



Experimental Investigation of Liquid-liquid Extraction and Gas-liquid-liquid Flow in a Microchannel

Hossein Alikhani, Mehdi Sattari-Najafabadi and Masoud Haghshenasfard*

Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

haghshenas@iut.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4690.3104

Received: December/23/2021

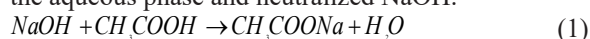
Accepted: May/17/2022

Introduction

During the recent decades, microchannels have taken into account for solvent extraction due to providing a high surface to volume ratio [1] and augmented mass transfer coefficients [2,3], as compared to the conventional contactors. The mass transfer during solvent extraction in microchannels can be still enhanced by several methods, e.g., injection of an inert gas into the system. In this study, liquid-liquid and gas-liquid-liquid flows through a microchannel were experimentally investigated, and the results were compared to evaluate the role of injecting a neutral gas into the system on the mass transfer phenomenon.

Materials and Methods

The employed microchannel was made of glass, having a cross-shaped junction with three inlets and a rectangular cross section. The channel width and height were 800 and 700 μm , respectively. The central inlet was allocated to the gas phase while the organic and aqueous phases were introduced into the microchannel using two other inlets. The aqueous solution of 0.005 M NaOH with a trace amount of phenolphthalein was the aqueous phase. The organic phase was 0.7 M acetic acid in n-hexane and the gas phase was nitrogen. The color of the aqueous phase was firstly red due to the presence of phenolphthalein. However, the aqueous phase became colorless along the microchannel as the acetic acid was transferred from the organic phase into the aqueous phase and neutralized NaOH.



The liquids were injected in the microchannel by

syringe pumps. The gas was injected from a nitrogen storage tank, while the flow rate was controlled by a precise flow controller. The photographs of the multiphase flow inside the microchannel were captured employing a digital camera with an appropriate lens. The dimensions of the slugs were then extracted from the photographs to estimate the specific interfacial area using the following equation [4].

The liquids were injected in the microchannel by syringe pumps. The gas was injected from a nitrogen storage tank, while the flow rate was controlled by a precise flow controller. The photographs of the multiphase flow inside the microchannel were captured employing a digital camera with an appropriate lens. The dimensions of the slugs were then extracted from the photographs to estimate the specific interfacial area using the following equation [4].

$$a = \frac{2L_i(D+W) + S_{\text{sep}}}{WDL_w} \quad (2)$$

The overall volumetric mass transfer coefficient was also estimated as follows:

$$K_L a = \frac{Q_{\text{org}}}{A_{mc} L_{mt} (1 - V_g/V_{uc})(1+q)} \ln \left(\frac{C_{\text{org}}^0}{C_{\text{org}}^0 - q C_{\text{NaOH},aq}^0} \right) \quad (3)$$

Results and Discussion

The liquid-liquid flow regime was slug flow while the gas-liquid-liquid flow formed gas-in-organic-in-water slugs. Increasing the organic to aqueous phase flow rate ratio from 0.5 to 2 resulted in an average decrease of 50% in the overall volumetric mass transfer coefficient.

Despite the previous studies showing enhancement of

the mass transfer coefficient with the gas phase flow rate at a constant flow rate of the liquids [5], a non-monotonic variation trend was observed in this study. In other words, an increase in the gas flow rate from 0 to 10 mm³/s decreased the overall volumetric mass transfer coefficient and then improvement of the mass transfer was observed by increasing the gas phase flow rate from 10 to 20 mm³/s. This is due to the fact that injection of the gas into the microchannel resulted in two consequences, affecting the mass transfer coefficient in opposite ways: (1) the organic phase slugs were enlarged, and (2) the mixing in the system was augmented. The former and the latter resulted in an increase and decrease, respectively, of the mass transfer resistance inside the organic phase. At low gas phase flow rates, the first effect was the dominant influence, while the second effect overcome the other one at high gas phase flow rates.

Conclusions

In this study, gas-liquid-liquid flow in a glass microchannel was investigated, and the effect of the gas phase on the liquid-liquid extraction inside the microchannel was investigated. Enlargement of the organic phase slugs with the gas phase flow rate was the dominant effect at low gas flow rates, resulted in a deterioration in the overall volumetric mass transfer coefficient, however, augmentation of the mixing

at high gas flow rates was the dominant influence, leading to the increase in the mass transfer coefficient.

References

1. Tang J, Zhang X, Cai W, Wang F (2013) Liquid-liquid extraction based on droplet flow in a vertical microchannel, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 49: 185-192.
2. Dessimoz AL, Cavin L, Renken A, Kiwi-Minsker L (2008) Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors, *Chemical Engineering Science*, 63, 16: 4035-4044.
3. Di Miceli Raimondi N, Prat L, Gourdon C, Tasselli J (2014) Experiments of mass transfer with liquid-liquid slug flow in square microchannels, *Chemical engineering science*, 105: 169-178.
4. Sattari-Najafabadi M, Nasr Esfahany M, Wu Z, Sundén B (2017) Hydrodynamics and mass transfer in liquid-liquid non-circular microchannels: Comparison of two aspect ratios and three junction structures, *Chemical engineering journal*, 322: 328-338.
5. Assmann N, von Rohr PR (2011) Extraction in microreactors: Intensification by adding an inert gas phase, *Chemical engineering and processing: process intensification*, 50, 8: 822-827.

بررسی تجربی استخراج مایع-مایع و تحلیل جریان سه فاز گاز-مایع-مایع در یک میکروکانال

حسین علیخانی، مهدی ستاری نجف‌آبادی و مسعود حق‌شناس^{*}

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۲۲

چکیده

در این پژوهش، جریان سه فاز گاز-مایع-مایع در یک میکروکانال بررسی و نقش فاز گاز در فرآیند استخراج مایع-مایع مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفت. مواد مورد استفاده شامل محلول آبی سدیم هیدروکسید به‌عنوان فاز آبی، استیک اسید در نرمال هگزان به‌عنوان فاز آلی و نیتروژن به‌عنوان فاز گازی بودند. میکروکانال مورد استفاده از جنس شیشه به عرض و عمق به‌ترتیب $800\ \mu\text{m}$ و $700\ \mu\text{m}$ بوده و فرآیند استخراج در حالت دو فاز مایع-مایع و سه فاز گاز-مایع-مایع مورد ارزیابی قرار گرفت. در حالت دو فاز (بدون حضور گاز)، الگوی جریان تشکیل شده لخته‌ای و الگوی جریان در حالت سه فاز به‌صورت امولسیون دوگانه یا لخته سه فاز گاز در آلی در آبی بود. طبق نتایج حاصل مشخص شد که با افزایش نسبت دبی فاز آبی به آلی از $0/5$ به 2 ، ضریب کلی-حجمی انتقال جرم در حدود 50% کاهش پیدا می‌کند. همچنین با افزایش دبی کلی مایعات از $0/005\ \text{mL/s}$ به $0/020\ \text{mL/s}$ ، ضریب کلی-حجمی انتقال جرم حدود 140% افزایش پیدا می‌کند. نتایج نشان داد که افزودن گاز همواره باعث بهبود انتقال جرم در میکروکانال نمی‌شود. به‌عنوان مثال در دبی ثابت دو مایع برابر با $0/005\ \text{mL/s}$ ، با افزایش دبی گاز از 0 تا $0/1\ \text{mL/s}$ ، ضریب انتقال جرم کاهش و سپس با افزایش دبی گاز تا $0/2\ \text{mL/s}$ ، ضریب انتقال جرم افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: جریان سه فاز، استخراج مایع-مایع، میکروکانال، فاز گاز، انتقال جرم

مقدمه

در برخی از تحقیقات آزمایشگاهی که نیاز به ظرفیت اسمی پایینی برای عملیات استخراج است، لازم است که کنترل کاملی برروی انتقال جرم و نوع جریان تشکیل شده در دستگاه مورد استفاده برای عملیات استخراج صورت گیرد. در تجهیزاتی با مقیاس کوچک معمولاً می‌توان کنترل دقیق تری برروی پدیده‌های انتقال انجام داد و به ویژه در صورت وجود جریان‌های چند فاز می‌توان با استفاده

عملیات استخراج مایع-مایع، یکی از پرکاربردترین عملیات‌های مورد استفاده در صنعت است. این عملیات به منظور جداسازی یک جزء حل شده از یک محلول هموزن مورد استفاده قرار می‌گیرد.

^{*}مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2022.4690.3104) haghshenas@cc.iut.ac.ir

متیل بلو^۲ به عنوان فاز پراکنده استفاده گردید. نتایج نشان داد که کاهش غلظت ماده فعال سطحی در سیستم باعث افزایش تنش سطحی بین فازهای آب-آلی و گازی-آلی گردید. افزایش تنش سطحی بین فاز آبی-آلی باعث بزرگ تر شدن قطرات تشکیل شده از فاز پراکنده شد. در حالی که افزایش تنش سطحی میان فاز گازی-آلی باعث کوچک تر شدن حباب های تشکیل شده گردید.

در پژوهشی دیگر، یو و همکاران [۵] به بررسی افت فشار و الگوی جریان در سیستم آب-نیتروژن-دکان پرداختند. میکروکانال استفاده شده از جنس شیشه بوده و یک مخلوط کننده^۳ به آن متصل شده بود. جریان های لخته ای و موازی-لخته ای، الگوهای جریان مشاهده شده در این کار بودند. جریان لخته ای شامل لخته های متناوب آب و قطرات دکان به همراه حباب های نیتروژن بود. جریان لخته ای هنگامی که جریان شامل آب-دکان یا نیتروژن-دکان است (جزء سوم حذف باشد) نیز قابل مشاهده بود. در این تحقیق، الگوی جریان گاز در آلی در آبی^۴ مشاهده شد. در این الگو حباب یا لخته گاز درون یک لخته بزرگ تر از فاز آلی قرار می گیرد. در تعداد بسیار کمی از تحقیقات انجام شده، لخته فاز گاز درون لخته دو فاز دیگر شده و الگوی جریان امولسیون دوتایی یا G/O/W را تشکیل می دهد. این پدیده در پژوهش ها بصورت کامل مورد مطالعه قرار نگرفته است. به عنوان مثال، همان طور که ذکر شد این الگو در تحقیق یو و همکاران [۵] مشاهده گردید ولی درخصوص روند شکل گیری آن بحث نشده است. در پژوهش حاضر، سعی شده به بررسی دقیق آزمایشگاهی الگوی جریان سه فازی که به صورت امولسیون دوتایی یا گاز در آلی در آبی است پرداخته شود.

از تجهیزاتی مثل میکروسکوپ، الگوی جریان را دقیق تر تحلیل نمود. به همین دلیل، در این گونه موارد خاص، از دستگاه های میکروساختار استفاده می شود. این دستگاه ها، به دلیل کوچک بودن ابعاد، باعث افزایش نسبت سطح به حجم [۱] و در نتیجه، افزایش بازدهی می شوند. در سیستم های میکروساختار نظیر میکروکانال ها، سطح تماس بین فازها حدود ۱۰ تا ۱۰۰۰ برابر بیشتر از دستگاه های متداول است. علاوه بر این، هزینه استفاده از این دستگاه ها نیز بسیار کمتر است [۲]. روش های مختلفی برای تشدید انتقال جرم درون میکروکانال ها مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از این روش ها، تزریق گاز خنثی درون کانال، به منظور ایجاد اختلاط بهتر و بازدهی بیشتر است. اسمان و همکاران [۳] تأثیر اضافه کردن گاز خنثی بر استخراج مایع-مایع را با استفاده از ابزار میکروساختار بررسی کردند. افزودن فاز گاز باعث بهبود الگوی جریان در میکروکانال شد. آنها بازده جریان گاز-مایع-مایع را از نظر انتقال جرم و جداسازی با جریان لخته ای دوفازی مقایسه کردند. استخراج وانیل حل شده در آب به وسیله تولوئن به عنوان سیستم مورد آزمایش انتخاب شد و آزمایشات در زمان های ماند مختلف با تغییر دبی کل جریان انجام گردید. اندازه گیری به کمک تصاویر دقیق صورت گرفت تا تأثیر گاز خنثی بر چرخش درون لخته های مایع دیده شود. ملاحظه شد که افزودن گاز سبب افزایش انتقال جرم در سرعت های جریان بالاتر از ۰/۰۸ m/s می گردد، اما در سرعت های پایین تر گاز، تفاوت چندانی ملاحظه نشد.

هاآو و همکاران [۴] با استفاده از یک میکروراکتور ساخته شده از پلی (متیل متاکریلات)^۱ که دارای سه ورودی بود، به بررسی نحوه تولید قطرات فاز پراکنده و عوامل مؤثر بر آن ها پرداختند. در این پژوهش، هگزادکان به همراه ماده فعال سطحی اسپن-۸۰ به عنوان فاز پیوسته، نیتروژن به عنوان فاز گازی و آب رنگی شده به وسیله شناساگر

1. Poly(methyl methacrylate)

2. Methylene Blue

3. Mixer

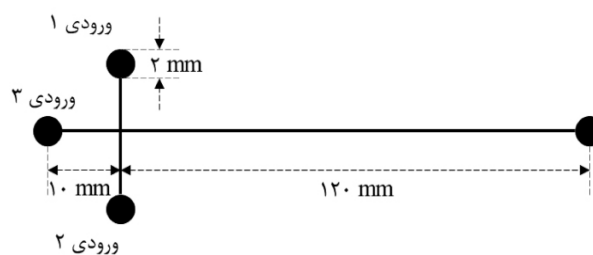
4. Gas in Oil in Water (G/O/W)

شیشه، یک شیشه دیگر که دارای سوراخ‌هایی برای ورود و خروج جریان است، روی آن چسبانده شد. این کار به وسیله حرارت و با استفاده از یک برنامه زمانی مشخص درون کوره انجام گرفت. با این کار شیشه‌ها به خوبی به یکدیگر چسبیده و میکروکانال کاملاً آب‌بندی گردید و دیگر نیازی به استفاده از چسب یا پیچ برای آب‌بندی نبود. عرض کانال ساخته شده $800 \mu\text{m}$ و عمق آن $700 \mu\text{m}$ بود. ابعاد در نظر گرفته شده برای کانال با توجه به محدودیت دستگاه CNC مورد استفاده تعیین گردید. از پمپ‌های سرنگی SP ۱۰۰ شرکت سفیر ثریا سپاهان برای تزریق مواد به کانال استفاده شد. جهت کنترل دقیق دبی گاز از یک کنترل کننده جریان مدل Dyer استفاده گردید. دوربین حرفه‌ای (Canon-EOS D 2000, Japan) برای عکس‌برداری از جریان چندفازی و مشاهده الگوی جریان داخل کانال استفاده شد. سرعت شاتر این دوربین تا $1/4000 \text{ s}$ قابل افزایش بود. به منظور تأمین نور مورد نیاز، یک منبع نور زیر میکروکانال قرار داده شد. برای اتصال سرنگ‌ها به ورودی میکروکانال‌ها، از اسکالپ‌های مورد استفاده در صنعت پزشکی به قطر داخلی 2 mm استفاده گردید. **شکل ۲** شماتیک دستگاه آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. برای انجام آزمایش‌ها، یک سرنگ از محلول 0.05 M سدیم هیدروکسید و سرنگ دیگر از محلول 0.7 M استیک اسید در نرمال هگزان پر شده و روی پمپ‌های سرنگی سوار شدند.

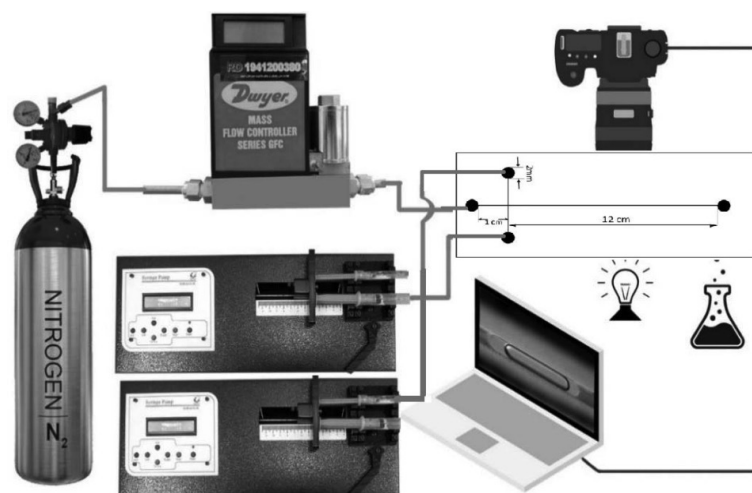
تحلیل و مشاهده الگوی جریان سه فازی امولسیون دو تایی و نقش فاز گاز در عملکرد استخراج مایع-مایع در میکروکانال‌ها از نوآوری‌های این کار می‌باشد.

مواد و تجهیزات

محلول آبی 0.05 M سدیم هیدروکسید به همراه فنول فتالین به عنوان فاز آبی، محلول 0.7 M استیک اسید در نرمال هگزان به عنوان فاز آلی و نیتروژن به عنوان فاز گازی استفاده شد. برای آماده‌سازی مواد واکنش، ابتدا آب مقطر و نرمال هگزان را در یک قیف جداکننده^۱ با یکدیگر به خوبی مخلوط کرده و اجازه داده شد تا از یکدیگر کاملاً جدا شوند. به این ترتیب، دو فاز نسبت به یکدیگر اشباع شده و امکان انتقال نرمال هگزان و آب بین دو فاز آبی و آلی از بین رفت. لذا، اطمینان حاصل می‌شود که استیک اسید تنها جزء منتقل شده بوده است. نرمال هگزان جدا شده را با مقدار مناسب از استیک اسید مخلوط کرده تا محلول 0.7 M استیک اسید به دست آید. آب مقطر جدا شده از قیف جداکننده را نیز با مقداری مشخص از سدیم هیدروکسید جامد مخلوط و به آن چند قطره فنول فتالین اضافه کرده تا برای روش برخط، امکان شناسایی طول تغییر رنگ میسر باشد. از یک میکروکانال شیشه‌ای صلیبی شکل که دارای سه ورودی است، استفاده شد. **شکل ۱** طرح میکروکانال را نشان می‌دهد. طرح کانال توسط دستگاه CNC و با استفاده از مته جنس کارباید بر روی شیشه حک شد. پس از ماشین‌کاری طرح میکروکانال بر روی



شکل ۱ طرح میکروکانال مورد استفاده در این پژوهش



شکل ۲ شماتیک سیستم آزمایش

دبی آن توسط یک کنترل کننده جریان، میزان دبی گاز به دقت کنترل می‌شود. جهت اطمینان از صحت نتایج حاصل، هر آزمایش سه مرتبه تکرار شد تا حداقل خطا ایجاد شود.

روش آنالیز

واکنش خنثی شدن سدیم هیدروکسید و اسید اسید به صورت زیر است:



سطح بین فازهای مخصوص (نسبت سطح یک لخته فاز پراکنده به مجموع حجم دو لخته فاز پراکنده و پیوسته) [۶ و ۷] و ماندگی فاز آلی به صورت زیر قابل تعریف هستند [۸]:

$$\varphi_{\text{org}} = \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{uc}}} = \frac{Q_{\text{org}}}{Q_{\text{org}} + Q_{\text{aq}}} = \frac{1}{1+q} \quad (۲)$$

$$a = \frac{A_{\text{int}}}{V_{\text{uc}}} \quad (۳)$$

که در آن φ_{org} ، a ، A_{int} ، V_{uc} ، $V_{\text{s,org}}$ به ترتیب بیانگر ماندگی فاز آلی، سطح بین فازهای مخصوص (mm^2/mm^3)، سطح یک لخته از فاز پراکنده (mm^2)، حجم سلول واحد متشکل از یک لخته فاز پیوسته و یک لخته فاز پراکنده (mm^3)، حجم لخته فاز آلی (mm^3) و نسبت دبی حجمی فاز آبی به آلی است. نرخ کاهش اسید در لخته فاز آلی برابر است با:

$$\frac{dn_{\text{org}}}{dt} = V_{\text{s,org}} \frac{dC_{\text{org}}}{dt} = \varphi_{\text{org}} V_{\text{uc}} \frac{dC_{\text{org}}}{dt} \quad (۴)$$

برای انجام آزمایشات بدون حضور گاز، ورودی ۳ مسدود شده و تنها دو فاز آبی و آلی از دو ورودی دیگر وارد میکروکانال می‌شدند. زاویه بین ورودی‌های فازهای آبی و آلی در این حالت ۱۸۰° می‌باشد. همزمان با عبور جریان‌ها از میکروکانال و پس از اطمینان از پایدار شدن جریان، با استفاده از دوربین، الگوی جریان درون کانال رصد می‌شد. در هنگام پایدار شدن جریان، الگوی جریان نسبت به زمان عوض نشده و طول لخته‌ها تغییر نمی‌کرد. طولی از میکروکانال که در آن رنگ فاز آبی به سبب خنثی شدن کامل سود در این فاز از قرمز به بی‌رنگ تغییر می‌کرد، به کمک دوربین اندازه‌گیری می‌گردید. برای راحتی کار و جلوگیری از کالیبره کردن مداوم دوربین، یک خط کش با دقت $۰/۵ \text{ mm}$ به نحوی کنار میکروکانال اصلی چسبانده شد که در عکس‌ها قابل رویت باشد. برای بررسی هیدرودینامیک جریان داخل کانال، در هر مرحله از آزمایش حداقل ۲۰ عکس از محل برخورد فازها و همچنین لخته‌های درون میکروکانال گرفته شد تا به کمک آن‌ها ابعاد لخته‌ها به دست آید. این ابعاد برای به دست آوردن سطح بین فازهای استفاده شد. برای آزمایشات جریان سه‌فازی، از ورودی ۳ میکروکانال، فاز گاز تزریق می‌شد. فاز گاز از طریق کپسول وارد خط لوله شده و پس از کنترل دقیق

یکسان هستند. برای محاسبه زمان تماس در حالت سه فاز و مقایسه آن با حالت دو فاز از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$t = \frac{A_{mc} L_{mt} \left(1 - \frac{V_g}{V_{uc}} \right)}{Q_{org}} \quad (12)$$

V_g حجم یک لخته فاز گاز (mm^3) و V_{uc} حجم سلول واحد (mm^3) است. برای محاسبه ماندگی از رابطه ۱۳ استفاده شده است:

$$\phi_{org} = \frac{Q_{org}}{Q_{org} + Q_{aqu} + Q_g} \quad (13)$$

Q_g دبی حجمی فاز گاز (mm^3/s) است. برای محاسبه سطح بین فاز و مخصوص در حالت دو فازی درون یک کانال مستطیلی می‌توان نوشت [۶ و ۱۲]:

$$a = \frac{2L_f(D+W) + S_{caps}}{WDL_{uc}} \quad (14)$$

که در آن L_f ، L_{uc} ، D ، W و S_{cap} به ترتیب بیانگر عمق یا ارتفاع میکروکانال (mm)، عرض میکروکانال (mm)، مجموع طول یک لخته پراکنده و پیوسته (mm)، طول فیلم دیواره (mm) و مساحت کلاهک لخته‌ها می‌باشند. این پارامترها در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق این شکل، در حالت دوفازی، مقدار L_d بیانگر طول لخته فاز پراکنده می‌باشد.

نتایج

نتایج این پژوهش، در دو بخش مایع-مایع (بدون حضور گاز) و گاز-مایع-مایع ارائه می‌شود.

سیستم مایع-مایع بدون حضور گاز

بررسی مکانیزم جریان دو فازی

شکل ۴ مکانیزم تشکیل لخته در محل اتصال ورودی‌ها را نشان می‌دهد. به سبب آب دوست بودن شیشه، فاز آبی به صورت پیوسته و فاز آلی به شکل پراکنده جریان می‌یافت. تغییرات طول لخته‌های فازهای آبی و آلی نسبت به دبی کل جریان در شکل ۵ نشان داده شده است. افزایش دبی یا به عبارت دیگر سرعت جریان، فرآیند قطع شدن فاز پراکنده توسط فاز پیوسته را تسریع می‌کند.

نرخ کاهش اسید را می‌توان با کمک ضریب کلی انتقال جرم به صورت زیر نیز بیان نمود:

$$\frac{dn_{org}}{dt} = -A_{int} K_L (C_{org} - C_{org}^*) \quad (5)$$

با مساوی قرار دادن دو رابطه ۴ و ۵ و اعمال رابطه ۳ برای سطح بین فاز خواهیم داشت:

$$\phi_{org} \frac{dC_{org}}{dt} = -K_L a (C_{org} - C_{org}^*) \quad (6)$$

غلظت اسید در توده^۱ فاز آبی برابر با صفر است زیرا اسید منتقل شده به فاز آبی در فصل مشترک بین دو فاز به سرعت با سدیم هیدروکسید واکنش داده و فرصت انتقال به داخل توده فاز آبی را پیدا نمی‌کند [۹ و ۱۰]. بنابراین خواهیم داشت:

$$C_{org}^* = mC_{aqu} = 0 \quad (7)$$

در رابطه فوق، m شیب منحنی تعادلی بین غلظت اسید در دو فاز آبی و آلی می‌باشد. با جای گذاری روابط ۷ و ۲ در رابطه ۶ داریم:

$$\frac{1}{1+q} \frac{dC_{org}}{dt} = -K_L a C_{org} \quad (8)$$

با انتگرال گیری از معادله بالا از ابتدای کانال تا طولی از کانال که تمام سدیم هیدروکسید توسط اسید خنثی شود (طول تغییر رنگ فاز آبی از قرمز به بی‌رنگ پس از اتمام همه سدیم هیدروکسید موجود در این فاز)، رابطه ذیل حاصل می‌شود [۱۱]:

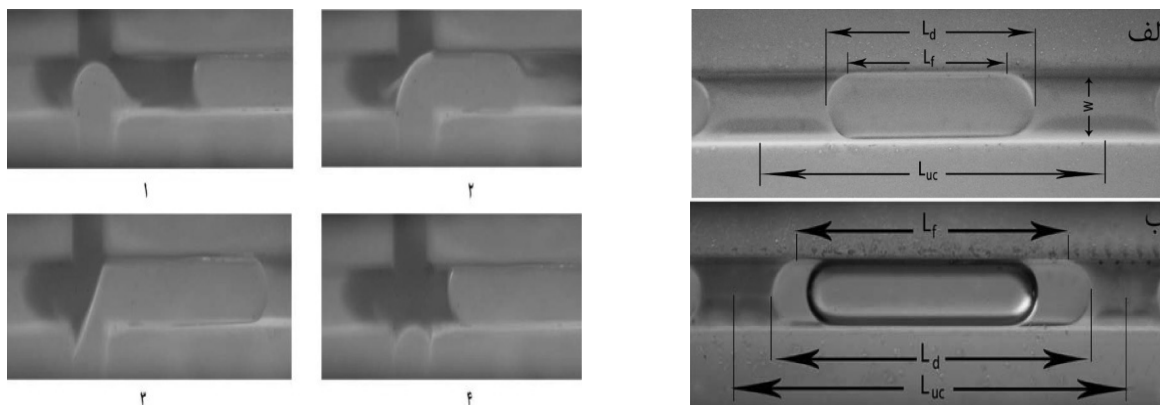
$$K_L a = \frac{1}{t(1+q)} \ln \left(\frac{C_{org}^0}{C_{org}^t} \right) \quad (9)$$

پارامترهای τ و C_{org}^τ به ترتیب زمان اقامت برای تغییر رنگ فاز آبی و غلظت استیک اسید در فاز آلی هنگام تغییر رنگ است:

$$t = \frac{A_{mc} L_{mt}}{Q_{org}} \quad (10)$$

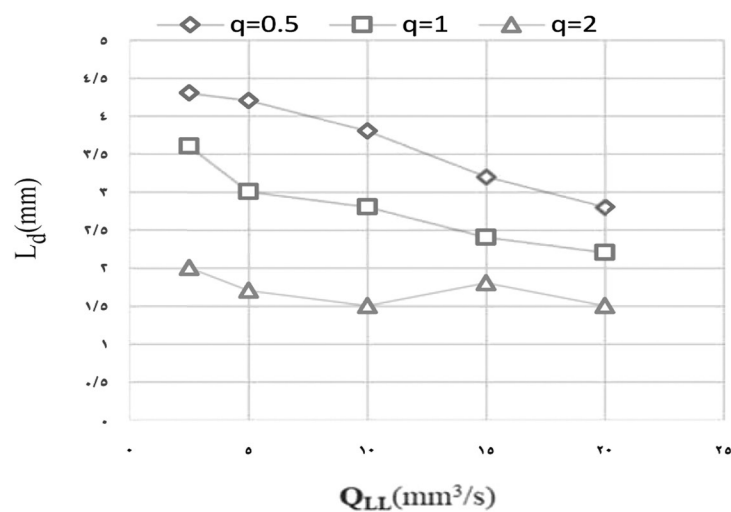
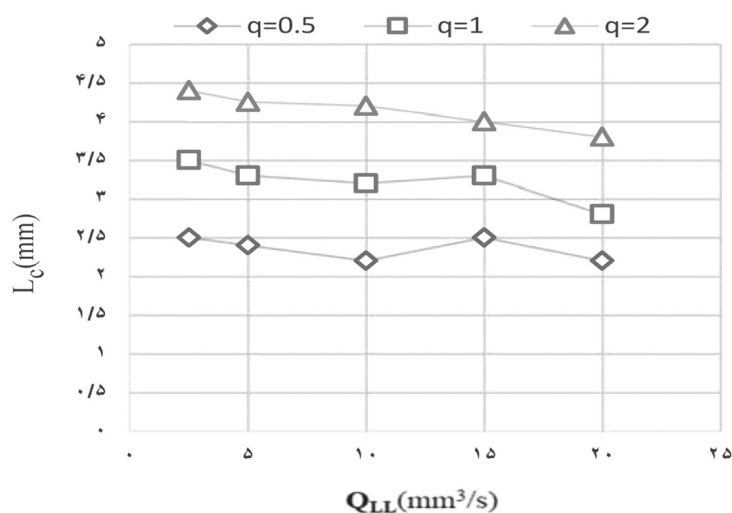
$$C_{org}^t = C_{org}^0 - q C_{NaOH,aqu}^0 \quad (11)$$

در این روابط، C_{org}^0 ، L_{mt} ، A_{mc} و $C_{NaOH,aqu}^0$ به ترتیب بیانگر سطح مقطع میکروکانال (mm^2)، طول تغییر رنگ فاز آبی (mm)، غلظت اولیه استیک اسید در فاز آلی (mol/L) و غلظت اولیه سدیم هیدروکسید در فاز آبی (mol/L) است. به دلیل تشکیل لخته‌های فاز گاز درون فاز آلی، تمام موارد بالا به جز زمان اقامت و ماندگی برای حالت دو فازی و سه فازی



شکل ۳ لخته‌های تشکیل شده در حالت الف) دو فازی و ب) سه فازی

شکل ۴ مراحل تشکیل لخته در حالت دو فازی در این پژوهش (دبی کل برابر با ۱۵ mL/min است)



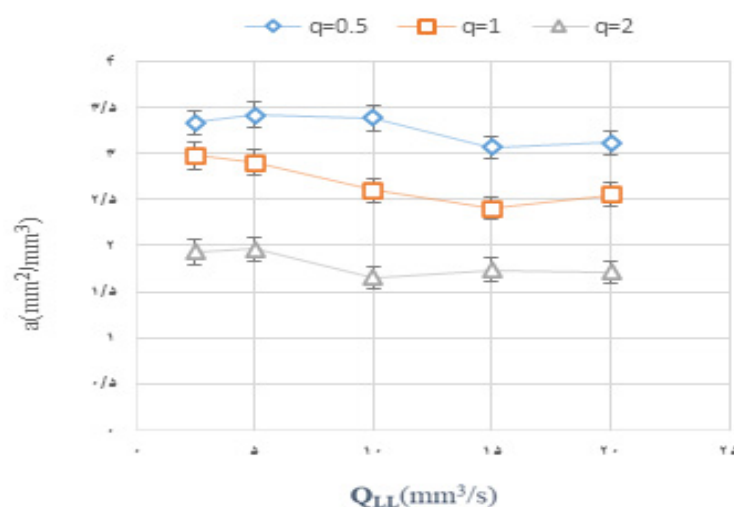
شکل ۵ تغییرات طول لخته‌های فاز آبی (L_e) و فاز آلی (L_d) با دبی جریان

است. **شکل ۶** تغییرات سطح بین فازي مخصوص در جریان لخته‌ای درون کانال را نسبت به دبی کلی جریان نشان می‌دهد. تغییرات دبی کلی جریان بر سطح بین فازي مخصوص اثر قابل توجهی نداشته است. چرا که کاهش طول لخته‌های فاز پراکنده و پیوسته قابل مقایسه بوده است. با افزایش نسبت دبی حجمی فاز آبی به آلی، سطح بین فازي مخصوص کاهش می‌یابد چرا که همزمان طول لخته فاز آبی (پیوسته) افزایش و طول لخته فاز آلی (پراکنده) کاهش یافته و در نتیجه سطح بین فازي در یک سلول واحد کاهش قابل توجه خواهد داشت. به عنوان مثال، در دبی کل $20 \text{ mm}^3/\text{s}$ ، با افزایش q از 0.5 به 2 ، سطح بین فازي مخصوص حدود 80% کاهش پیدا کرده است. اثر افزایش دبی کل بر ضریب کلی-حجمی انتقال جرم در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش دبی کلی، ضریب انتقال جرم افزایش یافته است. افزایش دبی جریان‌ها با تشدید اختلاط درون سیستم، منجر به کاهش مقاومت‌های انتقال جرم شده است. برای مثال در $q=2$ با تغییر Q_{LL} از $5 \text{ mm}^3/\text{s}$ به $20 \text{ mm}^3/\text{s}$ ، ضریب کلی انتقال جرم در حدود 130% افزایش پیدا کرده است.

نیرویی که باعث می‌شود فاز پیوسته، فاز پراکنده را قطع کند، اختلاف فشار بین قبل و بعد از لخته در حال تشکیل از فاز پراکنده است. با افزایش دبی کل، این اختلاف فشار بیشتر شده و فاز پیوسته در فرکانس بالاتری فاز پراکنده را قطع می‌کند که این امر باعث کوچک‌تر شدن لخته‌های دو فاز می‌شود.

بررسی هیدرودینامیک و انتقال جرم جریان دو فازي

شکل ۵ همچنین تغییرات طول لخته‌های هر دو فاز در نسبت‌های متفاوت دبی حجمی فاز آبی به آلی (q) را نشان می‌دهد. افزایش نسبت دبی حجمی فازها باعث کاهش طول لخته‌های فاز آلی می‌شود. در حالی که افزایش نسبت دبی حجمی، باعث افزایش طول لخته‌های فاز آبی می‌شود. دلیل این پدیده بسیار روشن است. هر کدام از فازها که دبی بیشتری داشته باشند، طبیعتاً سهم بیشتری در تشکیل لخته‌ها دارند و حجم بیشتری از کانال را پر می‌کنند. در نتیجه لخته بزرگ‌تری را هم تشکیل می‌دهد. به عنوان مثال، در دبی کلی $20 \text{ mm}^3/\text{s}$ ، با افزایش q از 0.5 به 2 ، طول لخته‌های فاز آبی (L_e) حدود 65% افزایش و طول لخته‌های فاز آلی (L_d) حدود 85% کاهش یافته



شکل ۶ تغییرات سطح بین فازي مخصوص نسبت به دبی جریان

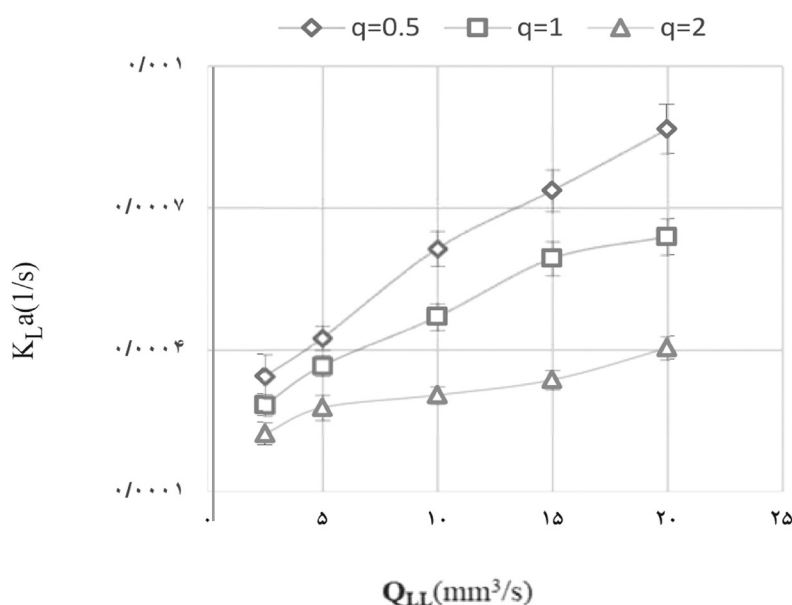
با توجه به این که با تغییر دبی کلی جریان، سطح بین فازی مخصوص تغییرات قابل توجهی نداشت، تمامی این بهبود در ضریب انتقال جرم را می توان به کاهش مقاومت انتقال جرم اطلاق نمود. با توجه به شکل ۷، افزایش نسبت دبی ها در یک دبی کل ثابت باعث کاهش ضریب کلی-جمعی انتقال جرم شده است. علت این مشاهده، کاهش قابل توجه سطح بین فازی مخصوص با نسبت دبی فازها است.

سیستم سه فازی گاز-مایع-مایع

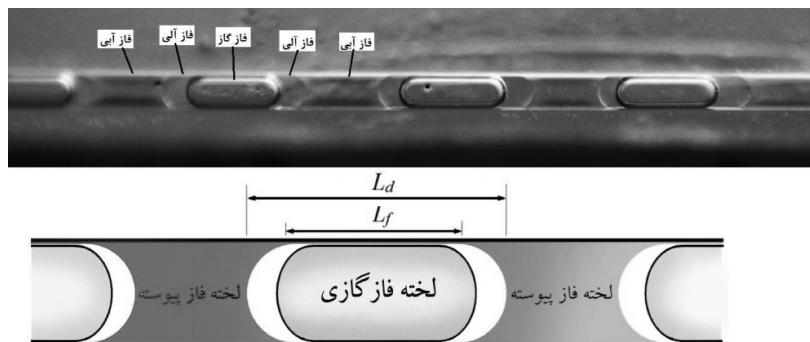
بررسی مکانیزم جریان سه فازی

در اکثر پژوهش های انجام شده در این حوزه، هنگام تزریق گاز به یک سیستم دو فازی مایع-مایع، الگوی جریانی شبیه به حالت دو فازی ایجاد

می شود با این تفاوت که الگوی جریان به صورت لخته های یکی در میان از فازهای آبی، آلی و گازی تشکیل می گردد. ولی در موارد اندکی از پژوهش ها، الگوی به دست آمده به صورت امولسیون دوتایی یا گاز در آلی در آب تشکیل می شود. چون تشکیل این نوع از الگوی جریان سه فازی به ندرت اتفاق می افتد، این الگوی جریان کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه به بررسی این جریان سه فازی پرداخته خواهد شد. شکل ۸ الگوی جریان تشکیل شده در این پژوهش را نشان می دهد. تشکیل امولسیون دوتایی در میکروکانال به تعادل میان نیروهای بین سطحی سیالات درگیر بستگی دارد، که در این حالت نیروهای ویسکوز قابل اغماض هستند.



شکل ۷ تغییرات ضریب کلی انتقال جرم نسبت به دبی کلی جریان در نسبت های دبی متفاوت



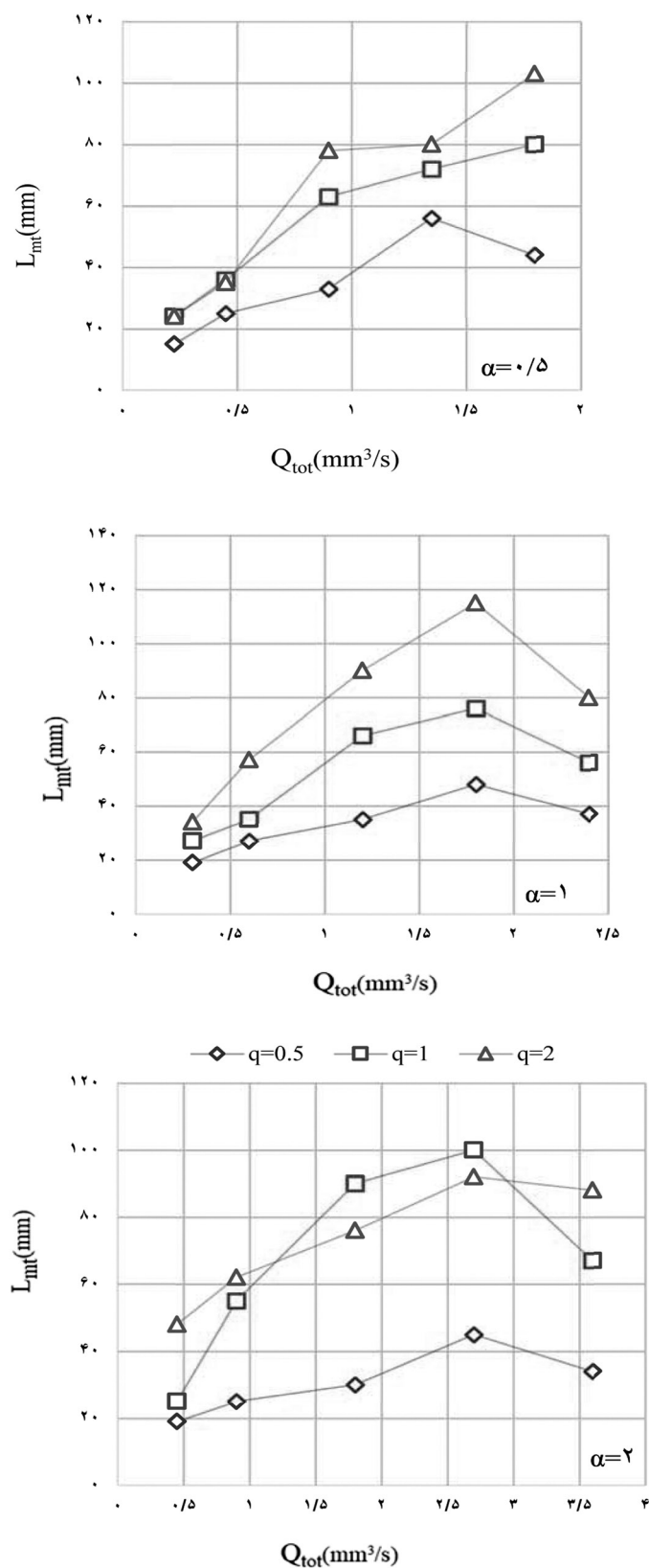
شکل ۸ الگوی جریان تشکیل شده در این پژوهش

هنگامی که کشش بین سطحی فازهای پراکنده کمتر از کشش بین سطحی هر کدام از فازهای پراکنده با فاز پیوسته باشد، این پدیده (امولسیون دو تایی) رخ می‌دهد. در این حالت یکی از فازهای پراکنده که دارای نیروی بین سطحی بیشتری با فاز پیوسته است، به درون فاز دیگر نفوذ می‌کند. دلیل رخ دادن این پدیده می‌تواند این باشد که سیستم همیشه سعی می‌کند تا به پایدارترین حالت از لحاظ انرژی دست پیدا کند و با صرف کمترین انرژی خود را با شرایط سازگار کند. پس سیستم تلاش می‌کند مایعاتی که بیشترین نیروی بین سطحی را به یکدیگر وارد می‌کنند، از یکدیگر دورتر نگه دارد. چون نیروی بین سطحی میان فاز آبی-فاز گازی بیشتر از نیروی بین سطحی فاز آبی-فاز آلی و فاز گازی-فاز آلی است، گاز به درون فاز آلی نفوذ کرده تا سیستم به پایدارترین حالت خود برسد [۵ و ۱۳]. از دیگر مشاهدات این امر بود که لخته‌های گازی درون لخته‌های آلی متحرک بوده و به سمت عقب یا جلوی لخته حرکت می‌کردند ولی هیچ‌گاه از لخته آلی جدا نشده و وارد فاز آبی نمی‌شدند. با افزایش دبی فاز گاز در دبی ثابت مایعات، رژیم جریان از لخته‌ای به موازی تغییر می‌کرد بدین نحو که فاز گاز در مرکز به صورت پیوسته جریان یافته و دو مایع را در کناره‌های کانال فشرده می‌نمود. در این حالت نیروی اینرسی گاز بر نیروهای تنش سطحی دو مایع چیره شده است [۱۵ و ۱۶]. مقدار دبی گاز که در آن، جریان موازی تشکیل شود به دبی مایعات بستگی دارد. هرچه مجموع دبی مایعات کمتر باشد، دبی مورد نیاز از گاز برای تشکیل حالت موازی بیشتر می‌شود. در این پژوهش تحت شرایط $Q_{LL} = 2q$ برابر با $2 \text{ mm}^3/\text{s}$ و $\alpha = 10$ جریان موازی تشکیل گردید (α نسبت دبی گاز به مجموع دبی‌های مایعات می‌باشد).

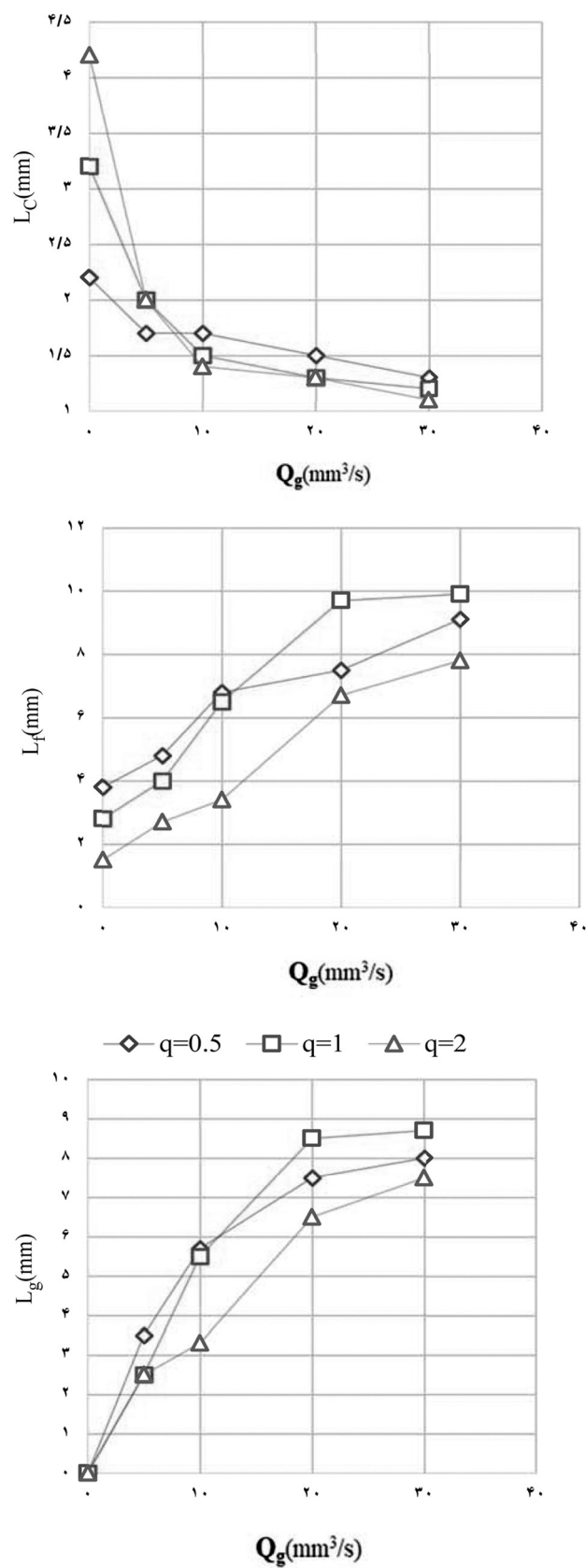
بررسی هیدرودینامیک و انتقال جرم جریان سه فاز

شکل ۹ طول تغییر رنگ نسبت به تغییرات دبی جریان‌ها را در سه حالت $\alpha = 0.5$ ، $\alpha = 1$ و $\alpha = 2$ نشان

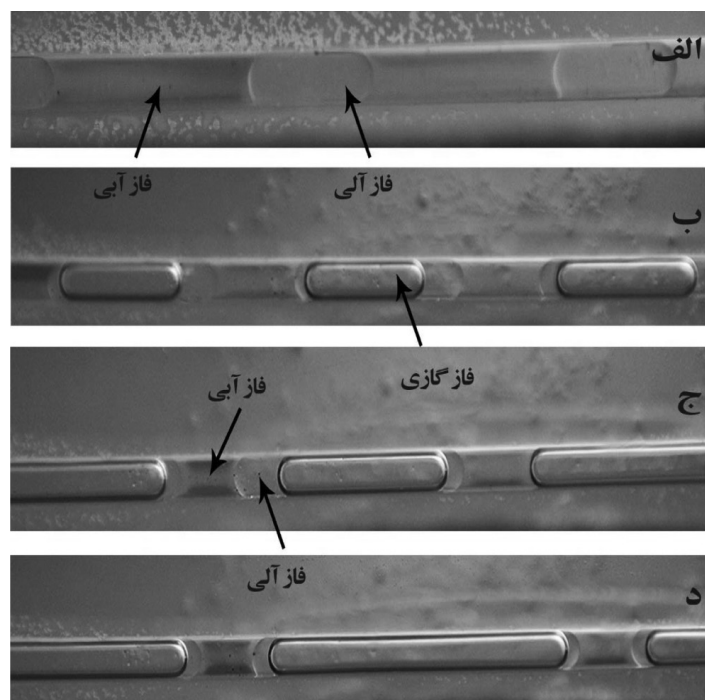
می‌دهد. همانطور که گفته شد، طول تغییر رنگ نشان‌دهنده طولی از کانال است که در آن واکنش تمام شده و تمام سدیم هیدروکسید به وسیله اسید خنثی شده است. افزایش دبی جریان‌ها باعث شده واکنش خنثی شدن به طول بیشتری نیاز داشته باشد. نرخ افزایش طول تغییر رنگ در دبی‌های پایین‌تر بیشتر از دبی‌های بالاتر است. با افزودن دبی گاز، به دلیل افزایش سرعت حرکت سیالات درون کانال، زمان تماس میان دو مایع کمتر شده و این امر باعث افزایش طول تغییر رنگ شده است. با افزایش بیشتر دبی گاز، طول تغییر رنگ در دبی‌های بسیار بالا کاهش یافته است. به عبارت دیگر، نتایج نشان می‌دهد تزریق گاز با این دبی بالا منجر به چیره شدن بهبود اختلاط در سیستم بر کاهش زمان ماند گشته و طول تغییر رنگ را کاهش داده است. **شکل ۱۰** تغییرات طول لخته‌های هر سه فاز را نسبت به تغییرات دبی گاز نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، افزایش دبی گاز در دبی ثابت مایعات، باعث کوچک‌تر شدن لخته‌های فاز آبی و بزرگ‌تر شدن لخته‌های فاز آلی و گازی شده است. چون لخته فاز گازی درون لخته فاز آلی قرار داشته، بزرگ‌تر شدن لخته فاز گازی با دبی جریان گاز، باعث بزرگ‌تر شدن لخته فاز آلی شده است. به عنوان مثال، با تغییر Q_g از $5 \text{ mm}^3/\text{s}$ به $20 \text{ mm}^3/\text{s}$ ، مقادیر L_g ، L_a و L_g به ترتیب ۳۰٪ کاهش، ۲۴۰٪ افزایش و ۲۴۰٪ افزایش یافته‌اند. **شکل ۱۱** نمونه تصاویری از درون کانال را نشان می‌دهد که در آن‌ها، طول لخته‌ها با تغییر دبی گاز مطابق آنچه در **شکل ۱۰** بحث شد، تغییر کرده‌اند. **شکل ۱۲** تغییرات سطح بین فازی مخصوص با دبی فاز گازی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتایج مشخص است، افزایش دبی فاز گاز باعث افزایش سطح بین فازی مخصوص شده است. همچنین، به‌طور کلی با افزایش نسبت q از ۰/۵ به ۲، سطح بین فازی مخصوص مانند جریان دو فازی، کاهش یافته است.



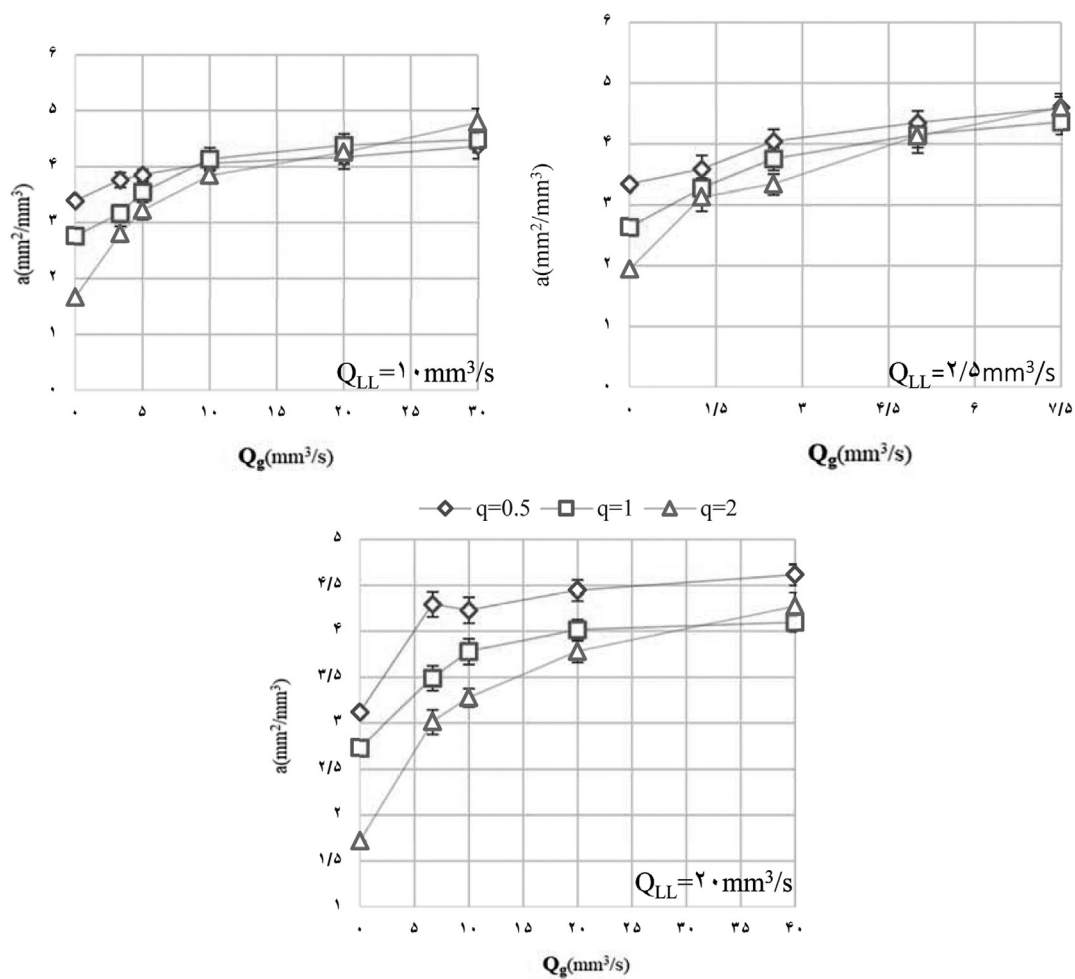
شکل ۹ وابستگی طول تغییر رنگ در حالت سه فاز به دبی فازها



شکل ۱۰ تغییرات طول لخته‌ها نسبت به تغییرات دبی حجمی گاز برای $Q_{LL}=10 \text{ mm}^3/\text{s}$



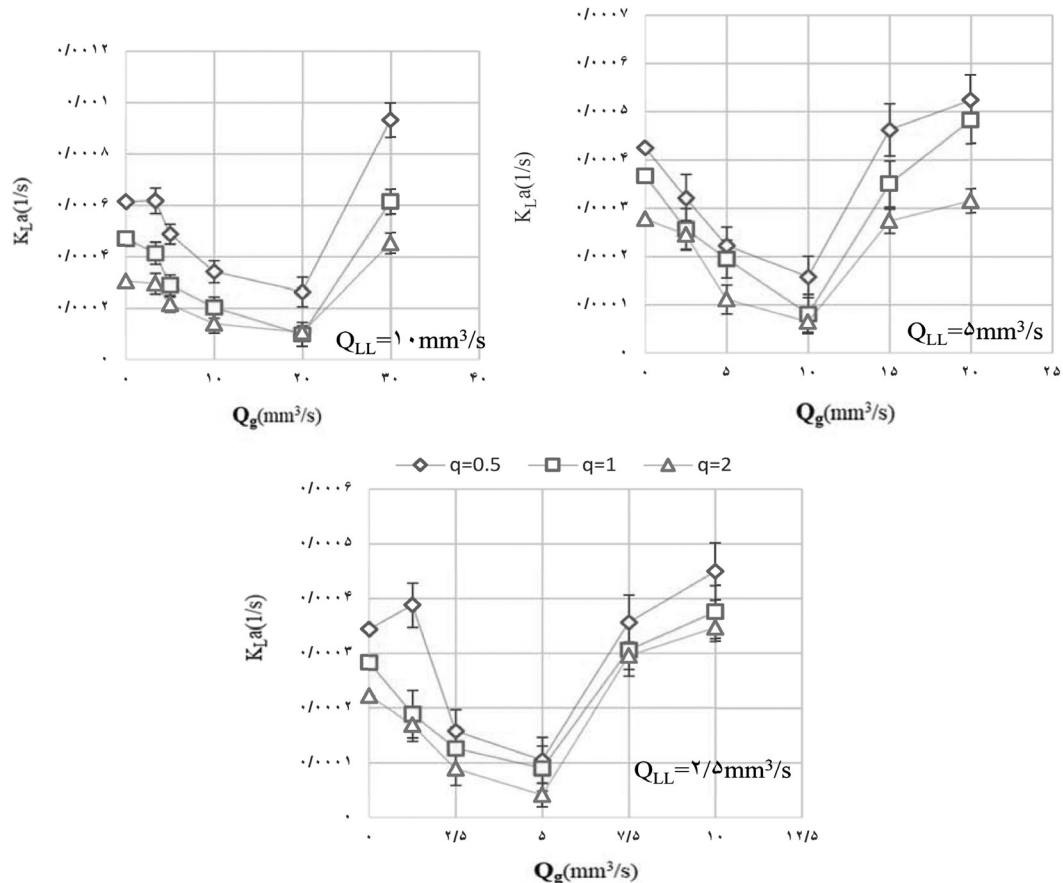
شکل ۱۱ لخته‌های سه فاز در دبی ثابت دو مایع $Q_{LL}=2.5 \text{ mm}^3/\text{s}$ (الف و $\alpha=0$ ، ب $\alpha=0.5$ ، ج $\alpha=1$ و د $\alpha=2$)



شکل ۱۲ تغییرات سطح بین فازی مخصوص با دبی فاز گاز در دبی ثابت دو مایع.

لخته‌های فاز آلی غلبه کرده و به‌طور کلی، باعث افزایش ضریب انتقال جرم شود. به‌عنوان مثال در $Q_{LL}=5 \text{ mm}^3/\text{s}$ ، با افزایش دبی گاز از ۰ تا $10 \text{ mm}^3/\text{s}$ ، ضریب انتقال جرم کاهش و سپس با افزایش دبی از $10 \text{ mm}^3/\text{s}$ به $20 \text{ mm}^3/\text{s}$ ، ضریب انتقال جرم افزایش یافته است. تنها در صورتی استفاده از گاز به منظور افزایش انتقال جرم موثر بوده که نسبت α بیشتر از ۳ باشد. بنابراین نتیجه حائز اهمیت نتایج این امر است که نمی‌توان انتظار داشت با تزریق گاز همیشه ضریب کلی-جمعی انتقال جرم بهبود داشته باشد و آستانه‌ای برای آن وجود دارد. درخصوص اثر دبی فاز گاز بر ضریب انتقال جرم نتایج مختلفی گزارش شده است. در برخی تحقیقات از جمله سو و همکاران [۱۴] گزارش شده که ضرایب کلی انتقال جرم هنگام تزریق گاز تقریباً دو برابر حالت بدون گاز است.

در شکل ۱۳ تغییرات ضریب کلی-جمعی انتقال جرم نسبت به تغییرات دبی فاز گاز نشان داده شده است. در بازه‌ای از نمودار، افزایش دبی فاز گاز باعث کاهش ضریب انتقال جرم شده است. با توجه به این‌که افزایش دبی گاز در تمام بازه‌ها باعث افزایش سطح بین‌فازی مخصوص می‌شود، کاهش ضریب کلی-جمعی انتقال جرم به سبب افزایش مقاومت انتقال جرم در فاز آلی ناشی از افزایش طول لخته‌های این فاز است. به بیان دیگر، در دبی‌های پایین گاز، اغتشاش در سیستم و کاهش مقاومت‌های درون فازها توان غلبه بر عامل منفی افزایش طول لخته فاز آلی را ندارد. در دبی‌های بالاتر گاز، ضریب کلی-جمعی انتقال جرم با افزایش دبی گاز بهبود داشته است. افزایش چشم‌گیر اغتشاش درون سیستم و به دنبال آن، کاهش مقاومت انتقال جرم توانسته بر افزایش طول



شکل ۱۳ نمودار ضریب کلی انتقال جرم برحسب تغییرات دبی جمعی گاز

به دلیل وارد شدن لخته فاز گازی به درون لخته فاز آلی، افزایش دبی گاز در دبی ثابت مایعات باعث بزرگ‌تر شدن لخته فاز آلی و گازی شده ولی لخته فاز آبی کوچک‌تر شده است. این در حالیست که برخی پژوهش‌های پیشین کاهش طول لخته‌های هر دو فاز آبی و آلی با افزایش دبی گاز را مشاهده کرده بودند.

در این پژوهش مشاهده شد که افزایش دبی گاز همیشه باعث افزایش ضریب انتقال جرم نمی‌شود. با وجود اینکه افزایش دبی گاز منجر به افزایش سطح بین فازی شد، ولی به دلیل افزایش قابل توجه طول لخته‌های فاز آلی، در مجموع در دبی‌های پایین گاز کاهش ضریب انتقال جرم مشاهده شد. در سرعت‌های بالاتر گاز، کاهش مقاومت‌های انتقال جرم به سبب بهبود چشم‌گیر اختلاط توانسته بر طویل شدن طول لخته‌های فاز آلی غلبه کرده و در مجموع باعث افزایش ضریب انتقال جرم شود. افزایش دبی گاز به بیش از مقدار مشخصی، باعث تغییر جریان درون کانال از لخته‌ای به موازی شده و دو فاز آبی و آلی در کناره‌های کانال به یکدیگر فشرده شدند.

نتایج نشان داد که استفاده از فاز گاز زمانی منطقی است که دبی فاز گاز حداقل سه برابر مجموع دبی فازهای دو مایع باشد و در غیر این صورت، استفاده از گاز به منظور افزایش انتقال جرم منطقی نبوده و باید از روش‌های دیگر استفاده کرد.

اما در برخی دیگر از تحقیقات از جمله اسمان و همکاران [۳]، روی ما و همکاران [۱۷] و آووکی و همکاران [۱۸]، یک آستانه سرعت برای اثر بهبود دهنده جریان گاز روی انتقال جرم گزارش شده و نتایج حاصل از تحقیق حاضر را تایید می‌نمایند. در تحقیق ارائه شده توسط آووکی و همکاران [۱۸]، در سرعت‌های پایین گاز یک حالت ناپایدار در سیستم ایجاد شده که سبب افت انتقال جرم می‌شود. همچنین، طبق نتایج به دست آمده توسط روی ما و همکاران [۱۷] که از هوا بعنوان فاز گاز استفاده نموده‌اند، ضریب انتقال جرم در دبی‌های پایین هوا کمتر از دبی‌های بالا بوده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور افزایش میزان انتقال جرم در استخراج مایع-مایع درون میکروکانال، گاز به درون سیستم دو فازی تزریق و نتایج آن با حالت دو فازی بدون گاز مقایسه شد.

نوع الگوی جریان تشکیل شده در این پژوهش به‌ندرت در پژوهش‌های مشابه اتفاق افتاده است. در اکثر پژوهش‌ها الگوی جریان به‌صورت لخته‌های یکی در میان از فازهای آبی، آلی و گازی است. ولی در این پژوهش به دلیل اختلاف در نیروهای تنش سطحی بین فاز گازی با فاز آبی و آلی، لخته‌های گازی به درون فاز آلی نفوذ کرده تا سیستم به پایدارترین حالت از لحاظ انرژی دست یابد.

مراجع

- [1]. Tang J, Zhang X, Cai W, Wang F (2013) Liquid-liquid extraction based on droplet flow in a vertical micro-channel, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 49: 185-192.
- [2]. Kashid M N, Renken A, Kiwi-Minsker L (2011) Gas-liquid and liquid-liquid mass transfer in microstructured reactors, *Chemical Engineering Science*, 66, 17: 3876-3897.
- [3]. Assmann N, von Rohr P R (2011) Extraction in microreactors: Intensification by adding an inert gas phase, *Chemical engineering and processing: process intensification*, 50, 8: 822-827.
- [4]. Hao Y, Jin N, Wang Q, Zhou Y, Zhao Y, Zhang X, Lü H (2020) Dynamics and controllability of droplet fusion under gas-liquid-liquid three-phase flow in a microfluidic reactor, *RSC Advances*, 10, 24: 14322-14330.
- [5]. Yue J, Rebrov E, Schouten J (2014) Gas-liquid-liquid three-phase flow pattern and pressure drop in a microfluidic chip: Similarities with gas-liquid/liquid-liquid flows, *Lab on a Chip*, 14, 632-1649.
- [6]. Di Miceli Raimondi N., Prat L, Gourdon C, Tasselli J (2014) Experiments of mass transfer with liquid-liquid slug flow in square microchannels, *Chemical Engineering Science*, 105: 169-178.

- [7]. Tsaoulidis D, Angeli P (2015) Effect of channel size on mass transfer during liquid-liquid plug flow in small scale extractors, *Chemical Engineering Journal*, 262: 785-793.
- [8]. Zhao Y, Su Y, Chen G, Yuan Q (2010) Effect of surface properties on the flow characteristics and mass transfer performance in microchannels, *Chemical Engineering Science*, 65, 5: 1563-1570.
- [9]. Burns J R, Ramshaw C (2001) The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries, *Lab on a Chip*, 1, 1: 10-15.
- [10]. Dessimoz A L, Cavin L, Renken A, Kiwi-Minsker L (2008) Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors, *Chemical Engineering Science*, 63, 16: 4035-4044.
- [11]. Sattari-Najafabadi M, Nasr Esfahany M, Wu Z, Sundén B (2017) Hydrodynamics and mass transfer in liquid-liquid non-circular microchannels: Comparison of two aspect ratios and three junction structures, *Chemical Engineering Journal*, 322: 328-338.
- [12]. Sattari-Najafabadi M, Sundén B, Wu Z, Nasr Esfahany M (2016) Influence of physical properties of phases on hydrodynamics and mass transfer characteristics of a liquid-liquid circular microchannel, *International conference on nanochannels, microchannels, and minichannels*, ICNMM2016-7954, V001T03A003, Washington.
- [13]. Liu Y, Chen G, Yue J (2020) Manipulation of gas-liquid-liquid systems in continuous flow microreactors for efficient reaction processes, *Journal of Flow Chemistry*, 10, 1: 103-121.
- [14]. Su Y, Chen G, Zhao Y, Yuan Q (2009) Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer by gas agitation in a microchannel, *AIChE Journal*, 55, 8: 1948-1958.
- [15]. Yao C, Ma H, Zhao Q, Liu Y, Zhao Y, Chen G (2020) Mass transfer in liquid-liquid Taylor flow in a microchannel: Local concentration distribution, mass transfer regime and the effect of fluid viscosity, *Chemical Engineering Science*, 223: 115734.
- [16]. Yao C, Liu Y, Zhao S, Dong Z, Chen G (2017) Bubble/droplet formation and mass transfer during gas-liquid-liquid segmented flow with soluble gas in a microchannel, *AIChE Journal*, 63, 5: 1727-1739.
- [17]. Rui Ma, Fan C, Wang Y, Luo J, Li J, Komarneni S (2020) Gas-Liquid-liquid Extraction in a Novel Rotating Microchannel Extraction, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28: 2523-2532.
- [18]. Aoki N, Ando R, Mae K (2011) Gas-liquid-liquid slug flow for improving liquid-liquid extraction in miniaturized channels, *Industrial Engineering Chemical Research*, 50: 4672-4677.