Des.*, 91, 2169-2178. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.05.010
- Ottino J.M., (1980). An efficiency parameter for batch mixing of viscous fluids. *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1454 -1457. DOI: 10.1016/0009-2509(80)85142-6
- Polyanin A. D., (1984). Three-dimensional diffusive boundary-layer problems. *J. App. Mech. Tech. Phys.*, 25(4), 562-571. DOI: 10.1007/BF00909993

Praca została wykonana w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach umowy UMO-2017/27/B/ST8/01323