



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

ISSN 1234-4354

2008

**T. XXXII
z. 1**

**PRACE WYDZIAŁU
INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ**

ANTONI ROŻEŃ

**MIKROMIESZANIE PŁYNÓW
RÓŻNIĄCYCH SIĘ LEPKOŚCIĄ
W UKŁADACH Z PRZEPLYWEM LAMINARNYM**



**OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
WARSZAWA 2008**

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**PRACE WYDZIAŁU
INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ**

T. XXXII, z. 1

REPORTS OF THE FACULTY
OF CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING

Vol. XXXII, no. 1



WARSAWA 2008

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

RADA REDAKCYJNA

Leon Gradoń – *przewodniczący*
Jerzy Bałdyga, Ryszard Pohorecki,
Andrzej Pacek (University of Birmingham),
Władysław Szymański (Uniwersytet Wiedeński)

REDAKTOR NAUKOWY

Andrzej Biń

Redakcja – Anna Fijewska-Makowska

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

00-644 Warszawa, ul. Polna 50, tel. 022-825-75-18

Księgarnia internetowa www.wydawnictwopw.pl

PUBLISHING HOUSE OF THE WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

00-644 Warsaw, Poland, Polna 50, phone 48-22-825-75-18

Internet booksellers www.wydawnictwopw.pl



MIKROMIESZANIE PŁYNÓW RÓŻNIĄCYCH SIĘ LEPKOŚCIĄ W UKŁADACH Z PRZEPLÝWEM LAMINARNYM

Antoni Rozeń

Zakład Mechaniki Technicznej i Dynamiki Procesowej

Rękopis dostarczono 7.01.2008 r.

Praca poświęcona jest mieszanii na skalę molekularną (mikromieszanii) płynów w warunkach przepływu laminarnego, a w szczególności wpływowi różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg mikromieszania oraz szybkich i bardzo szybkich homogenicznych reakcji chemicznych.

W ramach pracy przedstawiono elementarne mechanizmy mikromieszania oraz dokonano krytycznego przeglądu dostępnych w literaturze metod modelowania i symulacji procesów mikromieszania w przepływie laminarnym. Przedyskutowano również metody pozwalające ściśle określić wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg deformacji elementów płynu i lokalne pole przepływu.

Następnie na tej podstawie sformułowano własny model matematyczny mikromieszania, opisujący mikromieszanie w ujęciu Lagrange'a, jako proces dyfuzyjnego przyspieszonego przez konwekcję transportu masy zachodzącego w elementach płynu w trzech wymiarach przestrzennych. Dzięki zastosowaniu wielowymiarowego opisu mikromieszania model ten pozwala, w odróżnieniu od wcześniejszych modeli, uchwycić bezpośrednio wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg tych wszystkich procesów, które są częściowo lub całkowicie kontrolowane przez mieszanie na poziomie molekularnym. Poprawność przestrzennego modelu mikromieszania została potwierdzona przez porównanie wyników modelowania z wynikami badań doświadczalnych, przeprowadzonych przy użyciu metody reaktywnego znacznika (układ konkurencyjnych i równoległych reakcji chemicznych) w dwóch różnych układach: wytłaczarce dwuśrubowej o działaniu ciągłym i reaktorze zbiornikowym z mieszałem ślimakowym i dyfuzorem o działaniu półokresowym. W ten sposób osiągnięto podstawowy cel badawczy.

Pozostałe wyniki tej pracy to: uściślenie definicji efektywności energetycznej mieszania, wyznaczenie skali i ram czasowych wpływu różnicy lepkości mieszanych płynów na szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu oraz określenie warunków bezpiecznego stosowania jednowymiarowych modeli mikromieszania.

OZNACZENIA – SYMBOLS

- A – pole powierzchni kontaktu, m^2
intermaterial surface area
- a – promień kropli (włókna) lub połówkowa grubość warstewki, m
drop (filament) radius or half striation thickness
- a_i – długość półosi elipsy, m
length of an ellipse semi-axis
- a_V – pole właściwe powierzchni kontaktu płynów na jednostkę objętości, m^{-1}
specific intermaterial surface area per unit volume
- C – bezwymiarowe stężenie znacznika
dimensionless tracer concentration
- Ca – liczba kapilarna
capillary number
- c – stężenie znacznika, $mol \cdot m^{-3}$
tracer concentration
- c_i – stężenie i -tego reagenta, $mol \cdot m^{-3}$
concentration of i -th reactant
- $c_{A,max}$ – graniczne stężenie NaOH w układzie woda-polimer, $mol \cdot m^{-3}$
limiting NaOH concentration in water-polymer system
- c_P – ułamek masowy polimeru
polymer mass fraction
- c_S – ułamek masowy syropu skrobiowego
starch syrup mass fraction
- c_v – ciepło właściwe, $J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$
specific heat
- D – współczynnik dyfuzji molekularnej znacznika, $m^2 \cdot s^{-1}$
coefficient of molecular diffusivity of a tracer
- $\overline{\overline{D}}$ – tensor szybkości deformacji, s^{-1}
rate of deformation tensor
- D_i – współczynnik dyfuzji molekularnej i -tego składnika, $m^2 \cdot s^{-1}$
coefficient of molecular diffusivity of i -th component
- D_{ij} – element tensora szybkości deformacji, s^{-1}
component of a rate of deformation tensor
- Da – liczba Damköhlera
Damköhler number
- d – średnica mieszanika ślimakowego, m
diameter of a screw agitator
- d_s – średnica śruby wylączarki, m
diameter of an extruder screw
- E – funkcja gęstości rozkładu czasu przebywania, s^{-1}
residence density distribution function
- eff – efektywność energetyczna mieszania
energetic efficiency of mixing
- $\vec{e}_{(i)}$ – wektor kierunkowy do i -tego węzła siatki
direction vector to i -th mesh node
- f – bezwymiarowe stężenie znacznika, c/c_0
dimensionless tracer concentration
- f_i – bezwymiarowe stężenie i -tego składnika, c_i/c_{i0} , c_i/c
dimensionless concentration of i -th component

- $\overline{\overline{G}}$ – tensor deformacji
deformation tensor
- G_{ij} – element tensora deformacji
element of a deformation tensor
- g_s – funkcja korelacji skalarnej
scalar correlation function
- g_v – funkcja korelacji wektorowej
vector correlation function
- I_{kk} – znormalizowany diagonalny moment stężeniowy, m^2
normalized diagonal concentration moment
- I_s – intensywność segregacji
intensity of segregation
- I_{sr} – intensywność segregacji dla mieszaniny reagującej
intensity of segregation for a reacting mixture
- k, k_i – stałe szybkości reakcji chemicznej, $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
rate constants of a chemical reaction
- L – rozmiar układu przepływowego, m
size of a flow system
- L_s – liniowa skala segregacji, m
linear segregation scale
- L_v – wektorowa skala segregacji, m
vector segregation scale
- l – długość linii materialnej, m
length of a material line
- M – liczba podziałów dozowanej objętości
partition of a feed volume
- M_i – przestrzenny moment stężeniowy zerowego rzędu dla i -tego reagenta, mol
spatial concentration moment of zero order for i -th reactant
- $M_{i,kl}$ – przestrzenny moment stężeniowy drugiego rzędu dla i -tego reagenta, $mol \cdot m^2$
spatial concentration moment of second order for i -th reactant
- M_i^j – moment stężeniowy j -tego rzędu dla i -tego reagenta, $mol \cdot m^{j-3}$
concentration moment of j -th order for i -th reactant
- M_p^j – moment stężeniowy j -tego rzędu dla produktu, $mol \cdot m^{j-2}$
concentration moment of j -th order for product
- M_T^j – moment rozkładu temperatury j -tego rzędu, $K \cdot m^{j+1}$
temperature distribution moment of j -th order
- M_m – indeks zmieszania
mixing index
- m – masa cząstki, kg
particle mass
- $\hat{m}_{(i)}$ – jednostkowy wektor własny tensora szybkości deformacji
unit eigenvalue vector of a rate of deformation tensor
- N – liczba cząstek
particle number
- N_i – liczba moli i -tego reagenta, mol
molar amount of i -th reactant
- n – częstość obrotów, s^{-1}
rotation frequency
- \hat{n} – jednostkowy wektor kierunkowy
unit direction vector

- n_i – składowa jednostkowego wektora kierunkowego
 component of a unit direction vector
- n_{xyz} – liczba elementów trójwymiarowej siatki obliczeniowej
 number of elements in a three dimensional computation mesh
- \bar{P} – punkt materialny
 material point
- Pe – liczba Pecleta
 Peclet number
- Q – objętościowe natężenie przepływu, $m^3 \cdot s^{-1}$
 volumetric flow rate
- Q_D – objętościowe natężenie przepływu wleczonego, $m^3 \cdot s^{-1}$
 drag volumetric flow rate
- Q_P – objętościowe natężenie przepływu ciśnieniowego, $m^3 \cdot s^{-1}$
 pressure volumetric flow rate
- q – efekt cieplny reakcji, $J \cdot mol^{-1}$
 reaction heat effect
- R – promień rury, m
 pipe radius
- R_1 – promień wału mieszadła, m
 radius of an agitator shaft
- R_2 – promień wewnętrzny dyfuzora, m
 internal radius of a diffuser
- R_3 – odległość rurki dozującej od osi mieszadła, m
 distance of a dosing pipe from the agitator axis
- $\bar{\bar{R}}$ – tensor obrotu układu współrzędnych
 rotation tensor of a coordinate system
- R_{ij} – element tensora obrotu
 element of a rotation tensor
- Re – liczba Reynoldsa
 Reynolds number
- r – odległość, m
 distance
- \bar{r} – wektor przesunięcia, m
 translation vector
- r_i – szybkość reakcji chemicznej, $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
 reaction rate
- S_{ijkl} – element pierwszego tensora Eshelby'ego
 element of the first Eshelby tensor
- Sc – liczba Schmidta
 Schmidt number
- s – grubość warstewki, m
 striation thickness
- T – temperatura, K
 temperature
- t – czas, s
 time
- t_c – czas cyrkulacji, s
 circulation time
- t_D – charakterystyczny czas dyfuzji, s
 characteristic diffusion time

- t_e – czas spadku stężenia znacznika o 0.1% w środku elementu płynu, s
 time to decrease tracer concentration by 0.1% in the centre of a fluid element
- t_F – charakterystyczny czas deformacji, s
 characteristic deformation time
- t_I – czas inkorporacji, s
 incorporation time
- t_m – czas mieszania, s
 mixing time
- t_p – czas przebywania w dyfuzorze, s
 residence time in a draught tube
- t_R – połówkowy czas reakcji chemicznej, s
 half reaction time
- t_β – czas przekształcenia elementu płynu w warstewkę, s
 time to transform a fluid element into a striation
- t_μ – czas interakcji, s
 interaction time
- u_i – składowa wektora prędkości bezwymiarowej
 component of a dimensionless velocity vector
- \mathbf{V} – obszar przestrzeni zajęty przez deformowany element płynu
 space domain occupied by a deformed fluid element
- V – objętość, m^3
 volume
- V_s – objętościowa skala segregacji, m^3
 volume segregation scale
- \bar{v} – prędkość płynu, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 fluid velocity
- v_i – składowa wektora prędkości płynu, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 component of a fluid velocity vector
- v_f – prędkość płynu w punkcie dozowania, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 fluid velocity at a dosing point
- X – selektywność
 selectivity
- \bar{X} – trajektoria punkt materialnego, m
 trajectory of material point
- x, y, z – współrzędne kartezjańskie, m
 Cartesian coordinates
- \bar{x} – wektor położenia, m
 position vector
- \bar{x}_p – ułamek liczby cząsteczek znacznika w układzie
 fraction of tracer particles in a system
- $x_{p,k}$ – ułamek liczby cząsteczek znacznika w k -tej próbie
 fraction of tracer particles in k -th sample
- α – szybkość deformacji, s^{-1}
 deformation rate
- α_i – szybkość deformacji liniowej, s^{-1}
 linear deformation rate
- $\alpha_{(i)}$ – wartość własna tensora szybkości deformacji, s^{-1}
 eigenvalue of a rate of deformation tensor
- α_p – szybkość deformacji w dyfuzorze, s^{-1}
 deformation rate in a draft tube

- β – szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu, s^{-1}
 rate of production of new intermaterial surface
- Δp – różnica ciśnień, Pa
 pressure difference
- Δt – krok czasowy, s
 time increment
- Δ_k^2 – kwadrat zasięgu penetracji znacznika, m^2
 square of tracer penetration distance
- δ_i – grubość warstewki i -tego składnika, m
 striation thickness of i -th component
- δ_{kl} – symbol Kroneckera
 Kronecker symbol
- ε – szybkość rozpraszania energii, $kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$
 rate of energy dissipation
- ε_{ijk} – wskaźnik permutacji
 permutation index
- ϕ – funkcja potencjału harmonicznego, m^2
 harmonic potential function
- γ – ilość ścinania
 amount of shear
- $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, s^{-1}
 shear rate
- η – względny przyrost pola powierzchni
 relative area stretch
- λ – względne odkształcenie linii materialnej
 relative strain a material line
- λ_i – względne odkształcenie elementu płynu
 relative strain of a fluid element
- λ_{lin} – rozmiar obszaru z przepływem liniowym, m
 size of a linear flow region
- μ – lepkość dynamiczna, $Pa \cdot s$
 dynamic viscosity
- Π_{ijkl} – element drugiego tensora Eshelby'ego
 element of the second Eshelby tensor
- θ – bezwymiarowy czas mieszania
 dimensionless mixing time
- θ_{ij} – szybkość deformacji kątowej
 rate of angular deformation
- ρ – gęstość płynu, $kg \cdot m^{-3}$
 fluid density
- σ – napięcie międzyfazowe, $N \cdot m^{-1}$
 interfacial tension
- σ_p – wariancja rozkładu cząsteczek
 particle distribution variance
- σ_L – wykładnik Lapunowa
 Lyapunov exponent
- τ – bezwymiarowy czas odkształcenia
 dimensionless warped time
- ν – kąt obrotu, rad
 rotation angle

- $\overline{\overline{\Omega}}$ – tensor szybkości obrotu, s^{-1}
rate of rotation tensor
- Ω_{ij} – element tensora szybkości obrotu, s^{-1}
component of a rate of rotation tensor
- ω_i – składowa wektora prędkości kątowej, s^{-1}
component of a rate of rotation vector
- ξ_i – bezwymiarowa współrzędna położenia
dimensionless space coordinate
- ψ – funkcja potencjału biharmonicznego, m^4
biharmonic potential function

INDEKSY DOLNE – SUBSCRIPTS

- 0 – wartość początkowa
initial value
- 1 – faza ciągła, składnik główny
continuous phase, major component
- 2 – faza rozproszona, składnik mniejszościowy
dispersed phase, minor component
- ∞ – wartość w nieskończoności, wartość graniczna
far field value, limiting value
- max – wartość maksymalna
maximal value
- r – mieszanina randomowa
random mixture
- * – wartość odniesienia
reference value

INDEKSY GÓRNE – SUPERSCRIPTS

- – wartość średnia
mean value
- \sim – wartość średnia konwekcyjna
convective mean value
- ' – odchylenie od wartości średniej, wielkość w obróconym układzie współrzędnych,
zmienna podcałkowa
deviation from mean value, value in a rotated coordinate system, integrand variable
- c – zaburzenie pola prędkości
perturbation of a velocity field
- in – pole prędkości wewnątrz deformowanego elementu płynu
velocity field inside a deformed fluid element
- out – pole prędkości na zewnątrz deformowanego elementu płynu
velocity field outside a deformed fluid element
- T – tensor transponowany
transposed tensor

SYMBOLE SPECJALNE – SPECIAL SYMBOLS

- div – dywergencja
divergence

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad \text{– funkcja błędu} \\ \text{error function}$$

$$\text{Grad } \vec{v} = \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right]_{3 \times 3} \quad \text{– gradient wektora prędkości} \\ \text{gradient of a velocity vector}$$

∇ – operator nabla
del operator

$\langle \rangle$ – wartość średnia w otoczeniu strefy reakcji
mean value in the surrounding of a reaction zone

$\langle \rangle_A$ – wartość średnia na powierzchni kontaktu
mean value at an intermaterial surface

1. WPROWADZENIE

Praca poświęcona jest zagadnieniu mieszania na skalę molekularną płynów różniących się lepkością w warunkach przepływu laminarnego oraz wpływowi mieszania na przebieg szybkich i bardzo szybkich reakcji chemicznych.

Procesy mieszania laminarnego spotyka się w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w produkcji tworzyw sztucznych, wyrobów gumowych i w biotechnologii. W przepływie laminarnym mieszane są ze sobą materiały o dużej lepkości, po to, aby ograniczyć nakłady energii mechanicznej, oraz takie materiały, które są szczególnie podatne na degradację termiczną lub mechaniczną, np. zawiesiny komórek organizmów żywych [1, 2]. Brak obserwowanych w przepływie burzliwym nieregularnych konwekcyjnych ruchów elementów płynu oraz szybkiej deformacji elementów płynu wewnątrz małych struktur wirowych, wydłuża znacząco mieszanie w przepływie uwarstwionym zarówno w skali całego układu (makromieszanie), jak i na poziomie molekularnym (mikromieszanie) [1].

Procesy mieszania dodatkowo komplikują się, gdy mieszanie płyny mają różną lepkość i/lub tworzą odrębne fazy [3, 4]. Wolne mikromieszanie może wpływać na inne procesy biegnące na poziomie molekularnym, m.in. na przebieg prostych i złożonych reakcji chemicznych o nieliniowej kinetyce, zachodzących między niewymieszanymi w chwili początkowej reagentami [5]. Dzieje się tak, gdy czas mieszania jest dłuższy lub porównywalny z połówkowym czasem reakcji chemicznych biegnących w reżimie kinetycznym. W przypadku złożonych układów reakcji chemicznych wolne mikromieszanie może istotnie ograniczyć przebieg szybkiej reakcji głównej kosztem wolniejszych reakcji ubocznych, prowadząc do powstania produktu końcowego o niepożądanym składzie i własnościach. W praktyce, pogarsza to wydajność pro-

cesu i najczęściej wymusza zastosowanie kosztownych procesów separacji dla odzyskania cennego produktu. Z drugiej strony, odpowiednio dobrany układ złożonych reakcji chemicznych może stanowić cenne narzędzie badawcze, pomocne w identyfikacji mechanizmów mikromieszania i w weryfikacji modeli mikromieszania [6].

Dostępne w literaturze opracowania wskazują na istnienie dwóch podstawowych mechanizmów odpowiedzialnych za wymieszanie na poziomie molekularnym w układach z przepływem laminarnym: deformacji elementów płynu i dyfuzji molekularnej [7, 8]. Deformacja odpowiada za tworzenie się nowej powierzchni kontaktu mieszanych płynów i redukcję lokalnych skal segregacji. Prowadzi do podtrzymania wysokich gradientów stężeń składników mieszaniny i przyspiesza dyfuzję molekularną, bezpośrednio odpowiedzialną za zmniejszenie lokalnych fluktuacji stężeń składników w układzie.

Wymienione tutaj procesy mikromieszania modeluje się na ogół w ujęciu Lagrange'a, rozwiązując układy różniczkowych równań bilansu materiałowego dla pojedynczych elementów płynu [9] lub niewielkich struktur warstewkowych utworzonych przez mieszane płyny [10]. W celu ułatwienia rozwiązania przyjmuje się najczęściej założenie o jednowymiarowym charakterze procesu mikromieszania [11], ignorując w ten sposób początkowy etap procesu mieszania, w którym deformacja elementów płynu jest nieznaczna, a transport molekularny może zachodzić we wszystkich kierunkach. Nie jest przy tym do końca wiadome, do jakich błędów może doprowadzić to uproszczenie w przypadku, gdy charakterystyczne skale czasowe procesów deformacji i dyfuzji molekularnej są do siebie zbliżone. Co więcej, zastosowanie jednowymiarowego opisu lokalnych procesów transportu nie pozwala na sformułowanie poprawnego opisu mikromieszania wtedy, gdy mieszane płyny mają różną lepkość i gdy proces deformacji elementów płynu może ulec zakłóceniu już na samym początku procesu mieszania, zanim jeszcze elementy płynu przyjmą postać warstewek.

Istnieją również modele, które wykorzystując metody obliczeniowej mechaniki płynów (CFD), pozwalają na poprawne symulowanie procesu mieszania płynów różniących się lepkością, ale ich zastosowanie ogranicza się z reguły do układów o prostej geometrii [12, 13]. Natomiast używane w praktyce przemysłowej urządzenia do mieszania w warunkach przepływu laminarnego mają bardzo skomplikowaną geometrię [14]. Wyznaczenie dokładnego pola przepływu, a tym bardziej pola stężenia składników mieszaniny w takich urządzeniach podczas mieszania płynów różniących się lepkością, jest bardzo trudne ze względu na ograniczoną rozdzielczość przestrzenną metod CFD. Dlatego, formułując opis mieszania, najczęściej dysponuje się tylko informacją o polu przepływu wyznaczonym przy braku istotnej różnicy lepkości w układzie. Stosując wtedy „jednowymiarowy” model mikromieszania, można

co najwyżej uchwycić pośredni wpływ różnicy lepkości na przebieg mikromieszania, wynikający ze zależności współczynników dyfuzji składników mieszaniny od lepkości płynu. Należy również pamiętać o tym, że różnica lepkości mieszanych płynów może nie tylko wpływać na lokalne warunki mieszania, ale także na obraz mieszania w skali całego układu, prowadząc do zjawisk tak drastycznych, jak np. całkowita destabilizacja przepływu w układzie i wtórna segregacja mieszanych płynów [15]. Wtedy konieczna jest zmiana metody opisu makromieszania, a więc określenie na nowo struktury otoczenia elementów płynu, po to, aby dalej móc poprawnie modelować mikromieszanie.

Przedstawione zagadnienia określają podstawowy cel niniejszej pracy, którym jest sformułowanie i weryfikacja matematycznego modelu mikromieszania płynów różniących się lepkością. Procesy mikromieszania zostaną opisane w tej pracy w ujęciu Lagrange'a, a weryfikacja zaproponowanej metody opisu będzie porównaniem wyników obliczeń z wynikami pomiarów selektywności dwóch równoległych i konkurencyjnych reakcji chemicznych przeprowadzonych w układach z przepływem laminarnym i nieidealnym mieszaniem.

Tak sformułowany cel pracy zostanie osiągnięty dzięki:

- 1) dokonaniu przeglądu, usystematyzowaniu i ocenie dostępnych w literaturze metod modelowania procesu mieszania w kontekście ich przydatności od opisu mikromieszania płynów różniących się lepkością w warunkach przepływu laminarnego,
- 2) identyfikacji wpływu różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg deformacji elementów płynu i dyfuzji molekularnej w liniowym polu prędkości płynu oraz zaproponowanie skorygowanej definicji efektywności energetycznej procesu mieszania,
- 3) przedstawieniu modelu mikromieszania, opracowanego przez autora do uwzględnienia przestrzennego charakteru procesu, a następnie wykorzystaniu tego modelu do weryfikacji i określenia obszaru bezpiecznego stosowania prostszych modeli jednowymiarowych,
- 4) przeprowadzeniu badań doświadczalnych procesu mieszania cieczy w warunkach przepływu laminarnego przy użyciu dwóch różnych metod reaktywnego znacznika dla identyfikacji wpływu różnicy lepkości na przebieg makro- i mikromieszania w układach złożonych,
- 5) zastosowaniu zaproponowanego przez autora modelu mikromieszania do wyznaczenia średniej szybkości deformacji elementów cieczy uzyskiwanej w badanych układach podczas mieszania cieczy o równej lepkości, a następnie sprawdzeniu, czy model ten poprawnie określa wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg kontrolowanych przez mieszanie reakcji testowych.

2. STAN BADAŃ NAD MIKROMIESZANIEM W PRZEPŁYWIE LAMINARNYM

2.1. PODSTAWOWE POJĘCIA I KONCEPCJE

Mieszanie płynów to proces wyrównywania stężeń składników i temperatury w układzie. Polega on na przemieszczaniu się względem siebie elementów płynu o różnym wieku, składzie i temperaturze, któremu towarzyszą procesy dyfuzji burzliwej i molekularnej, umożliwiające redukcję lokalnych fluktuacji stężeń składników i temperatury. W teorii mieszania przyjęto się określać procesy wywołujące konwekcję elementów płynu, a tym samym odpowiedzialne za tworzenie się rozkładów czasów przebywania elementów płynu, mianem makromieszania [1]. Z kolei procesy mieszania, biegnące w skali, w której efektywnie zachodzą procesy transportu molekularnego, nazywa się mikromieszaniem. Do tych procesów zalicza się bezwładnościową zmianę skal segregacji w przepływie burzliwym, deformację elementów płynu, wywołaną naprężeniami lepкими, oraz dyfuzję molekularną [1]. Procesy makro- i mikromieszania biegną równolegle, ale to makromieszanie określa skład otoczenia dla mniejszych obszarów płynu, w których zachodzi mieszanie na poziomie molekularnym. Natomiast mikromieszanie nie wpływa bezpośrednio na formowanie rozkładów czasów przebywania lub cyrkulacji elementów płynu w układzie. W sekwencji procesów mieszania wyodrębnia się jeszcze etap pośredni – mezomieszanie, które zachodzi w sąsiedztwie punktu dozowania świeżego strumienia płynu do układu, po przekroczeniu pewnej granicznej szybkości dozowania [16]. Podczas bardzo wolnego dozowania proces mikromieszania świeżego płynu z otoczeniem zaczyna biec efektywnie tuż za punktem dozowania. W miarę jednak wzrostu szybkości dozowania zmieniają się lokalnie warunki mieszania świeżego płynu z płynem znajdującym się w sąsiedztwie punktu dozowania i następuje zmiana składu otoczenia elementów świeżego płynu, która nie wynika z przebiegu mieszania w skali globalnej [16].

Jeżeli mieszanie prowadzone jest w układach wielofazowych, to towarzyszą mu zmiany morfologii oraz własności fizycznych mieszaniny: rozpad lub tworzenie się agregatów cząstek ciała stałego, rozpad i koalescencja kropeł fazy rozproszonej w fazie ciągłej, zmiana lepkości mieszaniny. W literaturze przedmiotu, zwłaszcza poświęconej technologii produkcji polimerów, określa się te procesy mianem mieszania dyspersyjnego (*dispersive mixing*) [4, 7]. Natomiast pozostałe, biegnące równolegle, procesy mieszania nazywa się mieszaniami rozprowadzającym (*distributive mixing*) [4].

Badając mieszanie, stosuje się metody opisu stanu wymieszania, dostosowane do charakteru opisywanego układu i celu danej operacji mieszania. Stan

wymieszania w układzie, w którym obserwuje się efekty ziarnistości ośrodka, składającym się z N cząstek charakteryzuje wariancja frakcji cząstek danego składnika w n próbkach o licznosci $m \ll N$ cząstek pobranych w różnych punktach mieszaniny [7, 17]

$$\sigma_p^2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_{p,k} - \bar{x}_p)^2 \quad (2.1)$$

Jeżeli wszystkie składniki są równomierne rozproszone w całej mieszaninie, to prawdopodobieństwo znalezienia ich w próbce dane jest rozkładem dwumianowym. Taka mieszanina ma charakter randomowy, a wariancja frakcji cząstek danego składnika jest

$$\sigma_{p,r}^2 = \frac{1}{m} \bar{x}_p (1 - \bar{x}_p) \quad (2.2)$$

Jeżeli w układzie panuje całkowita segregacja, tzn. pobrane losowo małe próbki mieszaniny zawierają cząstki wyłącznie jednego składnika, to wariancja osiąga wartość maksymalną

$$\sigma_{p,0}^2 = \bar{x}_p (1 - \bar{x}_p) \quad (2.3)$$

W stanie pośrednim wariancja frakcji cząstek określonego składnika powinna się zawierać między $\sigma_{p,r}^2$ i $\sigma_{p,0}^2$, co pozwala zdefiniować indeks zmieszania, np. jako [17]

$$M_m = \frac{\sigma_{p,0}^2 - \sigma_p^2}{\sigma_{p,0}^2 - \sigma_{p,r}^2} \quad (2.4)$$

Opisaną metodę charakteryzacji stanu wymieszania można również zastosować do opisu układów, w których zaniedbuje się wpływ dyfuzji molekularnej na mieszanie. Jest to jednak dość szczególny przypadek mieszania płynów i dotyczy głównie mieszania ciekłych polimerów o ekstremalnie dużej lepkości [7, 17].

Bardzo duże stężenie cząsteczek płynu w jednostce objętości sprawia, że rozmiar obszaru, w którym przypadkowe fluktuacje liczby molekuł płynu nie wpływają na pomiar wielkości makroskopowych, jest bardzo mały w porównaniu z rozmiarami typowych układów przepływowych. Obszar płynu o takich własnościach określa się mianem „punktu materialnego” lub skali lokalnej, a w teorii mieszania – mianem „punktu Danckwerta” [18, 19]. Odpowiednio stężenie lub średni wiek cząsteczek danego typu w tym obszarze nazywa się stężeniem lub wiekiem w „punkcie”. W płynach o gęstości zbliżonej do 1 kg/m^3 (gazy w warunkach normalnych) rozmiar takiego rejonu jest rzędu 10^{-7} – 10^{-6} m [20], a w płynach o gęstości zbliżonej do 1000 kg/m^3 (ciecze) jest o rząd wielkości mniejszy. Biorąc zatem pod uwagę, że rozmiary naj-

mniejszych stosowanych w praktyce mieszalników są rzędu milimetrów (tzw. mikromieszalniki), w pełni uzasadnione jest przyjęcie założenia o ciągłości ośrodka podczas mieszania cieczy i gazów w warunkach normalnych.

Stan wymieszania w ośrodku ciągłym określa się, analizując fluktuacje stężenia lub wieku cząstek. W idealnie wymieszanym na poziomie molekularnym układzie lokalne stężenia wszystkich składników są równe ich wartości średniej. Miarą odchylenia układu od tego stanu idealnego stanu jest stopień segregacji [18]

$$I_s = \frac{\overline{(f_i - \bar{f}_i)^2}}{\bar{f}_i(1 - \bar{f}_i)} \quad (2.5)$$

przy czym $I_s = 1$ w stanie całkowitej segregacji, a $I_s = 0$ w stanie idealnego mieszania. Jeżeli w chwili początkowej układ jest już częściowo wymieszany, to można scharakteryzować stan wymieszania, odnosząc aktualną wariancję bezwymiarowego stężenia do jej wartości początkowej [21]. Do opisu procesów mieszania z reakcją chemiczną definiuje się stopień segregacji, biorąc pod uwagę stężenia bezwymiarowe reagentów [22]

$$I_{sr} = \frac{\overline{(f_A - \bar{f}_A)(f_B - \bar{f}_B)}}{\bar{f}_A \bar{f}_B} \quad (2.6)$$

Spadek stopnia segregacji następuje wskutek działania dyfuzji molekularnej, ponieważ redukuje ona lokalne fluktuacje stężeń składników układu w poszczególnych elementach płynu. Procesy deformacji elementów płynów, wywołane konwekcją, rozpadem wirów w przepływie burzliwym lub działaniem sił lepkościowych, mogą również zmniejszyć stopień segregacji w układzie wtedy, gdy rozmiar niewymieszanych na poziomie molekularnym obszarów płynu spadnie poniżej rozmiaru „punktu Danckwertsa”.

Stopień segregacji oblicza się bądź na podstawie znajomości pola stężenia, bądź na podstawie znajomości funkcji gęstości rozkładu stężenia składników mieszaniny, którą można wyznaczyć, badając przebieg bardzo szybkich reakcjach zachodzących między niewymieszanymi w chwili początkowej reagentami; np. reakcja zobojętniania kwasu zasadą w obecności barwnego wskaźnika pH [23].

Rozmiary niewymieszanych obszarów płynu można oszacować, badając skalarnie lub wektorowe korelacje stężeniowe składników mieszaniny [18, 20]

$$g_s(r) = \frac{\overline{[c(x+r) - \bar{c}][c(x) - \bar{c}]}}{\overline{[c(x) - \bar{c}]^2}} \quad (2.7)$$

$$g_v(\vec{r}) = \frac{\overline{[c(\vec{x} + \vec{r}) - \bar{c}][c(\vec{x}) - \bar{c}]}}{\overline{[c(\vec{x}) - \bar{c}]^2}} \quad (2.8)$$

Zachowanie się tych korelacji dla dużych wartości r i $|\bar{r}|$ zależy od tego, czy mieszanina ma mniej lub bardziej regularny charakter. Na przykład, w mieszaninach utworzonych z naprzemiennie rozmieszczonych warstewek różnych składników funkcje korelacyjne podlegają oscylacjom [24]. Takie układy powstają w początkowych fazach mieszania, gdy mieszanie prowadzone jest w warunkach stabilnego hydrodynamicznie przepływu laminarnego (rys. 2.1).

Wykorzystując funkcje korelacyjne g_s i g_v , definiuje się różne skale segregacji [18, 20]

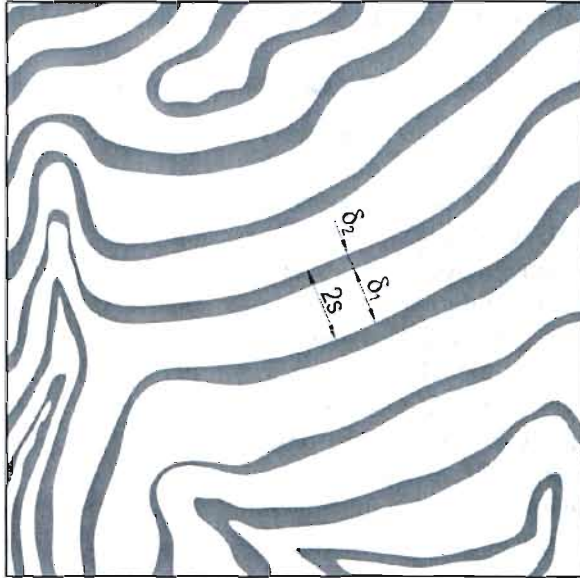
$$L_s = \int_0^{r_{\max}} g_s(r) dr \quad (2.9)$$

$$V_s = 2\pi \int_0^{r_{\max}} r^2 g_s(r) dr \quad (2.10)$$

$$L_v = \int_0^{r_{\max}} g_v(\bar{r}) d|\bar{r}| \quad (2.11)$$

Skale te odzwierciedlają rozmiary niewymieszanych pakietów płynu. Zmniejszenie się skali segregacji następuje wskutek działania procesów konwekcji i deformacji elementów płynu w układzie [1]. O ile jednak w przepływie laminarnym procesy zmian skali segregacji bieżą stosunkowo wolno, o tyle w przepływie burzliwym procesy te ulegają gwałtownemu przyspieszeniu. Odpowiadają za to szybkie procesy rozpadu i tworzenia się wirów oraz procesy dyfuzji burzliwej [6]. W końcowym etapie mieszania, gdy skala segregacji osiąga rozmiary porównywalne do rozmiarów obszaru, w którym efektywnie zachodzą procesy dyfuzji molekularnej, dalszy proces jej redukcji może ulec zahamowaniu, a nawet odwróceniu [1].

Funkcje korelacyjne, konieczne do obliczenia skal segregacji L_s , V_s lub L_v , wyznacza się, znając pole stężenia danego składnika, co, zważywszy na trudności związane uzyskaniem tak szczegółowej informacji o mieszaninie, ogranicza możliwość ich wykorzystania w praktyce. Z tego powodu, mieszaniny powstałe w warunkach przepływu laminarnego charakteryzuje się często za pomocą tzw. „grubości warstewki”. Jest to połówkowy dystans dzielący powierzchnie kontaktu mieszanych ze sobą płynów, przy czym chodzi tu o dwie sąsiednie powierzchnie tego samego typu, a więc albo 1-2, albo 2-1 (rys. 2.1). W przypadku mieszania składników mających zdolność do efektywnej dyfuzji w trakcie mieszania, grubość warstewki można zdefiniować jako odległość między sąsiednimi maksimumi stężenia składników. Po raz pierwszy taki opis struktury mieszanin wprowadzili Spencer i Wiley w swojej pionierskiej pracy na temat mieszania cieczy lepkich [25], chociaż termin „grubość warstewki” (*striation thickness*) zaproponowali kilka lat później Mohr i in. [26].



Rys. 2.1. Mieszanina o strukturze warstewkowej
Fig. 2.1. A mixture with a lamellar structure

Znając średnią grubość warstewki, można wyznaczyć pole powierzchni kontaktu mieszanych materiałów przypadające na jednostkę objętości płynu [25, 26]

$$a_v = \frac{1}{s} \quad (2.12)$$

Można również rozwiązać lokalne równania bilansu materiałowego mieszanych składników, wyznaczyć ich profile stężeniowe, a w przypadku składników reagujących – także stopień ich konwersji. Ta metoda postępowania leży u podstaw tzw. warstewkowych modeli mikromieszania, o których będzie jeszcze mowa w dalszej części pracy.

Relacja między liniową skalą segregacji L_s i grubością warstewki s zależy od struktury mieszaniny. Na przykład w mieszaninie składającej się tylko z dwóch typów naprzemiennie umieszczonych warstewek o grubości odpowiednio: δ_1 i δ_2 , stosunek liniowej skali segregacji do grubości warstewki [27]

$$\frac{L_s}{s} = \frac{\delta_1 \delta_2}{(\delta_1 + \delta_2)^2} \quad (2.13)$$

Jeżeli $\delta_1 = \delta_2$, to stosunek ten jest równy 1/4, ale gdy $\delta_1 \gg \delta_2$, to iloraz ten zbliża się do zera. Dzieje się tak, bo skala segregacji określa połówkowy rozmiar niewymieszanych pakietów płynu, natomiast grubość warstewki to połówkowy rozmiar powtarzalnej struktury.

2.2. ELEMENTARNE MECHANIZMY MIKROMIESZANIA

2.2.1. Deformacja elementów płynu

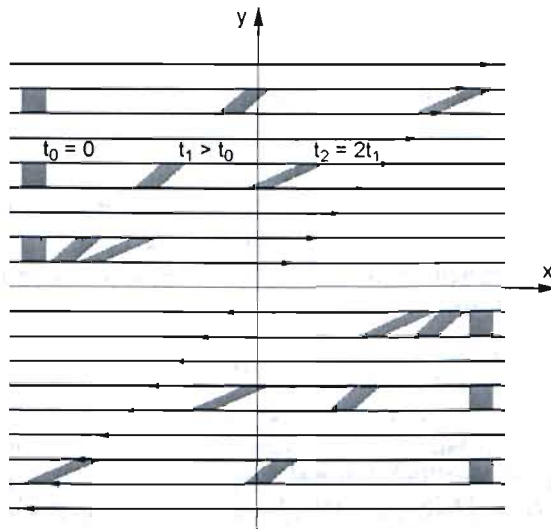
Pierwsze prace poświęcone opisowi i modelowaniu procesów mieszania, zachodzących w przepływie laminarnym, zostały opublikowane w połowie ubiegłego wieku. Należą do nich wspomniane już wcześniej artykuły: Spencera i Wileya [25], Mohra i in. [26]. W pracach tych dostrzeżono zasadniczą różnicę, jaka występuje między mieszaniem w przepływie burzliwym i laminarnym – brak nieregularnych ruchów elementów płynu intensyfikujących procesy transportu. Zwrócono również uwagę na utrudniony, przez wysoką lepkość mieszanych w przepływie laminarnym płynów, proces dyfuzji molekularnej, a co za tym idzie na potrzebę takiej redukcji odległości między lokalnymi maksimami stężeń składników mieszaniny, aby lokalne fluktuacje tych stężeń stały się praktycznie niewykrywalne. Wspomniani wcześniej badacze uznali, że podstawowy mechanizm mieszania to deformacja elementów płynu, prowadząca do wzrostu powierzchni kontaktu A , a tym samym spadku grubości warstewki s , poniżej progu rozdzielczości metody pomiarowej.

Dla płaskiego przepływu ścinającego, przedstawionego na rys. 2.2

$$v_x = \dot{\gamma}y, \quad v_y = v_z = 0 \quad (2.14)$$

Spencer i Wiley podali wzór na zmianę powierzchni kontaktu mieszanych płynów [25]

$$A = A_0 \sqrt{1 - 2\gamma n_{x0} n_{y0} + \gamma^2 n_{x0}^2} \quad (2.15)$$



Rys. 2.2. Deformacja elementów płynu w przepływie ścinającym

Fig. 2.2. Deformation of fluid elements in a shear flow

gdzie γ to tzw. ilość ścinania, zdefiniowana jako

$$\gamma = \int_{t_0}^t \dot{\gamma}(t') dt' = \bar{\gamma} t \quad (2.16)$$

Z kolei dla przepływu stagnacyjnego

$$v_x = \alpha_x x, \quad v_y = \alpha_y y, \quad v_z = \alpha_z z \quad (2.17)$$

Mohr podał wzór na zmianę powierzchni kontaktu mieszanych płynów [7]

$$A = A_0 \sqrt{\left(\frac{n_{x0}}{\lambda_x}\right)^2 + \left(\frac{n_{y0}}{\lambda_y}\right)^2 + \left(\frac{n_{z0}}{\lambda_z}\right)^2} \quad (2.18)$$

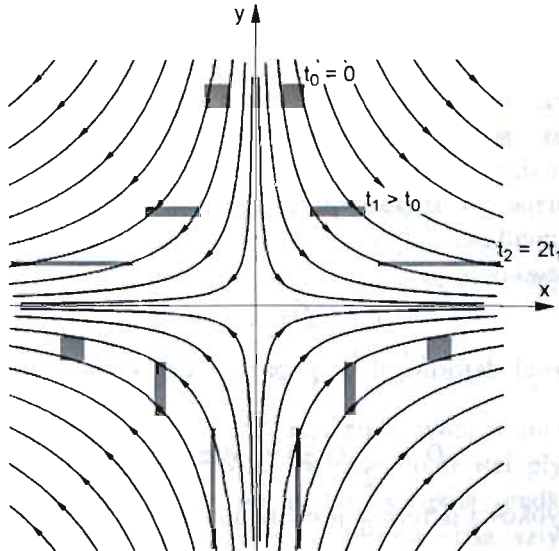
gdzie λ_i to względne odkształcenie elementu wzdłuż i -tej osi układu współrzędnych

$$\lambda_i = \exp \left\{ \int_0^t \alpha_i(t') dt' \right\} = \exp \{ \bar{\alpha}_i t \} \quad (2.19)$$

przy czym zgodnie z równaniem ciągłości dla płynu nieściśliwego

$$\operatorname{div} \vec{v} = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z = 0 \quad (2.20)$$

Przebieg deformacji elementów płynu w płaskim przepływie stagnacyjnym przedstawiono schematycznie na rys. 2.3.



Rys. 2.3. Deformacja elementów płynu w przepływie stagnacyjnym

Fig. 2.3. Deformation of fluid elements in a stagnation flow

Analiza podanych zależności wskazuje, że wzrost powierzchni kontaktu zależy od: typu przepływu, wielkości gradientów prędkości płynu, określających szybkość ścinania lub deformacji oraz od początkowej orientacji powierzchni kontaktu mieszanych płynów. W przepływie ścinającym wzrost powierzchni kontaktu jest dla długich czasów mieszania proporcjonalny do iloczynu średniej szybkości ścinania i czasu (ilość ścinania). Natomiast w przepływie stagnacyjnym powierzchnia kontaktu jest wykładniczą funkcją iloczynu średniej szybkości deformacji i czasu. Oznacza to, że w przepływie stagnacyjnym mieszanie zachodzi znacznie szybciej niż przepływie ścinającym. Potwierdzenie tego wniosku można znaleźć w pracach Erwina [28, 29], który przeprowadził obliczenia zmian powierzchni kontaktu mieszanych płynów w przepływie ścinającym i stagnacyjnym. Według Erwina wzrost powierzchni kontaktu mieszanych płynów uśredniony po wszystkich możliwych orientacjach początkowych dla długich czasów mieszania określają następujące zależności [28, 29]:

a) płaski przepływ ścinający

$$A = 0.5A_0\gamma \quad (2.21)$$

b) płaski przepływ stagnacyjny ($\alpha_x = -\alpha_y$, $\alpha_z = 0$)

$$A = 0.5A_0\sqrt{\lambda_x} \quad (2.22)$$

c) trójwymiarowy przepływ stagnacyjny ($\alpha_x/2 = -\alpha_y = -\alpha_z$)

$$A \approx 0.8A_0\sqrt{\lambda_x} \quad (2.23)$$

Porównując nakłady energetyczne, konieczne do uzyskania tego samego przyrostu powierzchni kontaktu, Erwin wykazał, że mieszanie w przepływie stagnacyjnym jest znacznie bardziej efektywne energetycznie, niż mieszanie w przepływie ścinającym [29].

Przepływ ścinający i stagnacyjny to jednak tylko szczególne przypadki liniowego pola prędkości płynu, występującego w bezpośrednim otoczeniu punktu materialnego

$$\vec{v} = (\overline{\overline{D}} + \overline{\overline{\Omega}}) \cdot d\vec{x} \quad (2.24)$$

Tensor szybkości deformacji występujący we wzorze (2.24) jest tensorem symetrycznym

$$\overline{\overline{D}} = \frac{1}{2} [\text{Grad } \vec{v} + (\text{Grad } \vec{v})^T] \quad (2.25)$$

Określa on szybkości deformacji elementu płynu:

$$\text{a) liniowej wzdłuż osi } 0x_i \quad \alpha_i = D_{ii} \quad (2.26a)$$

$$\text{b) kątowej na płaszczyźnie } 0x_i x_j \quad \theta_{ij} = 2D_{ij} \text{ dla } i \neq j \quad (2.26b)$$

Tensor szybkości deformacji ma wartości i wektory własne, które spełniają równanie charakterystyczne [30]

$$\overline{\overline{D}} \cdot \hat{m}_{(i)} = \alpha_{(i)} \hat{m}_{(i)} \quad (2.27)$$

Wektory własne $\hat{m}_{(i)}$ są ortogonalne i definiują główne kierunki deformacji w lokalnym polu prędkości, a wartości własne $\alpha_{(i)}$ określają szybkość deformacji w tych kierunkach. W konsekwencji szybkość deformacji fragmentu linii materialnej δl [30]

$$\frac{1}{\delta l} \frac{d}{dt} \delta l = \overline{\overline{D}} : \hat{n} \hat{n} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 D_{ij} n_i n_j \quad (2.28)$$

gdzie \hat{n} to jednostkowy wektor równoległy do δl . Jeżeli wycinek linii materialnej ustawiony jest równoległe do jednego z głównych kierunków deformacji, to wówczas na mocy zależności (2.27)–(2.28) uzyskuje się

$$\frac{1}{\delta l} \frac{d}{dt} \delta l = \alpha_{(i)} \quad (2.29)$$

Jeżeli zaś osie układu współrzędnych są równoległe do głównych kierunków deformacji, to tensor szybkości deformacji przyjmuje formę diagonalną [30]

$$D_{ij} = \begin{cases} \alpha_{(i)} & \text{dla } i = j \\ 0 & \text{dla } i \neq j \end{cases} \quad (2.30)$$

Szybkość ścinania jest niezmiennikiem tensora szybkości deformacji

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2\overline{\overline{D}} : \overline{\overline{D}}} \quad (2.31)$$

Tensor szybkości rotacji występujący we wzorze (2.24) jest tensorem antysymetrycznym

$$\overline{\overline{\Omega}} = \frac{1}{2} [\text{Grad } \vec{v} - (\text{Grad } \vec{v})^T] \quad (2.32)$$

i określa szybkość kątową obrotu elementu płynu nie podlegającego deformacji

$$\omega_i = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} \Omega_{jk} \quad (2.33)$$

Jak wiadomo, mikromieszananie zachodzi efektywnie w niewielkich elementach płynu, w których można przyjąć, że pole prędkości płynu ma charakter liniowy. Na mocy wzoru (2.24) można liniowe pole prędkości przedstawić jako złożenie przepływu stagnacyjnego i obrotu ciała sztywnego. Rozmiar obszaru, w którym taka linearyzacja pola prędkości jest dozwolona, oszacował Ranz [3], porównując siły bezwładności i lepkościowe, działające na pojedyn-

czy element płynu, czyli porównując skale czasowe procesów dyfuzji i konwekcji pędu

$$\lambda_{\text{lin}} = 2 \sqrt{\frac{\mu_1}{\rho_1 \alpha_1}} \quad (2.34)$$

Na przykład podstawiając do wzoru (2.34): $\alpha_1 = 10 \text{ s}^{-1}$, $\mu_1 = 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ i $\rho_1 = 1000 \text{ kg/m}^3$, uzyskuje się rozmiar mikroobszaru równy $\lambda_{\text{lin}} = 0.006 \text{ m}$.

Ogólne zależności na lokalną szybkość wzrostu różniczkowego fragmentu powierzchni materialnej δA oraz szybkość zmiany orientacji wektora normalnego do tej powierzchni \hat{n} wyprowadzili Ottino i in. [10]

$$\frac{1}{\delta A} \frac{d}{dt} \delta A = \text{div } \bar{v} - \bar{D} : \hat{n}\hat{n} \quad (2.35)$$

$$\frac{d\hat{n}}{dt} = (\bar{D} : \hat{n}\hat{n})\hat{n} - (\text{Grad } \bar{v})^T \cdot \hat{n} \quad (2.36)$$

Wiedząc, że w płynach nieściśliwych objętość deformowanego elementu płynu jest stała

$$\delta V = \delta l \delta A = \delta l_0 \delta A_0 \quad (2.37)$$

można określić związek między względnymi szybkościami deformacji linii materialnej δl i prostopadłej do niej powierzchni materialnej δA

$$\frac{1}{\delta l} \frac{d}{dt} \delta l = - \frac{1}{\delta A} \frac{d}{dt} \delta A \quad (2.38)$$

Do podobnego wniosku dochodzi się, porównując wzory (2.28) i (2.35) o ile $\text{div } \bar{v} = 0$.

2.2.2. Dyfuzja molekularna

Rolę dyfuzji molekularnej, jako procesu bezpośrednio odpowiedzialnego za redukcję lokalnych fluktuacji stężeń składników mieszaniny, a tym samym zmniejszenie intensywności segregacji, dostrzeżono wcześniej [7, 18]. Jednak przyjmowano, że w cieczach o dużej lepkości dyfuzja będzie zbyt wolna, aby mogła wpłynąć na mieszanie. Dopiero Heller, wykonując proste doświadczenie, wykazał, że w pewnych warunkach dyfuzja molekularna może ulec przyspieszeniu w układach z przepływem laminarnym [31]. Doświadczenie Hellera polegało na wprowadzeniu do szczeliny między dwoma współosiowymi cylindrami, wypełnionej wodnym roztworem gliceryny, kilku kropli zabarwionego płynu i wykonaniu kilkunastu obrotów cylindrem wewnętrznym. W efekcie barwnik utworzył spiralną wstęgę wokół cylindra wewnętrznego o skoku tak drobnym, iż niedostrzegalnym nieuzbrojonym okiem. Następnie wykonano

identyczną liczbę obrotów cylindra w drugą stronę. Biorąc pod uwagę, że przepływ w układzie był pełzający (brak wpływu efektów nieliniowych), a czas eksperymentu krótki, należało się spodziewać, że krople barwnika odzyskają swój pierwotny kształt. Zaobserwowano jednak wyraźnie rozmycie kropli barwnika, wywołane przez dyfuzję molekularną [31].

Heller, rozwiązując równanie dyfuzji molekularnej dla struktury warstwowej wytworzonej wskutek ruchu rotora

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.39)$$

przewidział zakres kątowy rozmycia kropli barwnika i wyprowadził wzór na czas potrzebny do uzyskania efektywnego rozmycia granicy styku mieszanych płynów [31]

$$t_{mg} = 0.77 \cdot 10^{-3} \frac{s^2}{D} \quad (2.40)$$

Po tym czasie odległość między punktami, w których stężenie barwnika wynosi odpowiednio 10 i 90 procent wartości początkowej, osiąga 1/10 grubości warstewki s . Co prawda, model Hellera nie uwzględnia jednoczesnego działania deformacji i dyfuzji molekularnej, pozwala jednak określić, jak mała powinna być grubość warstewki s , aby dyfuzja molekularna zauważalnie rozmyła front stężeniowy znacznika.

Dokładne rozwiązanie równania dyfuzji molekularnej znacznika w deformowanej strukturze warstwowej o postaci

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{s^2} \frac{\partial^2 c}{\partial (x/s)^2} \quad (2.41)$$

przedstawił Mohr [7], a następnie na podstawie tego rozwiązania oszacował czas wymagany do uzyskania zadanego stopnia segregacji w prostym przepływie ścinającym

$$t_{ms} \cong \left[\frac{3}{4\pi^2} \frac{s_0^2}{D} \frac{1}{(n_{x0}\dot{\gamma})^2} \ln \left(\sqrt{\frac{2}{f(1-f)} I_s} \frac{\sin(\pi\bar{f})}{\pi\bar{f}} \right) \right]^{1/3} \quad (2.42)$$

Zależność (2.42) dowodzi, że szybkość mieszania na poziomie molekularnym jest pochodną dwóch charakterystycznych skal czasowych:

a) czasu deformacji elementów płynu $t_F = \frac{1}{\dot{\gamma}} \quad (2.43a)$

b) czasu dyfuzji molekularnej $t_D = \frac{s_0^2}{D} \quad (2.43b)$

Z kolei Mitsubishi i in. [32] wykazali, że dyfuzja molekularna może wpływać na przebieg reakcji chemicznej podczas mieszania reagentów w przepływie laminarnym. Autorzy ci zbadali eksperymentalnie wpływ mieszania w reaktorze zbiornikowym, zaopatrzonym w mieszadło wstępowe, na przebieg pojedynczej reakcji chemicznej o kinetyce drugorzędowej, zachodzącej między chloro- lub bromohydriną etylenu a wodorotlenkiem sodu. Lepkość mieszanym roztworów reagentów zawierała się w zakresie od 0.04 do 3 Pa·s. (lepkość przy zerowej szybkości ścinania), a mieszanie prowadzono w warunkach przepływu laminarnego. Mitsubishi i in. [32] dodawali do rozcieńczonego roztworu zasady sodowej niewielką objętość stężonego roztworu drugiego reagenta, przy czym zawsze mieszano równomolowe ilości reagentów. Śledząc postęp reakcji chemicznej, Mitsubishi i in. [32] wykryli, że mieszanie biegnie w trzech etapach. W pierwszym etapie reakcja była kontrolowana przez mieszanie konwekcyjne i dyspersyjne odpowiedzialne za wzrost powierzchni kontaktu mieszanych cieczy. W ostatnim etapie reakcja biegła w reżimie kinetycznym. Natomiast w etapie pośrednim reakcja biegła według makrokinetyki pierwszorzędowej, co dowodzi, że reakcja ta była kontrolowana przez dyfuzję molekularną reagentów w kierunku strefy reakcji. Reakcje chemiczne są kontrolowane przez mieszanie wtedy, gdy połówkowy czas reakcji jest krótszy lub co najmniej porównywalny z czasem mieszania.

2.2.3. Wpływ własności fizycznych płynów na mikromieszanie

Proces wzrostu powierzchni kontaktu mieszanych płynów, o którym już wspomniano, zależy nie tylko od rodzaju przepływu i orientacji powierzchni kontaktu w polu przepływu, jak sugerują to zależności (2.35)–(2.36). Istotną rolę w przebiegu mieszania może również odegrać różnica lepkości i gęstości mieszanych płynów oraz niezerowe napięcie międzyfazowe. Czynniki te w odpowiednich warunkach mogą prowadzić do zmiany szybkości deformacji elementów płynu, a nawet destabilizacji przepływu płynu.

Próby uwzględnienia wpływu różnicy lepkości płynów na przebieg mieszania podjęli jako pierwsi Mohr i in. [26], wychodząc w swojej analizie od warunku ciągłości naprężenia stycznego do powierzchni kontaktu mieszanych płynów

$$\tau = \mu_1 \dot{\gamma}_1 = \mu_2 \dot{\gamma}_2 \quad (2.44)$$

Jeżeli w chwili początkowej elementy płynu 2 o lepkości μ_2 , tworzą zbiór małych sześciątów o boku l_2 , rozproszonych w płynie 1 o lepkości μ_1 , to grubość warstewki uzyskanej podczas mieszania można oszacować ze wzoru [26]

$$s = \frac{l_2}{\varphi_2 \gamma_1} \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (2.45)$$

gdzie φ_2 to ułamek objętościowy składnika o mniejszej objętości. Równanie (2.45) ma charakter przybliżony, ale odzwierciedla intuicyjne przekonanie o tym, że im wyższa jest lepkość składnika rozpraszanego, tym wolniej zachodzi deformacja elementów płynu zawierających ten składnik. Z kolei odkształcenie elementów płynu o mniejszej lepkości niż otoczenie przebiega z szybkością zbliżoną do tej, którą osiąga się podczas mieszania płynów równej lepkości. Wtedy, zgodnie z sugestią Mohra i in., należy we wzorze (2.45) przyjąć stosunek lepkości równy jeden [26]. Jednak, jak wykazały dalsze badania, ten uproszczony model nie opisuje poprawnie przebiegu mieszania płynów o różnej lepkości.

Precyzyjny opis procesu deformacji elementów płynu o lepkości innej niż otoczenie został przedstawiony w pracach: Bilby i in. [33, 34] oraz Howarda i Brierleya [35]. Autorzy ci, wykorzystując formalne podobieństwo równań opisujących proces odkształcenia sprężystego do równań ruchu w przepływie pełzającym, zaadaptowali do swoich celów model odkształcenia sprężystego elipsoidalnej inkluzji, opracowany przez Eshelby'ego [36]. W ten sposób Bilby i in. [33, 34] oraz Howard i Brierley [35] stworzyli opis określający zależność między: stosunkiem lepkości odkształcanego elementu płynu i lepkości otoczenia, μ_2/μ_1 , kształtem deformowanego elementu płynu a szybkością deformacji w liniowym polu prędkości. Model ten pozwala przewidywać przebieg odkształcenia elementu płynu w hydrodynamicznie stabilnym przepływie przy założeniu, że deformowany element ma kształt elipsoidy (przypadek trójwymiarowy) lub włókna płynu o przekroju eliptycznym (przypadek dwuwymiarowy), a na powierzchni kontaktu mieszanych płynów następuje skokowa zmiana lepkości. To ostatnie założenie jest trudne do spełnienia w układzie jednofazowym dla bardzo długich czasów mieszania, kiedy dyfuzja molekularna doprowadza do rozmycia frontu stężeniowego składnika najsilniej wpływającego na lepkość płynu.

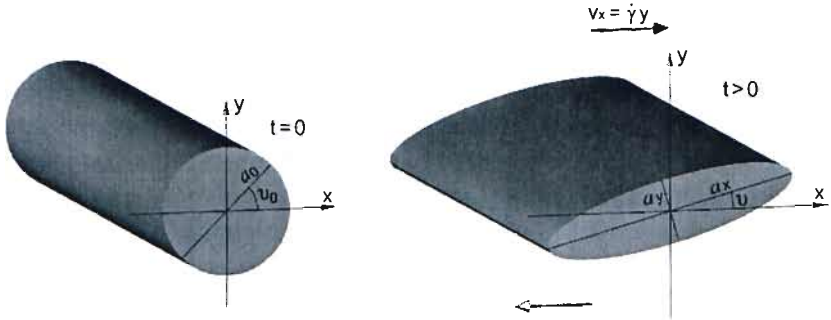
W celu zilustrowania możliwości modelu rozważmy deformację długiego włókna płynu umieszczonego w płaskich przepływach ścinającym i stagnacyjnym.

W przepływie ścinającym szybkość odkształcenia włókna dana jest zależnością [34]

$$\frac{1}{a_x} \frac{da_x}{dt} = -\frac{1}{a_y} \frac{da_y}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \frac{(a_x + a_y)^2 \sin 2\nu}{(a_x + a_y)^2 + 2a_x a_y (\mu_2/\mu_1 - 1)} \quad (2.46)$$

Poddane deformacji włókno, które w chwili początkowej ma przekrój kołowy, ulega stopniowemu spłaszczeniu i obraca się wokół swojej osi (rys. 2.4), przy czym szybkość obrotu można wyznaczyć ze wzoru [34]

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \left[\frac{a_x + a_y}{a_x - a_y} \frac{(a_x - a_y)^2 (\mu_2/\mu_1) + 2a_x a_y}{(a_x + a_y)^2 (\mu_2/\mu_1) + 2a_x a_y (1 - \mu_2/\mu_1)} \cos 2\nu - 1 \right] \quad (2.47)$$



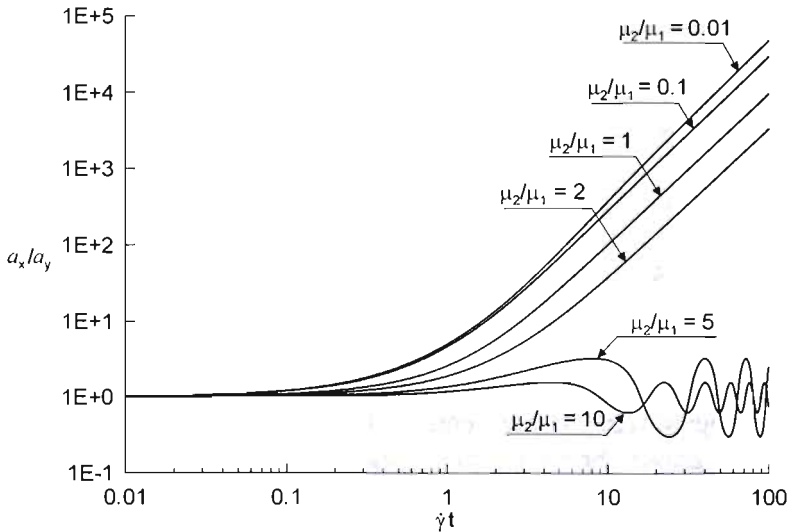
Rys. 2.4. Deformacja i obrót włókna płynu w przepływie ścinającym
 Fig. 2.4. Deformation and rotation of a fluid filament in a shear flow

Równania (2.46)–(2.47) tworzą układ równań różniczkowych, którego scałkowanie pozwala prześledzić wpływ stosunku lepkości włókna μ_2 i otoczenia μ_1 oraz czasu procesu na zmiany połówkowych długości osi eliptycznego przekroju włókna a_x i a_y oraz kąta obrotu włókna α . Na rysunkach 2.5 i 2.6 przedstawiono wyniki obliczeń uzyskane przy założeniu

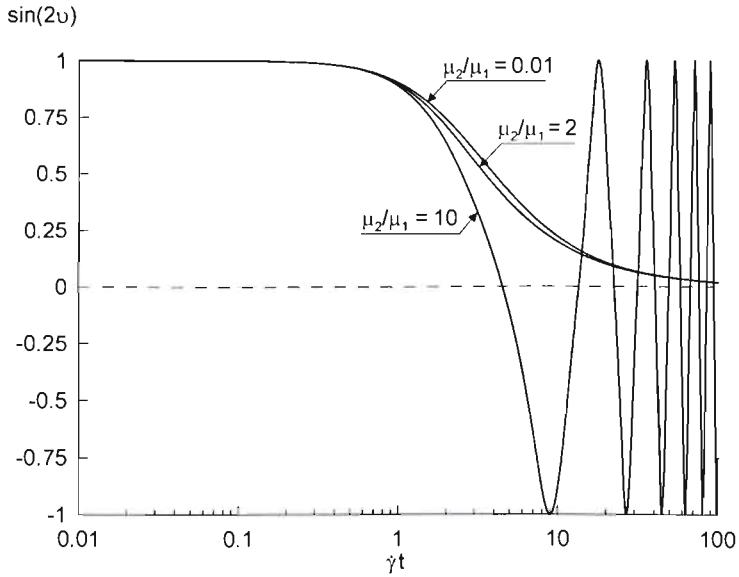
$$a_{x0} = a_{y0}, \quad \alpha_0 = \frac{\pi}{4} \quad \text{dla} \quad t = 0 \quad (2.48)$$

Włókno umieszczone w przepływie stagnacyjnym

$$v_x = \alpha x, \quad v_y = -\alpha y, \quad v_z = 0 \quad (2.49)$$



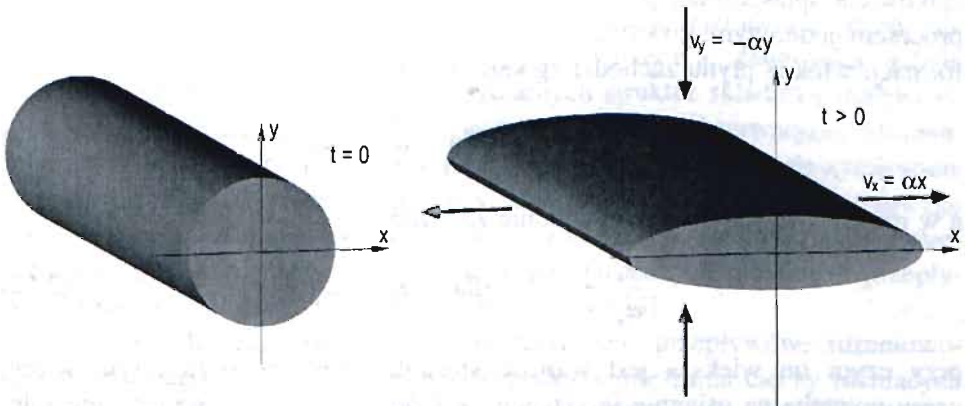
Rys. 2.5. Wpływ stosunku lepkości na odkształcenie włókna płynu w przepływie ścinającym
 Fig. 2.5. Effect of viscosity ratio on deformation of a fluid filament in a shear flow



Rys. 2.6. Wpływ stosunku lepkości na obrót włókna płynu w przepływie ścinającym
 Fig. 2.6. Effect of viscosity ratio on rotation of a fluid filament in a shear flow

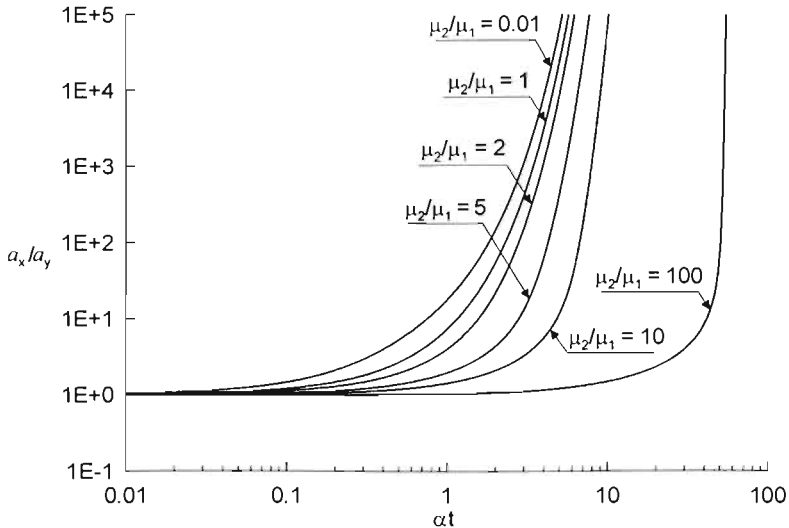
ulega wyłącznie spłaszczeniu (rys. 2.7), przy czym szybkość deformacji włókna dana jest zależnością [33]

$$\frac{1}{a_x} \frac{da_x}{dt} = -\frac{1}{a_y} \frac{da_y}{dt} = \alpha \left[1 + \frac{2a_x a_y}{(a_x + a_y)^2} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (2.50)$$



Rys. 2.7. Deformacja włókna płynu w przepływie stagnacyjnym
 Fig. 2.7. Deformation of a fluid filament in a stagnation flow

Wyniki obliczeń, przeprowadzonych w takim przypadku, przedstawiono na rys. 2.8, a najważniejsze nowe wnioski w stosunku do opracowania Mohra i in. [26], które można wyciągnąć na podstawie analizy tych wyników, są następujące.



Rys. 2.8. Wpływ stosunku lepkości na odkształcenie włókna płynu w przepływie stagnacyjnym
Fig. 2.8. Effect of viscosity ratio on deformation of a fluid filament in a stagnation flow

Po pierwsze, wpływ różnicy lepkości na szybkość tworzenia się nowej powierzchni kontaktu mieszanych płynów oraz redukcji skal segregacji w układzie trwa dopóty, dopóki deformowane elementy płynu nie zostaną całkowicie spłaszczone, przyjmując kształt warstewek, a mieszanie stanie się procesem jednowymiarowym. Wówczas w przepływie ścinającym proces deformacji włókna płynu zachodzi zgodnie zależnością

$$\frac{a_x}{a_y} \sim (\dot{\gamma}t)^2 \quad \text{dla} \quad a_x \gg a_y \quad (2.51)$$

a w przepływie stagnacyjnym zgodnie ze wzorem

$$\frac{a_x}{a_y} \sim e^{2\alpha t} \quad \text{dla} \quad a_x \gg a_y \quad (2.52)$$

przy czym im większa jest wartość stosunku lepkości μ_2/μ_1 , tym więcej czasu potrzeba na osiągnięcie sytuacji, w której szybkość deformacji nie zależy już od lepkości mieszanych płynów. Zatem, aby uchwycić wpływ różnicy lepkości na mikromieszanie i procesy od niego zależne, należy modelować

mikromieszanie, w co najmniej dwóch wymiarach przestrzennych dla elementów płynu o kształtach różnych od płaskich warstewek płynu.

Po drugie, jeżeli w przepływie występuje niezerowa rotacja pola prędkości płynu, to zawsze istnieje pewien graniczny stosunek lepkości mieszanych płynów, przy którym nie jest możliwe trwałe podtrzymywanie procesu deformacji elementów płynu. Na przykład podczas deformacji włókna płynu w przepływie ścinającym ten stosunek lepkości to 3.4 [34]. Jeżeli iloraz μ_2/μ_1 jest większy od tej granicznej wartości, to włókno zacznie się obracać wokół własnej osi, podlegając cyklicznym zmianom kształtu: spłaszczeniu dla $\sin(2\nu) > 0$ i powrotowi do wyjściowego kształtu dla $\sin(2\nu) < 0$ (rys. 2.5 i 2.6). W praktyce, oznacza to zahamowanie redukcji skali segregacji oraz wzrostu powierzchni kontaktu mieszanych płynów aż do momentu, gdy nastąpi „erozja” zewnętrznych warstw pakietu płynu poddanego szybkiemu ścinaniu lub dyfuzja molekularna zmniejszy różnicę lepkości mieszanych płynów.

Po trzecie, przepływem, który pozwala uzyskać wysoką szybkości deformacji przez długi czas, bez względu na stosunek lepkości mieszanych płynów, jest przepływ stagnacyjny.

Wreszcie po czwarte, gdy lepkość deformowanego elementu płynu jest mniejsza od lepkości otoczenia, element ten deformuje się szybciej niż otaczające go płyn, a efekt ten najsilniej zaznacza się w pierwszej fazie deformacji.

Eksperymentalne potwierdzenie słuszności teoretycznych prac Bilby i in. [33, 34] oraz Howarda i Brierley'a [35] dostarczyli Kalb i in. [37], badając wpływ różnicy lepkości mieszanych cieczy na zmiany stopnia deformacji kropeł składnika rozpraszanego w układzie jednofazowym w warunkach przepływu laminarnego.

Kolejną ważną publikacją traktującą o mieszaniu płynów o różnej lepkości, była praca Murakami i in. [38]. Autorzy ci wykazali, że różnica lepkości mieszanych cieczy nie tylko wpływa na deformację elementów płynu, ale może prowadzić do destabilizacji przepływu Couette'a, zaburzenia układu warstewkowego i utworzenia się nieregularnych struktur składnika mniejszościowego (zgrubienia, spiralne pasma, pętle). Zgodnie z obserwacjami Murakami i in. [38] struktury te pozostają przez bardzo długi czas niewymieszane z resztą cieczy, zwłaszcza wtedy, gdy lepkość składnika mniejszościowego jest większa od lepkości składnika głównego, co jest kolejnym potwierdzeniem istnienia granicznego stosunku lepkości mieszanych płynów w przepływie ścinającym, przewidzianego przez Bilby i in. [34].

Bałdyga i Rozeń zaobserwowali destabilizację przepływów: rdzeniowo-pierścieniowego [39] i ścinającego [15] podczas mieszania cieczy różniących się lepkością. W przypadku przepływu rdzeniowo-pierścieniowego destabilizacja następowała tylko wtedy, gdy w rdzeniu znajdowała się ciecz o lepkości mniejszej niż ciecz płynąca na zewnątrz rdzenia [39]. Natomiast w przypadku

przepływu ścinającego, wytworzonego w szczelinie pierścieniowej między dwoma współosiowymi cylindrami, destabilizacja pojawiała się zarówno wtedy, gdy lepkość kropli składnika mniejszościowego była większa, jak i mniejsza od lepkości cieczy wypełniającej mieszalnik [15]. Co więcej, w pewnych warunkach destabilizacja prowadziła do wystąpienia wtórnej segregacji mieszanych cieczy i w konsekwencji do całkowitej zmiany warunków i mechanizmów mikromieszania, drastycznie wpływających na przebieg reakcji chemicznych o nieliniowej kinetyce [15, 40].

Z kolei da Silva i in. [41] zaobserwowali destabilizację przepływu cieczy różniących się lepkością podczas nagłej kontrakcji przepływu w prostokątnym kanale wtedy, gdy w osi kanału płynęła ciecz o większej lepkości niż lepkość strumienia głównego cieczy. Destabilizacja miała jednak miejsce tylko dla dużych liczb Reynoldsa ($Re > 1000$).

Teoretyczne wyjaśnienie wpływu różnicy lepkości na destabilizację przepływu w układzie jednofazowym podał Hickox [42], posługując się klasyczną teorią stabilności hydrodynamicznej. Hickox wykazał, że równoległy przepływ płynów nie wykazujących granicy faz, ale różniących się lepkością i/lub gęstością ma zawsze niestabilny charakter. Do podobnych wniosków doszedł Ranz [3], analizując rozciąganie pojedynczych warstewek płynu w przepływie stagnacyjnym. Na podstawie prostego bilansu sił działających na deformowany element płynu o innej lepkości i gęstości niż otaczający go płyn Ranz oszacował połówkową długość fal powstających niestabilności jako [3]

$$\left(\frac{\lambda_w}{2}\right)^2 \approx \frac{4}{\alpha_1} \frac{\mu_2 - \mu_1}{\rho_2 - \rho_1} - 3\delta_2^2 \quad (2.53)$$

Ranz wskazał również na negatywny wpływ, jaki może mieć destabilizacja przepływu na zahamowanie procesu tworzenia się nowej powierzchni kontaktu mieszanych płynów.

Pojawienie się destabilizacji przepływu można również powiązać z istnieniem, zwłaszcza w pierwszych momentach mieszania, tzw. dynamicznego napięcia powierzchniowego [43]. Jednak wówczas siły napięcia powierzchniowego mogłyby wywołać nie tylko zaburzenie regularnego układu warstwowego, ale także doprowadzić do rozpadu warstewek lub pasemek składnika mniejszościowego na pojedyncze krople. Taki mechanizm przebiegu procesu mieszania zidentyfikowali pośrednio tylko Burch i Scott [44] podczas upłyniania i mieszania polimerów o zbliżonej lepkości, nietworzących po upłynnieniu odrębnych faz ciekłych. Natomiast w cytowanych już wcześniej pracach Murakami i in. [38], Bałdygi i Rożenia [15, 39] oraz da Silvy [41] takiego rozpadu, typowego dla układów wielofazowych, nie obserwowano.

Do innych opracowań, mogących sugerować pojawienie się destabilizacji podczas mieszania cieczy różniących się lepkością, należy również zaliczyć

publikacje Baima i Bigio [45] oraz Ventresci i in. [46]. Z kolei Smith i Schoenmakers [47] oraz Bouwmans i in. [48] nie wykryli istotnego wpływu różnicy lepkości mieszanych cieczy na czas mieszania w mieszalniku zbiornikowym zaopatrzonym odpowiednio w turbinę Rushtona i turbinę z pochylonymi łopatkami. Pomiary czasu mieszania na podstawie, których wyciągnięto ten wniosek wykonano w warunkach rozwiniętego przepływu burzliwego, gdzie przewagę mają efekty bezwładnościowe.

Prace Eschelby'ego [36], Hickoxa [42], Murakami i in. [38], Bilby i in. [33, 34] oraz Ranza [3] mają daleko idące konsekwencje w modelowaniu mikromieszania płynów o różnych lepkościach, ponieważ identyfikują one bezpośredni wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg procesu deformacji elementów płynu oraz sygnalizują niebezpieczeństwo destabilizacji przepływu i w konsekwencji zahamowania mieszania oraz wtórnej segregacji mieszanych płynów.

Badania teoretyczne procesu deformacji elementów płynu o lepkości różnej od otoczenia w warunkach przepływu laminarnego były i są nadal kontynuowane przez innych autorów. Na szczególną uwagę zasługują opublikowane kilka lat temu prace Wetzela i Tuckera [49] oraz Jackson i Tuckera [50], w których wykorzystano jako punkt wyjścia model odkształcenia sprężystego Eshelby'ego [36]. W pierwszej z tych prac [49] przedstawiono ogólny model deformacji eliptycznej kropli płynu w dowolnym liniowym i trójwymiarowym polu prędkości. Model ten pozwala przewidywać zmianę kształtu i orientacji deformowanej kropli płynu w stosunku do głównych kierunków deformacji. Ponadto może być użyty do wyznaczenia pola prędkości płynu wewnątrz deformowanej kropli. Granice stosowalności modelu wyznacza newtonowski charakter kontaktowanych płynów oraz brak napięcia międzyfazowego. To ostatnie ograniczenie zostało pokonane przez Jackson i Tuckera [50]. Wyniki tej pracy mogą być punktem wyjścia do sformułowania modelu mikromieszania cieczy o różnej lepkości tworzących odrębne fazy. Do innych opracowań, w których udało się uwzględnić wpływ niezerowego napięcia międzyfazowego na proces deformacji eliptycznej kropli płynu o lepkości różnej od lepkości otoczenia, należy zaliczyć prace: Maffetone i Minale [51], Almusallam i in. [52] czy wreszcie Wu i in. [53].

Destabilizacja przepływu cieczy różniących się lepkością, ale mieszających się bez ograniczeń, jest procesem na ogół mało znanym i rzadko brany pod uwagę podczas modelowania mikromieszania, w odróżnieniu od destabilizacji przepływu w układach wielofazowych, o czym świadczy duża liczba publikacji poświęconych temu drugiemu zagadnieniu.

W układach wielofazowych głównym czynnikiem wywołującym destabilizację przepływu i następujące po nim procesy rozpadu kropli fazy rozproszonej w fazie ciągłej jest napięcie międzyfazowe. Jednakże i w tym przypadku

różnica lepkości fazy ciągłej i rozproszonej ma istotny wpływ na proces destabilizacji i rozpadu włókien lub kropelek fazy rozproszonej na krople o mniejszych rozmiarach. Dokumentują to klasyczne opracowania Taylora [54], Tomotiki [55, 56], Grace'a [57] oraz Bentley'a i Leala [58]. Z analizy tych prac jasno wynika, że proces destabilizacji i rozpadu w przepływie laminarnym kropelek fazy rozproszonej zależy od stosunku sił lepkościowych do kapilarnych, określanego mianem liczby kapilarnej

$$Ca = \frac{\mu \dot{\gamma} a}{\sigma} \quad (2.54)$$

Krytyczna wartość liczby kapilarnej Ca_{crit} , powyżej której następuje rozpad zależy od dwóch podstawowych czynników: rodzaju przepływu (np. stagnacyjny lub ścinający) i od stosunku lepkości mieszanych cieczy [57, 58]. Te same czynniki wpływają również na czas rozpadu kropelek o rozmiarach zbliżonych do rozmiaru krytycznego [57, 58].

Krople fazy rozproszonej o rozmiarach znacznie większych od rozmiaru krytycznego ulegają wyłącznie deformacji, ponieważ siły lepkie skutecznie tłumią niestabilności przepływu, wywołane przez niezerowe napięcie międzyfazowe [56]. Ten etap mieszania, nazywany mieszaniem rozprzewadającym, zachodzi podobnie jak w układach jednofazowych i prowadzi wg Lindta i Ghosha [59] do wytworzenia układów warstewkowych. Dopiero wtedy gdy rozmiar deformowanych struktur fazy rozproszonej zbliży się do rozmiaru krytycznego następuje destabilizacja przepływu. W rozciąganych warstewkach pojawiają się przewężenia i dziury o nieregularnych kształtach, następnie warstewki dzielą się na pojedyncze włókna, które z kolei rozpadają się na krople o mniejszych rozmiarach [60, 61]. Ten etap mieszania nazywa się mieszaniem dyspersyjnym. Krople fazy rozproszonej o rozmiarach mniejszych od rozmiaru krytycznego nie ulegają już dalszemu rozpadowi, a ich deformacja ulega zahamowaniu, wskutek działania sił kapilarnych. Należy, przy tym zaznaczyć, że końcowe rozmiary kropelek fazy rozproszonej uzyskanych w różnych typach mieszalników stosowanych w przetwórstwie materiałów o dużej lepkości zależą od stosunku lepkości mieszanych cieczy, co znalazło swoje potwierdzenie wielu pracach badawczych [62–64].

2.2.4. Erozja

Przekroczenie granicznego stosunku lepkości fazy rozproszonej do lepkości fazy ciągłej uniemożliwia rozpad kropelek w przepływie ścinającym ($Ca_{crit} \rightarrow \infty$ [57, 58]). Ograniczenie to zanika w przepływie stagnacyjnym oraz wtedy, gdy dochodzi do szybkiej erozji kropelek fazy rozproszonej pod wpływem intensywnego ścinania. Erozja polega na odrywaniu się od kropelek fazy rozproszonej niewielkich pakietów płynu, które następnie porywane są przez otaczający płyn. Występowanie tego mechanizmu mieszania udowodnili eksperymentalnie

Lin i in. [65], a Chen i in. [66] stworzyli model numeryczny tego procesu przy użyciu metod obliczeniowej mechaniki płynów. Jest wysoce prawdopodobne, że erozja zachodzi również podczas mieszania w układach jednofazowych cieczy znacznie różniących się lepkością. Wtedy elementy płynu o dużej lepkości, oderwane od większych pakietów tego samego płynu, powinny szybko rozpuszczać się w otoczeniu o małej lepkości, do którego się przedostały. W przypadku, gdy mieszane są składniki reagujące ze sobą, erozja może diametralnie zmienić lokalny bilans stechiometryczny reagentów, a tym samym wpłynąć na przebieg reakcji chemicznych lub innych procesów zachodzących na poziomie molekularnym. Przypuszczenia te znalazły swoje częściowe potwierdzenie w badaniach mikromieszania przy użyciu metod reaktywnego znacznika przeprowadzonych przez Rozenia i Baldygę [15, 40].

2.2.5. Podsumowanie wiedzy o mechanizmach mikromieszania

Dostępne w literaturze przedmiotu informacje na temat mechanizmów mieszania płynów pozwalają stwierdzić, że w warunkach przepływu laminarnego deformacja elementów płynu i erozja przyspieszają dyfuzję molekularną. Deformacja i erozja wywołują wzrost powierzchni kontaktu mieszanych płynów i redukcję skali segregacji, sprzyjająca podtrzymaniu wysokich gradientów stężeń składników mieszaniny. Dzięki temu dyfuzja molekularna może szybko zmniejszyć lokalne fluktuacje stężenia.

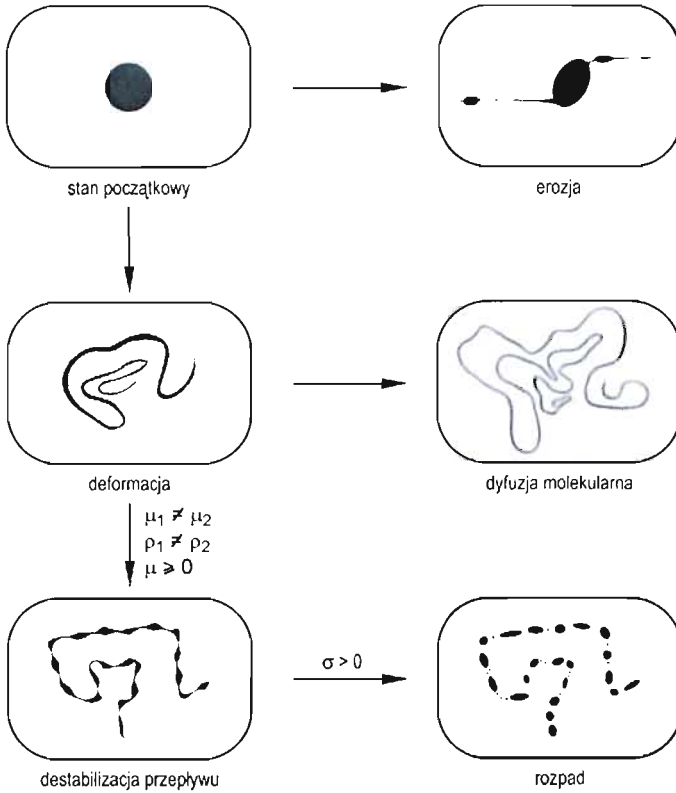
Różnica lepkości mieszanych płynów oraz napięcie międzyfazowe bezpośrednio wpływają na szybkość deformacji elementów płynu, zwłaszcza wtedy, gdy dochodzi do destabilizacji przepływu i utworzenia się w przepływie struktur niemieszających się z otoczeniem. Rozpad lub zanik tych struktur może zostać znacznie przyspieszony przez erozję.

Lepkości mieszanych płynów wpływają również na współczynniki dyfuzji molekularnej poszczególnych składników, a tym samym na przebieg transportu składników mieszaniny przez powierzchnię kontaktu mieszanych płynów, co niewątpliwie oddziałuje na szybkość mikromieszania i reakcji chemicznych.

Na rysunku 2.9 przedstawiono schematycznie, omówione w tej części pracy, mechanizmy mikromieszania, zaznaczając jednocześnie typowe kierunki przebiegu tych procesów.

2.3. PRZEGLĄD KONCEPCJI MODELOWANIA MIKROMIESZANIA

Dostępne w literaturze przedmiotu metody opisu mikromieszania w przepływie laminarnym można podzielić na dwie grupy: modele opisujące mikromieszanie w przestrzeni czasu (ujęcie Lagrange'a) i w przestrzeni fizycznej (ujęcie Eulera).



Rys. 2.9. Mechanizmy mikromieszania w warunkach przepływu laminarnego
 Fig. 2.9. Mechanisms of micromixing in laminar flow conditions

Biorąc pod uwagę to, iż proces mikromieszania zachodzi na ogół w elementach płynu o niewielkich objętościach w porównaniu do całego układu, to naturalne jest zastosowanie do opisu mikromieszania metody Lagrange'a. Istota tej metody polega na śledzeniu elementarnych procesów mikromieszania zachodzących w pojedynczych elementach płynu lub nieco większych strukturach, składających się np. z kilku warstewek płynu i poruszających się w układzie. Ruch punktów materialnych tworzących elementy płynu wyznacza się, całkując równanie trajektorii

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{v}(\vec{x}, t) \quad (2.55)$$

Zastosowanie ujęcia Lagrange'a wymaga jednak identyfikacji, przez scałkowanie równania (2.55), trajektorii poszczególnych elementów płynu w układzie oraz historii zmian składowych tensora gradientu prędkości płynu tak, aby można było wyznaczyć lokalną szybkość deformacji i obrotu w każdym punkcie trajektorii. Dodatkowo należy również rozwiązać tzw. problem oto-

czeń, czyli określić skład obszarów układu, przez które bieżą trajektorie poszczególnych elementów płynu. Innymi słowy należy przynajmniej w przybliżony sposób określić wpływ makro- i mezomieszania na przebieg mikromieszania.

Metoda Eulera bazuje na obserwacji pól prędkości, temperatury i stężeń poszczególnych składników z perspektywy całego układu. Zastosowanie tej metody opisu wymaga rozwiązania układu równań bilansu pędu, masy i energii wraz z odpowiednimi warunkami brzegowymi i początkowymi. Rozwiązanie różniczkowych równań o pochodnych cząstkowych, takich jak np. równanie bilansu i -tego składnika

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + (\bar{v} \cdot \nabla) c_i = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + r_i \quad (2.56)$$

uzyskuje się z reguły w drodze obliczeń numerycznych, których nieodłącznym elementem jest dyskretyzacja przestrzeni fizycznej układu lub zastosowanie szeregów funkcji aproksymujących pole prędkości płynu i pole stężeń składników mieszaniny. Taki opis mieszania funkcjonuje poprawnie, dopóki lokalne skale segregacji nie osiągną poziomu rozdzielczości metody numerycznej. Wówczas należy albo poprawić rozdzielczość metody, np. zmniejszając rozmiary elementów siatki obliczeniowej, albo zastosować dodatkowe procedury pozwalające powiązać ze sobą procesy mieszania i reakcji chemicznej zachodzące w mikroskali z mieszaniem w makroskali.

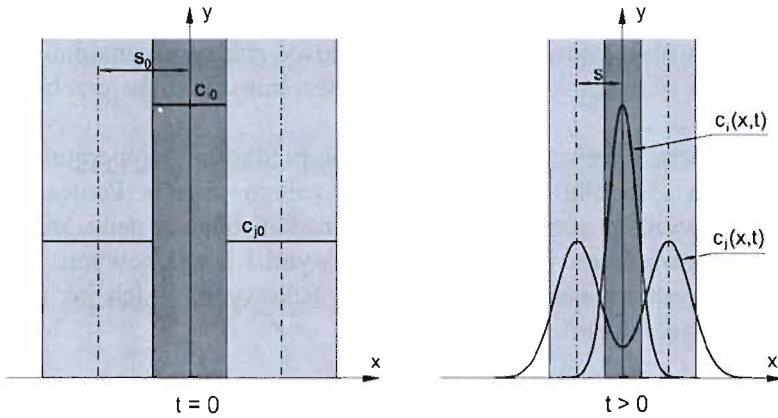
2.3.1. Modele mieszania w przestrzeni czasu

Pierwszym modelem mikromieszania laminarnego, w którym zastosowano wprost ujęcie Lagrange'a był model, opracowany przez Ranza [8] oraz Ottino i in. [10], do opisu mieszania w strukturach składających się z naprzemiennie ułożonych warstewek płynu (rys. 2.10). Struktury te, jak to już wcześniej wyjaśniono, obserwuje się najczęściej podczas mieszania w warunkach przepływu laminarnego. Twórcy modelu założyli, że lokalne pole prędkości w obrębie takich struktur można przedstawić jako złożenie przepływu stagnacyjnego i obrotu ciała sztywnego. Stąd w lokalnym układzie współrzędnych związanych z płaską warstewką płynu (rys. 2.10) proces deformacji można scharakteryzować za pomocą jednego parametru

$$\alpha = \operatorname{div} \bar{v} - \overline{\bar{D}} : \hat{n}\hat{n} \quad (2.57)$$

Szybkość deformacji α jest bezpośrednio związana z szybkością zmiany grubości warstewki oraz szybkością wzrostu powierzchni kontaktu na jednostkę objętości mieszaniny

$$\alpha(t) = -\frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = \frac{1}{a_v} \frac{da_v}{dt} \quad (2.58)$$



Rys. 2.10. Mikromieszanie w obrębie struktury warstwowej
Fig. 2.10. Micromixing within a lamellar structure

Jeżeli mieszanie w obrębie deformowanych struktur warstwowych ma charakter jednowymiarowy, to zgodnie z pracą Ranza [8] równanie bilansu materiałowego w lokalnym układzie współrzędnych związanym z warstewką ma postać

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \alpha(t)x \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + r_i \quad (2.59)$$

Znając historię zmian szybkości deformacji, kinetykę reakcji chemicznych oraz początkowy skład warstewek płynu, można rozwiązać układ równań (2.59) i wyznaczyć przebieg reakcji chemicznych kontrolowanych przez mikromieszanie.

Występujący w ujęciu Lagrange'a problem otoczeń Ottino [67] rozwiązał, zakładając, że raz utworzona struktura warstwowa pozostaje przez cały czas izolowana od swojego otoczenia. Wobec tego średnie stężenie reagentów w strumieniu wylotowym z reaktora przepływowego można wyznaczyć ze wzoru

$$\bar{c}_i \Big|_{\text{wylot}} = \int_0^{\infty} E(t) \cdot \bar{c}_i \Big|_{\substack{\text{struktura} \\ \text{warstwowa}}} dt \quad (2.60)$$

Posługując się tym modelem Ottino i jego współpracownicy wykonali obliczenia dla pojedynczych reakcji chemicznych i układów wielu reakcji chemicznych (reakcje szeregowie i równoległe, reakcje polimeryzacji), prowadzonych w reaktorach o działaniu ciągłym i okresowym [68–71]. Obliczenia te pozwoliły wyznaczyć wpływ różnych warunków procesowych, m.in. historii deformacji elementów płynu i początkowej segregacji reagentów, na przebieg mikromieszania i reakcji chemicznych.

Kolejnym krokiem w rozwoju modelu struktur warstwowych było uwzględnienie wpływu rozkładu grubości warstewek płynu, czyli występowa-

nia lokalnej nierównowagi stechiometrycznej mieszanych reagentów w obrębie struktur warstewkowych, na przebieg mieszania i reakcji chemicznych. Muzzio i Ottino [11], a następnie Sokolov i Blumen [72] wykazali, że w miarę upływu czasu zanika różnicowanie grubości warstewek płynu (cieńsze warstewki zanikają kosztem grubszych) i wzrasta kontrola dyfuzji molekularnej nad przebiegiem reakcji chemicznych.

Model struktur warstewkowych Ottino, mimo że pozwala przewidzieć wpływ wielu czynników na przebieg mikromieszania i reakcji chemicznych, ma jednak kilka istotnych ograniczeń. Po pierwsze, model opisuje mikromieszanie jako proces w istocie jednowymiarowy. Uproszczenie to powoduje, że nie można uchwycić bezpośredniego wpływu różnicy lepkości mieszanych cieczy na deformację warstewek płynu. Trzeba również założyć, że dyfuzja molekularna zaczyna biec efektywnie dopiero wtedy, gdy elementy płynu ulegną znacznemu spłaszczeniu. Pod drugie, mimo że fakt tworzenia się układów naprzemiennie ułożonych warstewek w przepływie laminarnym jest bezsporny, to w przypadku mieszania cieczy znacznie różniących się lepkością lub tworzących odrębne fazy, zawsze może nastąpić destabilizacja przepływu, zaburzenie układu warstewkowego, a nawet jego całkowity rozpad. Po trzecie, przyjęcie założenia o braku wymiany masy między strukturami warstewkowymi a otoczeniem ogranicza zakres stosowania modelu do układów, w których wiek i skład elementów płynu otaczających struktury warstewkowe nie różni się znacznie (reaktory o działaniu okresowym, reaktory z przepływem tłokowym). Zastosowanie modelu Ottino do opisu mikromieszania strumieni reagentów w reaktorze przepływowym z idealnym makromieszaniem prowadzi do błędnego oszacowania stopnia konwersji reagentów, co wykazali Bałdyga i Bourne [73]. Po czwarte, wzajemny stosunek grubości warstewek mieszanych płynów δ_2/δ_1 powinien odzwierciedlać lokalne warunki mieszania, a nie globalny stosunek objętości, jak to przyjmuje się w modelu struktur warstewkowych [67].

Opis mikromieszania w przestrzeni czasu został również zastosowany w tzw. modelach całkowych, nawiązujących do znanej metody całkowej von Karmana opisu przepływu w warstwie przyściennej, opartej na założeniu o samopodobieństwie rozkładów prędkości i temperatury płynu wewnątrz tej warstwy [74].

Tryggvason i Dahm [75] oraz Chang i in. [76], modelując przebieg reakcji spalania zachodzących w deformowanych warstewkach reagentów, zrezygnowali z pełnego rozwiązania lokalnych równań bilansu materiałowego i cieplnego na rzecz wyznaczenia wartości średnich: szybkości spalania, temperatury oraz stężeń reagentów. Przyjmując, że proces mieszania i spalania ma charakter jednowymiarowy (pomijalnie małe gradienty stężeń reagentów, produktów i temperatury wzdłuż warstewek), autorzy modelu sformułowali w lokalnym

układzie współrzędnych, związanym z przesuującym się frontem spalania układ równań bilansowych

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - (v_x + \alpha x) \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + r_i \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - (v_x + \alpha x) \frac{\partial T}{\partial x} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{qr_i}{c_v} \quad (2.62)$$

gdzie v_x to prędkość przemieszczania się frontu spalania. Układ równań (2.61)–(2.62) można scałkować z funkcją wagową x^j , a wynik wyrazić za pomocą odpowiednich momentów rozkładu stężeń reagentów (c_i), produktu spalania (c_p) i temperatury płynu (T)

$$M_i^j = \int_{-\infty}^{+\infty} x^j \frac{\partial c_i}{\partial x} dx, \quad M_p^j = \int_{-\infty}^{+\infty} x^j c_p dx, \quad M_T^j = \int_{-\infty}^{+\infty} x^j (T - T_\infty) dx \quad (2.63)$$

W efekcie, uzyskuje się nowy układ równań opisujących ewolucję czasową tych momentów. Przykładowo, równania dla trzech pierwszych momentów M_i^j mają postać [75, 76]

$$\frac{dM_0^i}{dt} = 0 \quad (2.64)$$

$$\frac{dM_1^i}{dt} = \pm v_x c_{i\infty} - \alpha M_1^i + \int_{-\infty}^{\infty} r_i dx \quad (2.65)$$

$$\frac{dM_2^i}{dt} = -2v_x M_1^i - 2\alpha M_2^i \mp 2D_i c_{i\infty} + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} r_i x dx \quad (2.66)$$

gdzie górne znaki + i – odnoszą się do reagenta po prawej stronie frontu spalania, a dolne znaki – i + do reagenta po lewej stronie frontu spalania. Niektóre z tych równań zawierają nieznanne *a priori* całki z członów reakcyjnych ($r_i = -kc_i c_j$). Wyniki obliczeń porównawczych, przedstawionych w pracach [75, 76], wskazują jednak, że całki te można z dobrą dokładnością oszacować, przyjmując założenie o samopodobieństwie rozkładów stężenia w przestrzeni czasu i aproksymując te rozkłady za pomocą prostych funkcji algebraicznych współrzędnej położenia. Model ten można również zastosować do opisu mikromieszania i towarzyszących mu szybkich reakcji chemicznych, zachodzących w kilku sąsiadujących ze sobą warstewkach płynu (więcej niż jedna strefa reakcji) [76].

Podstawową zaletą modelu momentów jest znaczne przyspieszenie obliczeń kosztem nieznacznej utraty dokładności, mimo zastosowania stosunkowo prostych aproksymacji rozkładu stężeń reagentów w pobliżu strefy reakcji.

Niestety model Tryggvasona, Dahma i Changa, podobnie jak model struktur warstewkowych, bazuje na założeniu jednowymiarowego charakteru mikromieszania.

Rozeń i in. [77] usunęli to ograniczenie, definiując przestrzenne momenty rozkładu z funkcjami wagowymi typu 1 i $x_k x_l$

$$M_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (c_i - c_{i\infty}) dx_1 dx_2 dx_3, \quad M_{i,kl} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (c_i - c_{i\infty}) x_k x_l dx_1 dx_2 dx_3 \quad (2.67)$$

Równanie bilansu materiałowego, uwzględniające przestrzenny transport masy i reakcję chemiczną, ma postać

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j c_i) = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x_j} \right) + r_i \quad (2.68)$$

Wykorzystując założenie o liniowym charakterze lokalnego pola prędkości oraz warunek ciągłości dla płynu nieściśliwego, można zapisać bilans (2.68) w nowej formie

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \sum_{j,m=1}^3 x_m \frac{\partial v_j}{\partial x_m} \frac{\partial c_i}{\partial x_j} = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x_j} \right) + r_i \quad (2.69)$$

Całkując równanie (2.69) z wagami 1 i $x_k x_l$ uzyskuje się równania opisujące ewolucję czasową momentów stężeniowych zerowego i drugiego rzędu

$$\frac{dM_i}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} r_i dx_1 dx_2 dx_3 \quad (2.70)$$

$$\frac{dM_{i,kl}}{dt} = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_j} M_{i,jl} + \frac{\partial v_l}{\partial x_j} M_{i,jk} \right) + 2D_i M_i \delta_{kl} + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} r_i x_k x_l dx_1 dx_2 dx_3 \quad (2.71)$$

Lokalny układ współrzędnych można zawsze ustawić tak, że wszystkie momenty dewiacyjne drugiego rzędu będą równe zero ($M_{i,kl} = 0$ dla $k \neq l$) i wówczas równanie (2.71) przyjmie prostszą formę [77]

$$\frac{dM_{i,kk}}{dt} = 2\alpha_k M_{i,kk} + 2D_i M_i + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} r_i x_k^2 dx_1 dx_2 dx_3 \quad (2.72)$$

Zależność (2.72) rozszerza tezę Ranza [8], że procesy dyfuzji molekularnej i reakcji chemicznej można opisywać w ujęciu Lagrange'a tak, jakby zachodziły w przepływie stagnacyjnym, na przypadek trójwymiarowy.

Równania (2.70) i (2.72) dają podstawę do opisu mikromieszania jako procesu w pełni trójwymiarowego. Taki opis jest konieczny wtedy, gdy deformowane elementy płynu nie mają kształtu warstewek, a dyfuzja molekularna zachodzi efektywnie w różnych kierunkach. Całki z nieliniowych członów

reakcyjnych w równaniach (2.70) i (2.72) można oszacować, aproksymując profile stężeń składników prostymi funkcjami algebraicznym współrzędnych położenia, jeżeli spełniony jest warunek samopodobieństwa rozkładów stężeń w trakcie trwania procesu mieszania.

Należy jednak pamiętać o tym, że w metodzie całkowej przedstawionej przez Rozenia i in. [77] korzystano z założenia o liniowym charakterze lokalnego pola prędkości, zarówno wewnątrz deformowanego obszaru płynu, jak i w jego bezpośrednim sąsiedztwie. W przypadku, gdy mieszane płyny różnią się lepkością, założenie to jest spełnione tylko wewnątrz deformowanego elementu płynu o kształcie elipsoidalnym [36]. Natomiast w bezpośrednim otoczeniu tego elementu tak już nie jest, co wykazał Eshelby [78]. Utrudnia to znacznie transformację całkową członów kinetycznych w równaniu bilansu materiałowego.

Inną metodę opisu mikromieszania w przestrzeni czasu cieczy o dużej lepkości jest tzw. uniwersalny model mieszania Villermaux i Falka [79], w którym mieszanie niewielkiej ilości świeżego płynu z otoczeniem przedstawia się jako sekwencję czterech procesów: erozji, rozcieńczania, inkorporacji i interakcji. Erozja polega na mieszaniu się świeżego płynu z jego bezpośrednim otoczeniem, w wyniku, czego zmniejsza się objętość segregowana w układzie i wzrasta objętość strefy reakcji (*reacting cloud*). Villermaux i Falk twierdzą, że strefę reakcji można podzielić na dwa obszary. Pierwszy z nich (wewnętrzny) zawiera płyn, który znalazł się tam wskutek działania erozji. Pewna część tego płynu ulega rozcieńczeniu w drugim (zewnątrznym) obszarze strefy reakcji, do którego przenika również stary płyn z otoczenia, powiększając objętość strefy reakcji, co określa się mianem inkorporacji [79]. Z kolei poprzez interakcję autorzy rozumieją oddziaływania zachodzące między elementami płynu pochodzącymi z pierwszego i drugiego obszaru strefy reakcji. Oddziaływania te mogą mieć różną naturę, np. w przypadku mieszania w przepływie laminarnym jest to dyfuzja molekularna między deformowanymi elementami płynu.

Guichardon i in. [80] przyjęli, że mikromieszanie w warunkach przepływu laminarnego limitowane jest tylko przez szybkość inkorporacji i interakcji. To doprowadziło ich do sformułowania układu równań bilansowych [80]

$$\frac{d}{dt} [V_{(1)}c_{i(1)}] = \frac{1}{t_{\mu}} \left[\frac{V_{(1)}}{V_{(1)} + V_{(2)}} V_{(2)}c_{i(2)} - \frac{V_{(2)}}{V_{(1)} + V_{(2)}} V_{(1)}c_{i(1)} \right] + V_{(1)}r_{i(1)} \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [V_{(2)}c_{i(2)}] = & \frac{d}{dt} [V_{(1)} + V_{(2)}] \langle c_i \rangle + \\ & - \frac{1}{t_{\mu}} \left[\frac{V_{(1)}}{V_{(1)} + V_{(2)}} V_{(2)}c_{i(2)} - \frac{V_{(2)}}{V_{(1)} + V_{(2)}} V_{(1)}c_{i(1)} \right] + V_{(2)}r_{i(2)} \end{aligned} \quad (2.74)$$

gdzie indeksy dolne (1) i (2) oznaczają odpowiednio: pierwszy i drugi obszar strefy reakcji.

Do określenia stałej czasowej procesu interakcji Guichardon i in. [80] wykorzystali zależność

$$t_{\mu} = \frac{Sc}{985 + 1.75 \cdot 10^{-2} Sc} \left(\frac{\mu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (2.75)$$

Założono ponadto wykładniczy wzrost całkowitej objętości strefy reakcji

$$V_{(1)} + V_{(2)} = V_0 \exp\left(\frac{t}{t_I}\right) \quad (2.76)$$

gdzie t_I to stała czasowa procesu inkorporacji

$$t_I = 17.2 \left(\frac{\mu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (2.77)$$

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że wzory na charakterystyczne stałe czasowe procesu interakcji i inkorporacji zostały zaczerpnięte z pracy Bałdygi [81], poświęconej mieszaniu w rozwiniętym przepływie burzliwym. Pierwsza z tych stałych t_{μ} to stała czasowa zaniku wariacji stężenia w obszarze lepkościowo-dyfuzyjnym, a druga stała t_I to stała czasowa zaniku wariacji stężenia w obszarze lepkościowo-konwekcyjnym. Zatem zastosowanie tych wzorów do opisu procesów inkorporacji i interakcji w przepływie laminarnym lub przejściowym wymaga korekty wartości stałych w tych wzorach. Potwierdza to porównanie wyników modelowania z wynikami eksperymentów z układem równoległych reakcji testowych [80].

Rousseaux i in. [82] rozwiązali ten problem, dopasowując wyniki obliczeń do eksperymentalnie zmierzonych selektywności konwersji reagenta limitującego przebieg równoległych i konkurencyjnych reakcji testowych. W ten sposób udało się im wyznaczyć korelację na stałą czasową procesu inkorporacji (mikromieszania) dla reaktora, w którym prowadzone były reakcje testowe.

Wspólną wadą modeli mikromieszania, wywodzących się z ogólnego modelu mieszania Villiermaux i Falka [79], jest brak bezpośredniego powiązania stałych czasowych modeli z charakterystycznymi stałymi czasowymi elementarnych procesów mikromieszania, tj. deformacji elementów płynu i dyfuzji molekularnej. Efektem tego jest pominięcie wpływu dyfuzji molekularnej na proces wzrostu objętości strefy reakcji. Nie można również określić dokładnego zakresu stosowania tych modeli bez odwołania się do niezależnych opracowań innych autorów. Chodzi tu m.in. o odpowiedź na pytanie, kiedy można zaniedbać wpływ lokalnych fluktuacji stężenia reagentów wewnątrz strefy reakcji na przebieg reakcji chemicznych. nierozwiązane pozostało również zagadnienie wpływu różnicy lepkości mieszanych cieczy na przebieg mikromieszania.

W kontekście tych uwag znacznie lepszą propozycją jest model mikromieszania laminarnego Bałdygi i in. [9]. W modelu tym wyznacza się zasięg penetracji inertnego znacznika na zewnątrz deformowanego elementu płynu i na tej podstawie szacuje się wzrost objętości strefy reakcji chemicznej.

Kwadrat zasięgu penetracji inerty jest proporcjonalny do znormalizowanego diagonalnego momentu stężeniowego drugiego rzędu [9]

$$\Delta_k^2 \sim I_{kk} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} c x_k^2 dx_1 dx_2 dx_3}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} c dx_1 dx_2 dx_3} \quad (2.78)$$

Zatem przyrost objętości płynu zawierającego znacznik można oszacować jako [9]

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{I_{11} I_{22} I_{33}}{I_{11,0} I_{22,0} I_{33,0}} \right)^{1/2} \quad (2.79)$$

Ewolucja czasowa znormalizowanych momentów stężeniowych drugiego rzędu dana jest równaniem różniczkowym [9]

$$\frac{dI_{kk}}{dt} = 2\alpha_k I_{kk} + 2D \quad (2.80)$$

kórego rozwiązanie dla warunku początkowego $t = 0$, $I_{kk} = I_{kk,0}$ ma postać

$$I_{kk} = \left[I_{kk,0} + 2D \int_0^t e^{2\bar{\alpha}_k t'} dt' \right] e^{-2\bar{\alpha}_k t} \quad (2.81)$$

Ostatecznie szybkość wzrostu objętości płynu zawierającego znacznik jest [9]

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{1}{I_{kk}} \frac{dI_{kk}}{dt} = \sum_{k=1}^3 \frac{D}{I_{kk}} = \sum_{k=1}^3 \frac{e^{2\bar{\alpha}_k t}}{I_{kk,0} + 2 \int_0^t e^{2\bar{\alpha}_k t'} dt'} \quad (2.82)$$

Według Bałdygi i in. [9] wzór (2.82) pozwala oszacować szybkość wzrostu strefy reakcji wtedy, gdy niewielka objętość silnie stężonego roztworu jednego z reagentów jest wprowadzona do rozcieńczonego roztworu pozostałych reagentów. Jeśli tylko czas potrzebny na podwojenie objętości strefy reakcji jest krótszy od połówkowego czasu reakcji chemicznych biegnących wewnątrz tej strefy, to uzasadnione jest założenie o równomiernym rozkładzie masy składników w obrębie strefie reakcji. Wtedy równanie bilansu materiałowego ma postać

$$\frac{d}{dt}(Vc_i) = \frac{dV}{dt} \langle c_i \rangle + Vr_i \quad (2.83)$$

Najważniejszą zaletą tak sformułowanego modelu jest to, że pozwala on w drodze stosunkowo prostych obliczeń określić wpływ: stosunku objętości roztworów reagentów oraz charakterystycznych skal czasowych deformacji elementów płynu, dyfuzji molekularnej i reakcji chemicznej na przebieg kontrolowanych przez mikromieszanie reakcji chemicznych [9]. Model można zastosować do opisu mikromieszania w elementach płynu o różnych kształtach, np. warstewki, włókna, elipsoidy. Niestety, podobnie jak typowe modele całkowite, nie pozwala on na ścisłe uchwycenie wpływu różnicy lepkości na mikromieszanie, ponieważ równanie ewolucji czasowej znormalizowanych momentów stężeniowych (2.80) wyprowadzono przy założeniu liniowego charakteru pola prędkości płynu.

2.3.2. Modele mieszania w przestrzeni fizycznej

Metodę Eulera wykorzystuje się najczęściej do modelowania makromieszania. Jednak rozwój metod obliczeniowej mechaniki płynów oraz wzrost mocy obliczeniowej komputerów sprawił, że metodę tę stosuje się coraz częściej do opisu całej sekwencji procesów mieszania, prowadzących w efekcie do osiągnięcia wymieszania na poziomie molekularnym.

Modelowanie mieszania laminarnego w przestrzeni fizycznej nie wymaga, tak jak w przypadku mieszania burzliwego, stosowania hipotez zamykających do obliczania nieznanych *a priori* korelacji składowych fluktuacyjnych prędkości płynu i stężeń składników mieszaniny. Jednak i w tym przypadku występują czynniki utrudniające obliczenia. Do najważniejszych z nich należy zaliczyć:

- a) ograniczoną przestrzenną rozdzielczość metod numerycznych służących do rozwiązywania równań bilansowych składników mieszaniny,
- b) różnicę lepkości i gęstości mieszanych płynów,
- d) niezerowe napięcie międzyfazowe,
- e) niestabilność hydrodynamiczną przepływu,
- f) skomplikowane własności reologiczne mieszanych płynów.

Najprostszą metodą podwyższenia rozdzielczości metod numerycznych jest zwiększenie gęstości siatki obliczeniowej lub zastosowanie bardziej złożonych funkcji aproksymujących rozkłady prędkości płynu i stężeń składników wewnątrz pojedynczych elementów siatki obliczeniowej. Minimalną liczbę elementów trójwymiarowej siatki obliczeniowej dla symulacji procesów konwekcji i dyfuzji molekularnej (bez reakcji chemicznej) w przepływie laminarnym szacuje się na poziomie [83]

$$n_{xyz} \approx \frac{1}{8} \text{Pe}^3 \quad (2.84)$$

gdzie liczba Pecleta jest zdefiniowana za pomocą skali charakterystycznej układu, np. długości L reaktora przepływowego

$$\text{Pe} = \frac{\bar{v}L}{D} \quad (2.85)$$

Niedostateczna dyskretyzacja układu, zwłaszcza w obszarach występowania dużych gradientów stężeniowych, prowadzi do destabilizacji procedury numerycznej, objawiającej się występowaniem w rozwiązaniu punktów, w których stężenie jednego ze składników jest ujemnie lub większe od pewnej wartości maksymalnej narzuconej przez warunki procesowe. Inną konsekwencją zbyt rzadkiej siatki obliczeniowej może być tzw. dyfuzja numeryczna, która prowadzi do sztucznej redukcji przestrzennych fluktuacji stężenia składników mieszaniny i wzrostu stopnia konwersji reagentów w reakcji chemicznej. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że niektóre komercyjne pakiety oprogramowania obliczeniowej mechaniki płynów celowo wykorzystują ten efekt do stabilizacji algorytmów numerycznych.

Problemy związane z niedostateczną rozdzielczością metody obliczeniowej przejawiają się szczególnie ostro wtedy, gdy mieszanemu towarzyszą szybkie lub bardzo szybkie reakcje chemiczne o nieliniowej kinetyce, które dodatkowo usztywniają układ równań bilansowych. W takich przypadkach alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie metod pozwalających określić związek między procesami dyfuzji molekularnej i reakcji chemicznych, zachodzącymi w mikroskali, a makromieszaniem.

Przykładem zastosowania takiej metody jest model Chakraborty i Balakotaiah [83], który sformułowano do opisu mieszania w reaktorze rurowym z przepływem laminarnym. Równanie bilansu materiałowego dla reaktora rurowego, gdy $Pe \rightarrow \infty$, ma postać

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{D_i}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial c_i}{\partial \xi} \right) + r_i \quad (2.86)$$

gdzie x to współrzędna osiowa, a ξ to współrzędna promieniowa. Równanie (2.86) można uśrednić w przekroju poprzecznym reaktora, co znacznie upraszcza obliczenia numeryczne. Oznacza to jednak konieczność obliczenia nieznanych *a priori* korelacji między odchyleniami prędkości płynu i stężeń składników od ich wartości średniej $\langle c'_i v'_z \rangle$ i $\langle c'_i c'_j \rangle$. Chakraborty i Balakotaiah wykorzystali do tego celu metodę Lapunowa-Schmidta, wykazując, że odchylenia stężeń składników od wartości średniej można rozwinąć w szereg potęgowy [83]

$$c'_i = c_i - \langle c_i \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \phi^{2j} C_{i,(k)} \quad (2.87)$$

gdzie $C_{i,(k)}$ to współczynniki szeregu potęgowego zależne od: promienia ξ , szybkości reakcji $r_i(\langle c_i \rangle)$ i jej kolejnych pochodnych. Natomiast symbol ϕ^2 to stosunek charakterystycznych skal czasowych dyfuzji molekularnej i reakcji chemicznej

$$\phi^2 = \frac{t_D}{t_R} = \left(\frac{R^2}{D_i} \right) / \left(\frac{c_{i0}}{r_i(c_{i0})} \right) \quad (2.88)$$

Ograniczając rozwinięcie (2.87) do dwóch pierwszych wyrazów, uzyskuje się w wyniku uśrednienia równania (2.86) układ dwóch równań różniczkowych

$$\frac{\partial \langle c_i \rangle}{\partial t} + \langle v_x \rangle \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x} = r_i(\langle c_i \rangle) \quad (2.89)$$

$$\bar{c}_i - \langle c_i \rangle = t_m \left[\frac{\partial \langle c_i \rangle}{\partial t} - r_i(\langle c_i \rangle) \right] \quad (2.90)$$

Równanie (2.89) to podstawowe równanie bilansowe, a równanie (2.90) określa różnicę między stężeniem średnim konwekcyjnym \bar{c}_i a stężeniem średnim $\langle c_i \rangle$

$$\bar{c}_i = \frac{1}{R^2 \langle c_i \rangle} \int_0^R 2v_x c_i \xi d\xi, \quad \langle c_i \rangle = \frac{1}{R^2} \int_0^R 2c_i \xi d\xi \quad (2.91)$$

Stała t_m występująca w równaniu (2.90) to charakterystyczna skala czasowa procesu mieszania w przekroju poprzecznym mieszalnika, która jest proporcjonalna do stosunku R^2/D_i i odzwierciedla związek między makro- i mikromieszaniem w układzie.

Granice stosowania modelu Chakraborty'ego i Balakotaiaha wyznacza warunek $t_m/t_R < 0.86$ dla reakcji o kinetyce pierwszorzędowej [83] i $t_m/t_R < 0.1$ dla reakcji o kinetyce drugorzędowej [84]. Granice te można przesunąć w kierunku wyższych wartości stosunku czasu mieszania t_m i czasu reakcji t_R , uwzględniając wyrazy wyższego rzędu w rozwinięciu (2.87).

Model Chakraborty i Balakotaiah pozwala także przewidywać przebieg mieszania i towarzyszących mu reakcji chemicznych w warunkach przepływu laminarnego cieczy o złożonej reologii [83]. Należy jednak zaznaczyć, że jak do tej pory nie użyto tego modelu do opisu mieszania cieczy różniących się lepkością.

Innym modelem mieszania, pozbawionym negatywnego efektu dyfuzji numerycznej i pozwalającym poprawnie przewidywać przebieg szybkich reakcji chemicznych, m.in. o drugorzędowej kinetyce, zachodzących między niewymieszanymi w chwili początkowej reagentami, jest model Adrover i in. [85]. Model ten oparto na aproksymacji pola prędkości i rozkładów przestrzennych stężeń składników mieszaniny, szeregami ortogonalnych funkcji własnych operatora Laplace'a. Metoda ta pozwala przekształcić równanie bilansu materiałowego

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_i}{\partial y} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right) - k c_i c_j \quad (2.92)$$

w układ równań różniczkowych zwyczajnych, opisujących ewolucję czasową współczynników widmowych.

Adrover i in. [85] zastosowali tę metodę m.in. do opisu mieszania dwóch reagentów A i B o identycznych współczynnikach dyfuzji molekularnej ($D = D_A = D_B$) w płaskim kwadratowym obszarze o boku równym L i nieprzenikalnych ściankach. W chwili początkowej reagent A zajmuje jedną połowę układu, reagent B drugą połowę, a przepływ w tym układzie ma charakter sinusoidalny [85]

$$v_x = v_0 \sin(2\pi y/L), \quad v_y = 0 \quad \text{dla} \quad jT \leq t \leq (j + 1/2)T \quad (2.93a)$$

$$v_x = 0, \quad v_y = v_0 \sin(2\pi x/L) \quad \text{dla} \quad (j + 1/2)T \leq t \leq (j + 1)T \quad (2.93b)$$

gdzie T to okres cyklicznych zmian składowych prędkości płynu.

Rozwijając profile stężeniowe reagentów w szereg Fouriera

$$c_i(x, y, t) = c_{i0} \sum_{n,m} C_{i,(n,m)}(t) \exp[2\pi\sqrt{-1}(nx + my)/L], \quad n, m = \dots, -1, 0, 1, \dots \quad (2.94)$$

a następnie wprowadzając te rozwinięcia w równaniu bilansowym (2.92) oraz korzystając z warunku ortogonalności poszczególnych wyrazów szeregu, uzyskuje się układ równań opisujących ewolucję czasową współczynników szeregu $C_{i,(n,m)}$ [85]

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{i,(n,m)}}{\partial \theta} = & -\frac{4\pi^2}{\text{Pe}}(n^2 + m^2)C_{i,(n,m)} - \pi n [C_{i,(n,m-1)} - C_{i,(n,m+1)}] + \\ & -\frac{\text{Da}}{\text{Pe}} \sum_{k=v_n}^{\mu_n} \sum_{l=v_m}^{\mu_m} C_{A,(k,l)} C_{B,(n-k,m-l)} \end{aligned} \quad (2.95a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{i,(n,m)}}{\partial \theta} = & -\frac{4\pi^2}{\text{Pe}}(n^2 + m^2)C_{i,(n,m)} - \pi m [C_{i,(n-1,m)} - C_{i,(n+1,m)}] + \\ & -\frac{\text{Da}}{\text{Pe}} \sum_{k=v_n}^{\mu_n} \sum_{l=v_m}^{\mu_m} C_{A,(k,l)} C_{B,(n-k,m-l)} \end{aligned} \quad (2.95b)$$

Występujące we wzorach (2.95a) i (2.95b): bezwymiarowy czas, liczba Pecleta i liczba Damköhlera, zdefiniowane są następująco

$$\theta = \frac{tv_0}{L}, \quad \text{Pe} = \frac{v_0 L}{D}, \quad \text{Da} = \frac{kc_0 L^2}{D} \quad (2.96)$$

Równanie (2.95a) odnosi się do przedziału czasu od jT do $(j + 1/2)T$, a równanie (2.95b) do przedziału czasu od $(j + 1/2)T$ do $(j + 1)T$. Pierwszy człon po prawej stronie tych równań opisuje dyfuzję molekularną, drugi kon-

wekję, a trzeci reakcję chemiczną. Granice rozwinięcia w członach reakcyjnych są równe odpowiednio [85]:

$$\text{a) równanie (2.95a)} \quad v_n = \max\{-N, n - N\}, \quad \mu_n = \min\{N, n + N\} \quad (2.97a)$$

$$\text{b) równanie (2.95b)} \quad v_m = \max\{-N, m - N\}, \quad \mu_m = \min\{N, m + N\} \quad (2.97b)$$

gdzie N to liczba wyrazów w rozwinięciu (2.94).

Obliczenia testowe przeprowadzone dla $Da/Pe = 10$ wykazały, że dokładność rzędu 0.1% uzyskuje się dla $Pe = 10^5$ już przy $N = 80$, a dla $Pe = 10^6$ przy $N = 180$ [85]. Osiągnięcie podobnej dokładności przy użyciu metody elementu skończonego wymaga zastosowania siatki składającej się z kilku milionów elementów, przy czym już dla $Pe = 10^4$ wpływ dyfuzji numerycznej na stopień przereagowania jest zauważalny. Wyniki te wskazują na bardzo duży potencjał modelu opartego na analizie widmowej pól stężenia w symulacjach procesów mieszania.

Model widmowy można również zastosować do opisu mieszania w dowolnym fizycznie realizowalnym polu prędkości płynu dwu- lub trójwymiarowym, przy czym nie ma znaczenia, czy pole prędkości dane jest w postaci analitycznej czy numerycznej, np. uzyskane za pomocą metody siatkowej. Jednak, jak do tej pory, model ten zastosowano do symulacji mieszania i reakcji chemicznej wyłącznie w układach o bardzo prostej geometrii (prostokątne lub prostopadłościenne wnęki i kanały) [85, 86]. Nie ma również danych literaturowych, potwierdzających przydatność modelu spektralnego do symulacji procesów mieszania płynów różniących się lepkością, chociaż teoretycznie taka możliwość istnieje.

Głównym problemem związanym z zastosowaniem modelu widmowego jest analityczne rozwinięcie w szeregi Fouriera nieliniowych członów konwekcyjnych i reakcyjnych. Wadę tę można usunąć, rekonstruując na każdym kroku czasowym pole prędkości i stężeń reagentów w przestrzeni fizycznej, obliczając człony konwekcyjne i reakcyjne, a następnie za pomocą algorytmu szybkiej transformacji Fouriera wracając do przestrzeni widmowej [85]. Jednak rekonstrukcja pola stężeniowego musi się odbyć na klasycznej siatce obliczeniowej ze wszystkimi związanymi z tym faktem konsekwencjami.

Przywołane tutaj dwa przykłady modeli mieszania w przepływie laminarnym pokazują, że próby pozbycia się wad charakteryzujących metody siatkowe, generują nowe ograniczenia w miejsce starych. Ograniczenia te mogą mieć charakter fundamentalny, np. brak zbieżności algorytmu numerycznego do poprawnego rozwiązania dla szybkich reakcji chemicznych lub czysto praktyczny, np. skomplikowana metoda otrzymania równań wynikowych modelu dla złożonego pola przepływu lub złożonej kinetyki reakcji chemicznej.

2.3.3. Podsumowanie wiadomości o modelach mikromieszania

Nie umniejszając znaczenia alternatywnych modeli mieszania, np. modelu widmowego, można stwierdzić, że jak do tej pory optymalnym rozwiązaniem jest połączenie typowych metod siatkowych obliczeniowej mechaniki płynów (np. metody elementu skończonego lub objętości skończonej) z modelami mikromieszania w przestrzeni czasu. Te pierwsze metody można zastosować do obliczania: pola przepływu, rozkładu czasu przebywania, przybliżonego składu otoczeń, trajektorii i szybkości deformacji elementów płynu. Następnie na podstawie znajomości kinematyki mieszania konwekcyjnego i składu otoczeń, można wyznaczać przebieg procesów zachodzących na poziomie molekularnym, np. reakcji chemicznych o nieliniowej kinetyce, stosując model mikromieszania. Ta dwuetapowa procedura obliczeniowa ma charakter ogólny i powinna doprowadzić do uzyskania poprawnych wyników również wtedy, gdy mieszane ciecze różnią się lepkością. Warunkiem jej powodzenia jest jednak zastosowanie adekwatnego do danej sytuacji modelu mikromieszania oraz poprawne wykonanie obliczeń szybkości deformacji elementów płynu.

Dobrym przykładem zastosowania zarysowanej wcześniej metody modelowania mieszania jest praca Hoefsloot i in. [87]. W pracy tej najpierw obliczono średnią szybkość deformacji elementów cieczy w mieszalniku statycznym wyposażonym w elementy mieszające typu SMX. Obliczenia te wykonano, wykorzystując symulacje numeryczne przepływu cieczy metodą elementu skończonego na trójwymiarowej siatce złożonej z 38000 elementów. Następnie, korzystając z warstewkowego modelu mikromieszania wyznaczono przebieg złożonych reakcji prowadzących do skrócenia łańcucha polipropylenu za pomocą nadtlenu organicznego. W efekcie uzyskano bardzo zbliżone, do zmierzonych eksperymentalnie, rozkłady masy cząsteczkowej produktu.

Z kolei Rozeń i in. [88] obliczyli przebieg równoległych i konkurencyjnych reakcji chemicznych prowadzonych w wylączarce jednoślakowej. Punktem wyjścia była trójwymiarowa symulacja przepływu cieczy w kanale wylączarki metodą elementu skończonego na siatce złożonej z 6080 elementów. Następnie obliczone zostały trajektorie niewielkich elementów płynu w kształcie warstewek oraz historia deformacji tych warstewek. Uzyskane dane wykorzystano do rozwiązania lokalnych bilansów regentów i obliczenia selektywności układu reakcji równoległych na wylocie z wylączarki.

2.4. MODELOWANIE KINEMATYKI MIESZANIA

W literaturze przedmiotu istnieje wiele opracowań poświęconych wyłącznie kinematyce mieszania płynów, czyli nieuwzględniających efektów związanych z dyfuzją molekularną. Nie są to więc kompletne modele mieszania w tym sensie, że nie pozwalają np. przewidywać przebiegu reakcji chemicz-

nych w układzie. Jednak wyniki niektórych z nich mogą być bardzo pomocne przy modelowaniu mikromieszania, m.in. do określenia średniej szybkości deformacji elementów płynu w strefie reakcji lub badania podatności przepływu na destabilizację w warunkach mieszania płynów o różnej lepkości.

Avalosse i Crochet [89] przeprowadzili symulację numeryczną trójwymiarowego pola przepływu płynu w mieszalniku statycznym z elementami mieszającymi typu Kenics, a następnie wykonali obliczenia: zmian skali segregacji, szybkości tworzenia nowej powierzchni kontaktu między mieszanymi cieczami i efektywności energetycznej mieszania. Zastosowane przez nich: adaptacyjna metoda śledzenia ruchów powierzchni kontaktu mieszanych cieczy oraz metoda odwzorowań przemieszczeń małych komórek płynu wewnątrz mieszalnika, dały wyniki zgodne z danymi doświadczalnymi.

Rauline i in. [90] zbadali różne aspekty kinematyki mieszania w mieszalniku statycznym dla 6 różnych typów elementów mieszających: Kenics, LPD, Inliner, Cleveland, SMX i ISG. Między innymi obliczyli współczynnik rozciągania linii materialnych w trójwymiarowym polu przepływu

$$\lambda = \lim_{\delta l_0 \rightarrow 0} \left(\frac{\delta l}{\delta l_0} \right) \quad (2.98)$$

Porównanie średnich wartości tych współczynników wykazało, że największą deformację elementów płynu zapewniają wkładki typu ISG i SMX [90].

Z kolei Cheng i Manas-Zloczower [91] wyznaczyli historię zmian średniej wartości współczynnika rozciągania linii materialnych λ w wytlaczarkach jedno- i dwuślimakowej o przeciwbieżnym uzwojeniu. Obliczenia wykazały, że lepsze warunki mieszania uzyskuje się w wytlaczarce dwuślimakowej niż jednoślimakowej [91].

De la Villéon i in. [92] przeprowadzili symulację numeryczną mieszania w mieszalniku zbiornikowym, zaopatrzonym w trzy różne mieszadła wstęgowie. Autorzy ci, porównując ewolucję czasową współczynnika λ , wykazali, że najszybsze rozciąganie linii materialnych zapewnia zastosowanie mieszadła tylko z podwójną wstęgą i dodatkowym ślimakiem na wale. Wolniej przebiega mieszanie dla mieszadła z podwójną wstęgą, a najwolniej dla mieszadła z pojedynczą wstęgą [92].

Podane w pracach [91, 92] przebiegi czasowe współczynnika rozciągania linii materialnych można przeliczyć na względną szybkość deformacji powierzchni materialnej, wykorzystując równanie (2.38)

$$\frac{1}{\delta A} \frac{d}{dt} \delta A = - \frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt} \quad (2.99)$$

Jednak takie przeliczenie ma sens tylko wtedy, gdy wartości współczynników λ wyznaczono na podstawie trójwymiarowych rozkładów prędkości płynu. Próby obliczania przyrostu powierzchni materialnej lub szybkości

zmian grubości warstewek płynu na podstawie współczynników λ określonych dla dwuwymiarowych pól prędkości płynu mogą prowadzić do poważnych błędów.

Publikacje [89–92], tak jak większość dostępnych w literaturze opracowań tego typu, dotyczą mieszania płynów o równej lepkości. Tylko nieliczne prace poświęcone są kinematyce mieszania płynów różniących się lepkością.

Bigg i Middleman [12] przeprowadzili symulację mieszania dwóch nieściśliwych płynów newtonowskich o równej i różnej lepkości w prostokątnej wnęcie, w której górna ścianka porusza się ze stałą prędkością. Równania ciągłości i ruchu zostały rozwiązane metodą różnic skończonych dla każdego płynu, przy założeniu, że na granicy styku płynów:

- a) występuje skokowa zmiany lepkości (brak dyfuzji molekularnej),
- b) prędkość płynu i ciśnienia są ciągłymi funkcjami współrzędnych przestrzennych,
- c) zachodzi ciągłość naprężeń stycznych,
- d) napięcie międzyfazowe jest równe zeru.

Położenie powierzchni styku mieszanych płynów określano, obliczając przemieszczenia małych elementów jednego z płynów (tzw. markerów) między elementami siatki obliczeniowej (komórkami) na każdym kroku czasowym. Komórki, w których znalazły się elementy obu mieszanych płynów, określały położenie granicy kontaktu płynów. Algorytm ten nosi nazwę *marker and cell* w skrócie MAC. Stosując go, Bigg i Middleman wyznaczyli historię zmian długości granicy styku mieszanych płynów dla trzech różnych stosunków lepkości $\mu_2/\mu_1 = 1, 2$ i 30 , przy czym płyn o wyższej lepkości zawsze znajdował się w dolnej połowie wnęki. Obliczenia wykazały wyraźne spowolnienie mieszania w miarę wzrostu stosunku lepkości, co znalazło swoje potwierdzenie w wynikach eksperymentów wizualizujących mieszanie w prostokątnej wnęcie [12].

Do podobnego wniosku doszli ponad 20 lat później Chakravarthy i Ottino, stosując znowu algorytm MAC do modelowania mieszania w prostokątnej wnęcie dwóch płynów o różnej lepkości, tworzących odrębne fazy ciekłe [93]. Symulacje numeryczne przeprowadzono przy pominięciu wpływu efektów inercyjnych (przepływ pełzający) oraz założeniu, że liczba kapilarna jest dużo większa od jedności (mieszanie rozprzodkujące). Czynnikiem wywołującym mieszanie był ruch górnej lub dolnej ścianki wnęki. W chwili początkowej mieszane płyny:

- a) tworzyły dwie płaskie warstwy,
- b) jeden płyn wypełniał kolisty obszar umieszczony centralnie i otoczony przez drugi płyn.

Mimo że w każdej z tych sytuacji wyjściowych obserwowano tworzenie się struktur warstewkowych, to wyraźnie zaznaczyła się różnica w szybkości mie-

szania. O ile w przypadku (a) wzrost długości granicy międzyfazowej zachodził szybko i monotonicznie, o tyle w przypadku (b) wzrost długość granicy międzyfazowej był wolny i miał charakter oscylacyjny, tzn. w pewnych krótkich przedziałach czasowych następował spadek długości granicy międzyfazowej. Co więcej, okazało się, że wpływ różnicy lepkości płynów na przebieg mieszania był większy w przypadku (a) niż w przypadku (b). Te efekty Chakravarthy i Ottino przypisali ruchowi rotacyjnemu plamy rozpraszanego płynu. Ruch ten utrudniał szybkie rozciąganie granicy międzyfazowej w pobliżu ruchomej ścianki wnęki [93].

Ponownie do tematu mieszania cieczy o różnej lepkości w prostokątnej wnece powrócili Hoefsloot i in. [94]. Tym razem jednak zastosowano inny algorytm obliczeniowy o nazwie *volume of fluid* (w skrócie VOF).

Metoda VOF polega na tym, że rozmieszczenie dwóch płynów w układzie wyznacza się, rozwiązując równanie transportu konwekcyjnego znacznika

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f = 0 \quad (2.100)$$

przy czym przyjmuje się

$$f = \begin{cases} 1 & \text{płyn 1} \\ 0 & \text{płyn 2} \end{cases} \quad (2.101)$$

Lepkość i gęstość płynu interpoluje się zależnościami liniowymi

$$\mu = f_{(i)}\mu_1 + (1 - f_{(i)})\mu_2 \quad \rho = f_{(i)}\rho_1 + (1 - f_{(i)})\rho_2 \quad (2.102)$$

gdzie $f_{(i)}$ to średnie stężenie znacznika w i -tym elemencie:

$$\text{a) dwuwymiarowej siatki obliczeniowej } f_{(i)} = \frac{1}{A_{(i)}} \int_{A_{(i)}} f dA_{(i)} \quad (2.103a)$$

$$\text{b) trójwymiarowej siatki obliczeniowej } f_{(i)} = \frac{1}{V_{(i)}} \int_{V_{(i)}} f dV_{(i)} \quad (2.103b)$$

Całki (2.103a) i (2.103b) oblicza się odpowiednio po powierzchni $A_{(i)}$ lub po objętości $V_{(i)}$ i -tego elementu siatki, przy czym rozkład znacznika wewnątrz elementów siatki częściowo wypełnionych znacznikiem ($0 < f_{(i)} < 1$) wyznacza się stosując skomplikowane algorytmy aproksymujące. W dużym skrócie można powiedzieć, że aproksymacją ta odbywa się przez analizę wartości $f_{(i)}$ w bezpośrednim sąsiedztwie danego elementu siatki.

Podczas obliczeń w kolejnych krokach czasowych rekonstruuje się pole stężeniowe znacznika, oblicza się pole prędkości płynu całkując równania ciągłości i Naviera-Stokesa, a następnie całkuje się równanie transportu znacznika (2.100). Warunkiem poprawnego działania algorytmu VOF jest takie

dobranie długość kroku czasowego, aby przemieszczenie powierzchni rozgraniczającej płyny było mniejsze niż charakterystyczny rozmiar elementów siatki obliczeniowej.

Główne zalety metody VOF, decydujące o jej przewadze nad metodą MAC, to możliwość modelowania: dużej deformacji granicy kontaktu mieszanych płynów, rozpadu większych objętości jednego z płynów na mniejsze fragmenty oraz łączenia się mniejszych objętości jednego z płynów w większe. Podstawowe wady to: nieostryść granicy kontaktu, kosztowne obliczeniowo techniki rekonstruuujące pole stężeń znacznika, duża czułość na poziom dyskretyzacji przestrzeni układu.

Hoefsloot i in. [94] przy użyciu metody VOF przeprowadzili obliczenia mieszania cieczy newtonowskiej i cieczy rozrzedzanej przez ścinanie. Wyniki obliczeń zostały również porównane z wynikami wizualizacji mieszania za pomocą barwnika dodanego do jednej z mieszanych cieczy. Obliczenia i eksperymenty wskazały na dwa czynniki przyspieszające mieszanie. Pierwszy z nich to zmniejszenie różnicy lepkości mieszanych cieczy, a drugi to takie rozmieszczenie cieczy w układzie, aby energia mechaniczna była doprowadzana do układu głównie za pośrednictwem cieczy o większej lepkości.

Metoda VOF pozwala również modelować hydrodynamicznie niestabilny przepływ płynów różniących się lepkością i gęstością oraz tworzących tę samą lub odrębnie fazy (niezerowe napięcie międzyfazowe).

Właściwość tę wykorzystali m.in. Li i Renardy [95], modelując niestabilny przepływ rdzeniowo-pierścieniowy dwóch faz ciekłych różniących się lepkością i gęstością. Uzyskane przez nich wyniki były zgodne z przewidywaniami klasycznej teorii stabilności hydrodynamicznej. Metoda VOF została również pozytywnie zweryfikowana przez Li i Renardy'ego [96] w przypadku symulacji procesów deformacji i rozpadu kropeł cieczy w przepływie ścinającym dla różnych wartości liczby kapilarnej Ca i stosunku lepkości faz ciekłych μ_2/μ_1 .

Rozeń i Bałdyga [13] zastosowali metodę VOF do symulacji destabilizacji przepływu rdzeniowo-pierścieniowego dwóch mieszających się ze sobą bez ograniczeń cieczy (układ jednofazowy) o różnej lepkości i gęstości. Wyznaczone w drodze symulacji numerycznych kształt i długość paciorkowych zgrubień formujących się na strumieniu centralnym były bardzo bliskie temu, co obserwowano w doświadczeniach [13]. Długości zgrubień strumienia centralnego były również zbliżone do długości fal zaburzeń przewidzianej przez klasyczną teorię stabilności liniowej.

Do symulacji numerycznej procesu destabilizacji przepływu cieczy różniących się lepkością można również wykorzystać algorytm Lattice Boltzmann, który zakłada istnienie dyskretnej przestrzeni fizycznej (zbiór węzłów) i dyskretnego czasu skojarzonego z pojedynczą iteracją. Stan każdego węzła siatki jest skwantowany i zależy od stanu węzłów sąsiednich. Jeżeli $f_{LB(i)}(\vec{x}, t)$ oznacza funkcję rozkładu liczby cząstek w węzłach sąsiadujących z węzłem

o położeniu \vec{x} , zaś wektor $\vec{e}_{(i)}$ określa odsunięcie węzłów sąsiednich, to gęstość i pęd płynu w danym węźle wynoszą odpowiednio

$$\rho(\vec{x}, t) = \sum_{i=0}^8 m f_{LB(i)}(\vec{x}, t), \quad \rho(\vec{x}, t) \vec{v}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\Delta t} \sum_{i=0}^8 m f_{LB(i)}(\vec{x}, t) \cdot \vec{e}_{(i)} \quad (2.104)$$

Funkcje rozkładu ewoluują zgodnie z równaniem Boltzmanna

$$f_{LB(i)}(\vec{x} + \vec{e}_{(i)}, t + \Delta t) - f_{LB(i)}(\vec{x}, t) = -\frac{1}{\tau_{LB}} \left[f_{LB(i)}(\vec{x}, t) - f_{LB(i)}^{eq}(\vec{x}, t) \right] \quad (2.105)$$

gdzie τ_{LB} to bezwymiarowy czas relaksacji, zależny od lepkości płynu, zaś $f_{LB(i)}^{eq}(\vec{x}, t)$ to funkcja rozkładu równowagowego.

Grosfils i Boon [97] zastosowali ten algorytm, modelując destabilizację granicy kontaktu między dwiema poziomymi warstwami płynów o różnej lepkości mieszających się ze sobą bez ograniczeń lub tworzących odrębne fazy. Destabilizacja miała miejsce wtedy, gdy płyn o mniejszej lepkości wypychał od góry ku dołowi płyn o większej lepkości. Zjawisko to znane jest powszechnie pod nazwą *viscous fingering*.

Autorzy niektórych cytowanych wcześniej opracowań, poświęconych kinematyce mieszania konwekcyjnego [12, 89, 93, 94], zaobserwowali, że przebieg procesu deformacji powierzchni kontaktu mieszanych płynów można dokładnie przewidzieć tylko w początkowej fazie mieszania. W późniejszych etapach mieszania rozbieżność między wynikami obliczeń a doświadczeniem wyraźnie rośnie. Dzieje się tak na skutek akumulacji błędów numerycznych, niedostatecznej gęstości siatki obliczeniowej oraz uproszczeń dotyczących warunków początkowych. Oznacza to konieczność ścisłej weryfikacji doświadczalnej wyników symulacji kinematyki mieszania, zwłaszcza wtedy, gdy w układzie występuje chaos deterministyczny.

2.5. MIESZANIE CHAOTYCZNE

Przebieg procesu mieszania płynów w warunkach przepływu laminarnego może ulec radykalnej zmianie w miarę wzrostu znaczenia nieliniowych członów konwekcyjnych w równaniach bilansu masy, pędu i energii w stosunku do pozostałych członów tych równań. Efekty nieliniowe mogą z jednej strony prowadzić do utraty stabilności przepływu, zwłaszcza podczas mieszania: płynów o złożonej reologii, np. płynów lepkością, płynów różniących się lepkością i gęstością, czy wreszcie płynów tworzących odrębne fazy. Z drugiej strony efekty nieliniowe są odpowiedzialne za występowanie tzw. mieszania chaotycznego. Definicję tego zjawiska oraz metodę jego analizy przedstawił Aref w roku 1984 [98].

Zgodnie z definicją Arefa mieszaniem chaotycznym (w oryginale *chaotic advection*) mamy do czynienia wtedy, gdy w pełni przewidywalnym z punktu widzenia analizy Eulera przepływie płynu uzyskuje się nieregularny rozkład przestrzenny trajektorii cząstek znacznika [98]. Mówi się wtedy, że układ dynamiczny, który definiują równania trajektorii cząstek płynu (2.55), jest niecałkowalny lub chaotyczny. Sytuacja ta może wystąpić już w przepływie dwuwymiarowym wywołanym przez niestacjonarne wymuszenie, np. periodyczny ruch ścianek układu lub cyklicznie działające punktowe źródła wirowości. Natomiast w przepływach trójwymiarowych chaos może powstać zarówno wtedy, gdy przepływ jest stacjonarny, jak i niestacjonarny [99]. W tym pierwszym przypadku chaos uzyskuje się dzięki cyklicznym zmianom kierunku przepływu w przestrzeni, np. takim, jakie uzyskuje się w mieszalnikach statycznych, a w tym drugim przypadku, dzięki cyklicznym zmianom geometrii układu charakteryzującym działanie m.in. wytłaczarek wielośrubowych lub jednośrubowych typu co-kneader.

Cechą charakterystyczną tych wszystkich układów, w których występuje mieszanie chaotyczne, jest bardzo duża czułość na warunki początkowe. Na przykład trajektorie dwóch dowolnie blisko położonych siebie punktów materialnych mogą mieć całkowicie różny przebieg w przestrzeni.

Zjawisko powstawania chaosu podczas mieszania wyjaśnił Aref na przykładzie przepływu generowanego przez dwa naprzemiennie uaktywniające się płaskie punktowe wiry, tzw. *blinking vortex flow* [98]. Do ilustracji chaosu w tym układzie wykorzystane zostało dyskretne odwzorowanie Poincarégo przedstawiające położenia 10000 cząstek płynu, od chwili początkowej, kiedy wszystkie cząstki są skupione w niewielkim kwadratowym obszarze, poprzez kolejne fazy czasowe procesu mieszania, kiedy to cząstki ulegają rozproszeniu w układzie [98]. Zasięg obszaru, w którym rozproszenie cząstek płynu jest nieregularne, wzrasta stopniowo w miarę zwiększania tzw. modułu mieszania

$$\mu^* = \frac{\Gamma T}{2\pi a^2} \quad (2.106)$$

gdzie Γ to cyrkulacja prędkości wytwarzana przez pojedynczy wir, T to okres czasu między kolejnymi aktywacjami tego samego wiru, a a to charakterystyczny rozmiar układu (promień). Pierwsze obszary chaosu można zaobserwować już dla $\mu^* = 0.1$, a dla $\mu^* = 1.5$ mieszanie chaotyczne dominuje praktycznie w całym układzie.

Pięć lat po edycji pracy Arefa, Ottino opublikował monografię [100], w której m.in. pokazał, jak wykorzystywać metody matematyczne stosowane w teorii chaosu deterministycznego do opisu kinematyki mieszania. Ottino sformułował także ścisły warunek potwierdzający pojawienie się chaosu w podczas mieszania, czyli istnienie niezmienniczego zbioru niestabilnych punktów stałych i periodycznych połączone z czułością układu na warunki początkowe [100].

Punktem stałym w przepływie płynu jest każdy punkt, w którym zeruje się wektor prędkości, a punktem periodycznym jest punkt materialny, który cyklicznie wraca do tego samego punktu przestrzeni po upływie czasu T :

$$\text{a) punkt stały} \quad \vec{P} = \vec{X}(\vec{P}, t) \quad (2.107a)$$

$$\text{b) punkt periodyczny} \quad \vec{P} = \vec{X}(\vec{P}, t + T) \quad (2.107b)$$

gdzie \vec{X} to trajektoria (orbita) punktu materialnego \vec{P} . Punkty stałe i periodyczne mogą być stabilne lub niestabilne, w zależności od typu lokalnego przepływu płynu. Jeżeli w otoczeniu takiego punktu dominuje:

- a) przepływ stagnacyjny – to jest to punkt niestabilny (hiperboliczny),
- b) przepływ cyrkulacyjny – to jest to punkt stabilny (eliptyczny).

Przypadkiem granicznym jest przepływ ścinający, czyli tzw. odwzorowanie paraboliczne.

Poziom czułości układu na warunki początkowe określa współczynnik Lapunowa, bezpośrednio powiązany ze współczynnikiem rozciągnięcia linii materialnej [100]

$$\sigma_L(\vec{P}, \hat{n}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln \lambda}{t} \quad (2.108)$$

Jeżeli $\sigma_L > 0$, to trajektorie cząstek płynu znajdujących się w dowolnie bliskim otoczeniu punktu materialnego \vec{P} rozbiegają się bezpowrotnie. Odwrotnie, jeżeli $\sigma_L < 0$, to trajektorie cząstek płynu znajdujących się w pobliżu \vec{P} zbiegają się do trajektorii tego punktu. Ten pierwszy przypadek ma miejsce w strefie mieszania chaotycznego, a ten drugi przypadek jest charakterystyczny dla regionu stabilnego.

Mapy Poincarégo dają globalny obraz rozproszenia znacznika w układzie, pozwalający z grubsza określić położenie obszarów stabilności i regionów chaotycznych. Natomiast wyznaczenie położenia niestabilnych punktów stałych i periodycznych oraz wartości współczynników Lapunowa, chociaż bardzo trudne obliczeniowo, pozwala zlokalizować miejsca gdzie powstaje chaos i określić jego nasilenie. Co więcej, w przypadku obliczeń przeprowadzonych dla przepływu trójwymiarowego, można, znając współczynnik Lapunowa, oszacować średnią szybkość wzrostu powierzchni kontaktu mieszanych płynów.

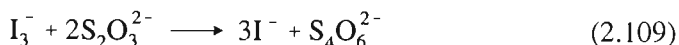
Większość opublikowanych do tej pory prac eksperymentalnych i teoretycznych dotyczących mieszania chaotycznego poświęcono mieszanii w dwóch układach modelowych o stosunkowo prostej geometrii i periodycznych warunkach brzegowych:

- a) prostokątnej lub prostopadłościenniej wnęce z ruchomymi ściankami (*cavity flow*) [101–104],
- b) układowi dwóch mimośrodowych obracających się walców (*journal bearing flow*) [105–107].

Oprócz tych układów istnieją również inne konstrukcje mieszalników modelowych, w których chaos wytwarzany jest przez periodyczne ruchy ścianek układu [64, 108, 109].

Mieszanie chaotyczne badano także w mieszalnikach o działaniu ciągłym, tj.: mieszalnikach statycznych [110, 111], mieszalnikach rurowych [112–114], wytłaczarkach [91, 115] oraz w mieszalnikach zbiornikowych o działaniu okresowym [92, 116].

Wśród cytowanych wcześniej prac na szczególną uwagę zasługuje eksperymentalna praca Boesingera i in. [113], w której zbadano wpływ mieszania chaotycznego na przebieg natychmiastowej reakcji chemicznej jodu z tiosiarczanem sodu



Reakcję prowadzono w dwóch reaktorach rurowych. Pierwszy reaktor zbudowano z rury tworzącej linię śrubową o stałym skoku, a drugi reaktor zbudowano z połączonych szeregowo, powyginanych naprzemiennie pod kątem prostym rurek [113]. W obu przypadkach zaobserwowano przepływ wtórny w przekroju poprzecznym przewodu. Były to dwie pętle cyrkulacyjne (komórki Deana). Jednak tylko w drugim reaktorze występowała cykliczna zmiana położenia komórek Deana względem ścianek przewodu. Obliczenia numeryczne przeprowadzone niezależnie przez le Guera i Schalla [112] oraz Yamagishi i in. [114] wykazały szybkie narastanie chaosu w miarę przepływu mieszanych płynów przez drugi reaktor. Potwierdziły to jednoznacznie wyniki eksperymentów przeprowadzonych przez Boesingera i in. [113] z reakcją testową (2.109). Tylko w drugim reaktorze obserwowano całkowite wyczerpanie dozowanych oddzielnie do układu reagentów, przy czym zasięg strefy reakcji zmniejszał się gwałtownie po zwiększeniu natężenia przepływu.

Alvarez i in. [116] wyznaczyli położenie punktów hiperbolicznych i eliptycznych w bardzo skomplikowanym przestrzennym przepływie cieczy w reaktorze zbiornikowym zaopatrzonym w trzy turbiny Rushtona osadzone na jednym wale. Dodatkowo Alvarez i in. [116] obliczyli rozkład szybkości deformacji elementów płynu w reaktorze, identyfikując tym samym strefy szybkiej generacji powierzchni kontaktu mieszanych cieczy. Analiza wyników eksperymentów wizualizujących mieszanie oraz obliczeń numerycznych doprowadziła autorów pracy do wniosku, że chaos generowany jest w tym układzie głównie przez niewielkie periodyczne zakłócenia wtórnej cyrkulacji płynu, czyli przepływu płynu w przekroju pionowym mieszalnika. Zakłócenia te wywołują łopatkami obracających się mieszadeł turbinowych. Okazało się również, że lepkosprężyste własności mieszanych cieczy dodatkowo wzmacniają ten efekt i sprzyjają powstawaniu chaosu w układzie. Ten ostatni wniosek stoi w wyraźnej sprzeczności z wynikami wcześniejszych badań Leong i Ottino [102], przeprowadzonych dla przepływu w prostokątnej wnęce, gdzie wyraźnie stwierdzono negatywny wpływ

lepkosprężystości na mieszanie. Zapewne kluczem do wyjaśnienia tej sprzeczności jest stosunek charakterystycznego czasu relaksacji cieczy lepkosprężystej do okresu periodycznych zmian pola przepływu w mieszalniku.

Wpływ nienewtonowskich własności mieszanych cieczy na powstawanie chaosu analizowali również Fan i in. [106] w układzie mimośrodowych cylindrów oraz Anderson i in. [103, 104] w prostokątnej wnęce. Autorzy tych prac, stosując różne metody obliczeniowe, doszli do wniosku, że im silniejszy jest efekt rozrzedzenia ścinaniem mieszanych cieczy, tym trudniej jest uzyskać chaos w układzie.

W kontekście niniejszej rozprawy duże znaczenie ma to, że powstanie chaosu w układzie ma również wpływ na przebieg mieszania cieczy różniących się lepkością. Dotyczy to zwłaszcza sytuacji gdy składnik rozpraszany ma większą lepkość niż faza ciągła. W rozdziale 2.2.3 wspomniano, że gdy w mieszalniku dominuje przepływ ścinający, a stosunek lepkości mieszanych płynów μ_2/μ_1 jest większy od pewnej wartości granicznej, to krople fazy rozproszonej nie podlegają znaczącej deformacji i rozpadowi. Dzieje się tak nawet wtedy, gdy mieszanie zachodzi w układzie jednofazowym. Krople (układ wielofazowy) lub inkluzje (układ jednofazowy) wpadają wówczas w cykliczne oscylacje. Okazuje się jednak, że wytworzenie chaosu w układzie może całkowicie zmienić tę sytuację. Świadczą o tym wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych przez Jana i Sau [64]. Użyli oni mieszalnika o działaniu okresowym, składającego się z dwóch przenikających się cylindrycznych wnęk, w których centrum umieszczono dwa wirniki w kształcie cylindrów [64]; mieszalnik ten przypomina wytłaczarkę dwuślimakową w przekroju poprzecznym. Przesunięty w fazie sinusoidalny ruch obrotowy rotorów powodował powstanie niestacjonarnego przepływu ścinającego. Mieszanie w takim przepływie może mieć charakter chaotyczny, o czym świadczą wyniki symulacji numerycznych mieszania [108]. Jana i Sau, mieszając w tym układzie dwie fazy ciekłe o różnej lepkości, uzyskali, po odpowiednio długim czasie mieszania i osiągnięciu ilości ścinania rzędu 5000, dużą liczbę kroplel fazy rozproszonej o rozmiarach mniejszych niż rozmiar krytyczny stabilnych kroplel w przepływie ścinającym. Świadczy to o tym, że w układach z mieszaniem chaotycznym można deformować i rozbijać kroplel fazy rozproszonej w znacznie większym stopniu niż wynikałoby to z granicznej zależności Grace'a [57].

Do podobnej konkluzji doszli Florek i Tucker [107] na podstawie wyników symulacji numerycznych procesu deformacji kroplel fazy rozproszonej w fazie ciągłej w przepływie w szczelinie między dwoma mimośrodowo umieszczonymi cylindrami. Mieszanie w tym układzie wywoływał obrót najpierw jednego, a potem drugiego cylindra. W zależności od kąta obrotu i kierunku obrotu każdego z tych cylindrów uzyskiwano różny poziom chaosu w tym mieszalniku [107]. Florek i Tucker wykazali, że jeżeli ten dwuwymiarowy przepływ ma charakter regularny, to kroplel o lepkości większej niż otoczenie wpadają w oscylacje i nigdy nie podlegają znaczącej deformacji. Z kolei, gdy w ukła-

dzie dominuje przepływ chaotyczny, to po pewnym czasie średnia deformacja kropelek o lepkości większej niż otaczający je płyn zaczyna rosnąć wykładniczo w każdym kolejnym cyklu mieszania [107]

$$\left(\frac{a}{a_0}\right) \sim e^{n_m \sigma t} \quad (2.110)$$

gdzie a to długość najdłuższej półosi elipsoidalnej kropli, a n_m to liczba cykli mieszania.

Cytowane publikacje dowodzą, że deformacja elementów płynów o lepkości równej bądź różnej od lepkości otoczenia przebiega o wiele szybciej wtedy, gdy przepływ płynu ma charakter chaotyczny. Do wywołania chaosu w układzie konieczna jest obecność skończonej liczby niestabilnych punktów periodycznych, gdzie dominuje najbardziej efektywny z punktu widzenia mieszania, przepływ stagnacyjny. Niestety, mimo stwierdzonego wpływu chaosu na deformację elementów płynu, prace poświęcone oddziaływaniu chaosu na przebieg mikromieszania z reakcją chemiczną należą do rzadkości i dotyczą mieszania płynów o równej lepkości [113, 117, 118].

3. MIKROMIESZANIE W DEFORMOWANYCH ELEMENTACH PŁYNU

3.1. WSTĘP

Podstawowym celem tej części pracy jest identyfikacja warunków, w których ujawnia się wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg mikromieszania w przepływie laminarnym. Jak wiadomo, zróżnicowanie lepkości mieszanych płynów wpływa na mikromieszanie w dwojaki sposób. Po pierwsze, zmienia szybkość deformacji elementów płynu o lepkości innej niż otoczenie oraz wpływa na pole prędkości wokół tych elementów płynu, po drugie, wpływa na współczynniki dyfuzji molekularnej składników mieszaniny. W tym rozdziale poddane zostanie analizie tylko to pierwsze zjawisko. Natomiast analiza drugiego zjawiska będzie przedstawiona w dalszej części pracy na konkretnym przykładzie układu równoległych reakcji testowych i neutralnej substancji regulującej lepkość mieszanych roztworów reagentów.

Wpływ deformacji elementów płynu na przebieg dyfuzji molekularnej zaznacza się wtedy, gdy redukcja lokalnych skal segregacji i przyrost powierzchni styku mieszanych płynów są tak duże, że wywołują zauważalne przyspieszenie wymiany masy między deformowanymi elementami płynu a ich otoczeniem. Stąd tak ważną kwestią jest identyfikacja przepływu lub

przepływów, w których odkształcenie elementów płynu zachodzi najefektywniej. Oprócz pola przepływu szybkość deformacji determinują także: kształt elementów płynu i różnica lepkości mieszanych płynów, co wynika z prac Bilby'ego i in. [33, 34] i Eshelby'ego [36]. Teorię Eshelby'ego można również zastosować do wyznaczenia zaburzenia pola prędkości płynu na zewnątrz odkształcanego elementu płynu o lepkości innej niż otoczenie [78]. Zaburzenie to wpływa w oczywisty sposób na proces transportu masy w otoczeniu deformowanego elementu płynu. Kolejnym zagadnieniem wymagającym rozwiązania jest wpływ odkształcenia elementu płynu na przebieg mikromieszania. Chodzi tu w szczególności o wyjaśnienie, kiedy proces mikromieszania może być traktowany jako proces jednowymiarowy, a więc taki, jaki ma miejsce podczas deformacji pojedynczych warstewek płynu.

Rozważania przedstawione w tej części pracy dotyczą procesów mieszania biegnących w stabilnym i izotermicznym przepływie laminarnym. Mieszane płyny są newtonowskie ($\mu = \text{const}$), nieściśliwe ($\rho = \text{const}$) i nie tworzą odrębnych faz ($\sigma = 0$). Przyjmuje się również, że rozmiary elementów płynu, w których efektywnie zachodzą procesy mikromieszania są na tyle małe, by zewnętrzne niezaburzone pole prędkości miało charakter liniowy.

3.2. EFEKTYWNOŚĆ ENERGETYCZNA MIESZANIA

Zgodnie z klasyczną definicją, płyn to ośrodek podlegający nieodwracalnej deformacji pod wpływem działania sił zewnętrznych. Energia mechaniczna doprowadzona do płynu po to, aby pokonać opór sił lepkich i wywołać odkształcenie elementów płynu, ulega rozproszeniu na energię cieplną zgodnie z zależnością

$$\varepsilon = \mu \dot{\gamma}^2 \quad (3.1)$$

gdzie szybkość ścinania dana jest wzorem (2.31).

Z kolei przyrost pola różniczkowego fragmentu powierzchni kontaktu mieszanych płynów zdefiniowany jako

$$\eta = \lim_{dA_0 \rightarrow 0} \left(\frac{\delta A}{\delta A_0} \right) \quad (3.2)$$

można wyznaczyć, całkując układ równań [10]

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt} = -\overline{\overline{D}} : \hat{n}\hat{n} \quad (3.3)$$

$$\frac{d\hat{n}}{dt} = (\overline{\overline{D}} : \hat{n}\hat{n})\hat{n} - (\text{Grad } \vec{v})^T \cdot \hat{n} \quad (3.4)$$

Szybkości ścinania i tworzenia nowej powierzchni kontaktu są niezmiennikami obrotu lokalnego układu współrzędnych, dlatego zawsze można ustawić układ współrzędnych tak, aby jego osie były równoległe do głównych kierunków deformacji. Wtedy tensor szybkości deformacji upraszcza się do tensora diagonalnego danego równaniem (2.30), a podwójne wewnętrzne iloczyny tensorowe, występujące w wzorach (2.31) i (3.3)–(3.4), uzyskują postać

$$\overline{\overline{D}} : \overline{\overline{D}} = \sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)}^2 \quad (3.5)$$

$$\overline{\overline{D}} : \hat{n}\hat{n} = \sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)} n_i^2 \quad (3.6)$$

Z równania ciągłości dla płynu nieściśliwego wynika, że

$$\sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)} = 0 \quad (3.7)$$

a wektor kierunkowy powierzchni δA jest z definicji wektorem o długości jednostkowej

$$\sum_{i=1}^3 n_i^2 = 1 \quad (3.8)$$

Ciągi liczb $\{\alpha_{(i)}\}$ i $\{n_i^2\}$, spełniające warunki (3.7)–(3.8) nie są do siebie proporcjonalne, dzięki czemu można zastosować twierdzenie Ostrowskiego [119] do wyznaczenia kwadratu granicznej szybkości tworzenia się nowej powierzchni kontaktu

$$\left(\sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)} n_i^2 \right)^2 \leq \left(\sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)}^2 \right) \left[\left(\sum_{i=1}^3 n_i^4 \right) - \frac{1}{3} \right] \quad (3.9)$$

Suma wyrazów ciągu $\{n_i^4\}$, występującego w nierówności (3.9), zawiera się w przedziale

$$\frac{1}{3} \leq \sum_{i=1}^3 n_i^4 \leq 1 \quad (3.10)$$

Dolna granica tej sumy osiągnięta jest wtedy, gdy wszystkie wyrazy ciągu $\{n_i^2\}$ są sobie równe, co wynika z twierdzenia Cauchy'ego [119] oraz warunku (3.8). Natomiast górna granica sumy wyrazów ciągu $\{n_i^4\}$ wynika z zależności algebraicznej

$$\sum_{i=1}^3 n_i^4 = \left(\sum_{i=1}^3 n_i^2 \right)^2 - 2(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) \leq 1 \quad (3.11)$$

Ta granica osiągnięta jest tylko wtedy, gdy

$$n_i^2 = \begin{cases} 1 & i = k \\ 0 & i \neq k \end{cases} \quad (3.12)$$

co odpowiada ustawieniu powierzchni kontaktu odpowiednio prostopadle do jednego z trzech głównych kierunków deformacji.

Z rozważań tych wynika, że lokalna szybkość wzrostu powierzchni kontaktu w dowolnym przepływie nieściśliwym jest ograniczona od góry przez szybkość rozpraszania energii mechanicznej i lepkość płynu

$$\left| \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt} \right| \leq \sqrt{\frac{2}{3} \overline{\overline{D}} : \overline{\overline{D}}} = \frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{3}} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{3\mu}} \quad (3.13)$$

Rezultat ten różni się od powszechnie przyjętego w literaturze wyniku Ottino i in. [10], według których graniczna szybkość wzrostu powierzchni kontaktu to $\dot{\gamma}/\sqrt{2}$. Wynik ten wziął się z błędnego wykorzystania przez Ottino i in. nierówności Cauchy'ego

$$\left(\sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)} n_i^2 \right)^2 \leq \left(\sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)}^2 \right) \left(\sum_{i=1}^3 n_i^4 \right) \quad (3.14)$$

W rozważanym przypadku nierówność Cauchy'ego nigdy nie może stać się równością, ponieważ szeregi $\{\alpha_{(i)}\}$ i $\{n_i^2\}$ nie są proporcjonalne, co zgodnie z twierdzeniem Cauchy'ego, jest warunkiem niezbędnym do uzyskania równości obu stron zależności (3.14).

Korzystając zatem z wzoru (3.13), można skorygować, sformułowaną przez Ottino [68], definicję energetycznej efektywności mieszania

$$\text{eff}(t) = \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt} \left(\frac{2}{3} \overline{\overline{D}} : \overline{\overline{D}} \right)^{-1/2} = \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{3}} \right)^{-1} \quad (3.15)$$

W celu identyfikacji przepływu, w którym osiągalna jest efektywność energetyczna równa 1, należy ponownie odwołać się do twierdzenia Ostrowskiego. Zgodnie z nim obie strony wyrażenia (3.9) są sobie równe wtedy, gdy spełniony jest warunek [119]

$$\left(\sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)} n_i^2 \right) \left[\left(\sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)} n_i^2 \right) - \alpha_{(j)} \right] = \left(\sum_{i=1}^3 \alpha_{(i)}^2 \right) \left[\left(\sum_{i=1}^3 n_i^4 \right) - n_j^2 \right] \quad (3.16)$$

Jeżeli więc wektor kierunkowy ma postać (3.12), to ze wzoru (3.16) wynika, że składowe tensora szybkości deformacji powinny spełniać zależność

$$\alpha_{(i)} = \begin{cases} -\alpha_{(k)} & i = k \\ \alpha_{(k)}/2 & i \neq k \end{cases} \quad (3.17)$$

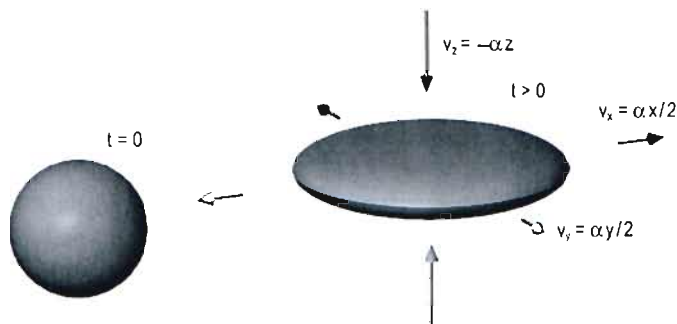
Oznacza to, że powierzchnia kontaktu płynów może powstawać przy najmniejszym nakładzie energii mechanicznej w osiowo-symetrycznym przepływie stagnacyjnym

$$v_x = \frac{\alpha x}{2}, \quad v_y = \frac{\alpha y}{2}, \quad v_z = -\alpha z, \quad \alpha = \frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{3}} \quad (3.18)$$

Tę prawidłowość można zilustrować, porównując przebieg deformacji sferycznego lub cylindrycznego elementu płynu w kilku różnych typach przepływów liniowych.

Jako pierwszy przypadek rozważona zostanie deformacja sferycznego elementu płynu w osiowo-symetrycznym przepływie stagnacyjnym (3.18), którą przedstawiono na rys. 3.1. Długości półosi spłaszczonej elipsoidy obrotowej, powstającej w tym przypadku, można wyznaczyć, całkując układ równań różniczkowych

$$\frac{1}{a_x} \frac{da_x}{dt} = \frac{1}{a_y} \frac{da_y}{dt} = \frac{\alpha}{2}, \quad \frac{1}{a_z} \frac{da_z}{dt} = -\alpha \quad (3.19)$$



Rys. 3.1. Deformacja sferycznego elementu płynu w osiowo-symetrycznym przepływie stagnacyjnym
Fig. 3.1. Deformation of a spherical fluid element in an axi-symmetrical stagnation flow

Jeżeli szybkość deformacji jest stała w czasie, to dla warunku początkowego

$$a_x = a_y = a_z = a_0 \quad (3.20)$$

uzyskuje się odpowiednio

$$a_x = a_y = a_0 e^{\alpha t/2}, \quad a_z = a_0 e^{-\alpha t} \quad (3.21)$$

Pole powierzchni spłaszczonej elipsoidy obrotowej ($a_x = a_y > a_z$), czyli pole powierzchni kontaktu mieszanych płynów, dane jest wzorem

$$A = 2\pi a_x a_z \left[\frac{a_x}{a_z} + \frac{a_z}{\sqrt{a_x^2 - a_z^2}} \operatorname{arcsch} \left(\frac{\sqrt{a_x^2 - a_z^2}}{a_z} \right) \right] \quad (3.22)$$

Z drugiej strony, wobec zależności (3.2) mamy

$$A = \iint_{A_0} \eta dA'_0 \quad (3.23)$$

a stąd, po zróżniczkowaniu po czasie, podzieleniu przez A i zamianie zmiennej, uzyskuje się

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{1}{A} \iint_{A_0} \frac{d\eta}{dt} dA'_0 = \frac{1}{A} \int_A \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt} dA' \quad (3.24)$$

Szybkość ścinania w badanym przepływie jest stała, a zatem można, wykorzystując definicję (3.15) oraz równania (3.19)–(3.24), obliczyć efektywność energetyczną mieszania, uśrednioną po całej powierzchni kontaktu

$$\langle \text{eff}(t) \rangle_A = \frac{1}{A} \iint_A \text{eff}(t) dA' = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} \left/ \left(\frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{3}} \right) \right. \quad (3.25)$$

Zgodnie z wynikami obliczeń, przedstawionymi na rys. 3.2, tak zdefiniowana średnia efektywność energetyczna mieszania rośnie monotonicznie od zera do jedności, kiedy to element płynu ulega całkowitemu spłaszczeniu. Na rysunku 3.2 przedstawiono również wyniki obliczeń średniej efektywności energetycznej dla dwóch innych przepływów:

$$\text{– płaskiego stagnacyjnego: } v_x = \alpha x, \quad v_y = -\alpha y, \quad v_z = 0, \quad \alpha = \frac{\dot{\gamma}}{2}, \quad (3.26a)$$

$$\text{– płaskiego ścinającego: } v_x = \dot{\gamma} y, \quad v_y = 0, \quad v_z = 0. \quad (3.26b)$$

W płaskim przepływie stagnacyjnym, długości półosi a_x i a_y elipsoidy powstałej w wyniku deformacji sferycznego elementu płynu o lepkości równej lepkości otoczenia ($\mu_1 = \mu_2$) wyznacza się, całkując równanie (2.50) z warunkiem początkowym (3.20). Z kolei w płaskim przepływie ścinającym długości półosi elipsoidy wyznacza się, całkując układ równań (2.46)–(2.47) z warunkiem początkowym (2.48). W obu sytuacjach długość trzeciej półosi pozostaje stała $a_z = a_0$, a pole powierzchni niesymetrycznej elipsoidy oblicza się ze wzoru

$$A = a_x a_z \int_0^{2\pi} \left[1 + \frac{\kappa}{\sqrt{1-\kappa}} \operatorname{arcsch} \left(\sqrt{\frac{1-\kappa}{\kappa}} \right) \right] d\varphi \quad (3.27)$$

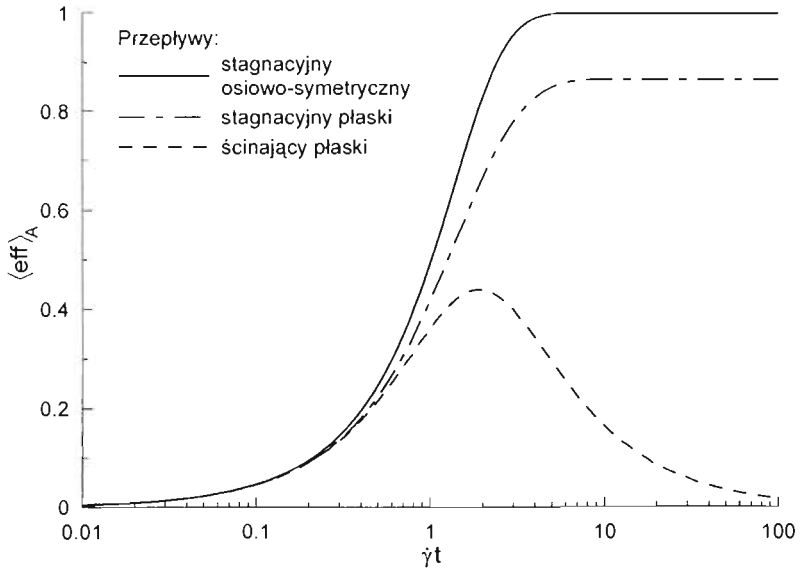
gdzie κ to bezwymiarowy parametr będący funkcją kąta φ

$$\kappa = \left(\frac{a_y}{a_x} \cos \varphi \right)^2 + \left(\frac{a_y}{a_z} \sin \varphi \right)^2 \quad (3.28)$$

Wyniki obliczeń średniej efektywności energetycznej przedstawione na rys. 3.2 dowodzą, że w płaskim przepływie stagnacyjnym efektywność ta dąży dla długich czasów mieszania do wartości stałej równej $\sqrt{3}/2 \approx 0.866$. Natomiast w przepływie ścinającym średnia efektywność energetyczna po osiągnięciu maksimum równego 0.440 dla $\dot{\gamma} t = 1.91$ zaczyna maleć, przy czym dla długich czasów mieszania spadek ten jest odwrotnie proporcjonalny do czasu

$$\langle \text{eff}(t) \rangle_A \approx \frac{\sqrt{3}}{\dot{\gamma} t} \quad (3.29)$$

Oznacza to, że w odróżnieniu od przepływu stagnacyjnego w przepływie ścinającym ma miejsce narastające w czasie ograniczenie szybkości deformacji, a tym samym jej wpływu na przebieg mikromieszania.



Rys. 3.2. Średnia efektywność energetyczna mieszania podczas deformacji sferycznego elementu płynu
Fig. 3.2. Average energetic efficiency of mixing during deformation of a spherical fluid element

W trzech omówionych wcześniej przypadkach sferyczny element płynu ulega po pewnym czasie spłaszczeniu i przyjmuje kształt płaskiego dysku lub płaskiej wstęgi. Ten moment sygnalizowany jest bądź przez osiągnięcie maksymalnej efektywności energetycznej mieszania (przepływ stagnacyjny), bądź – w przypadku przepływu ścinającego – przez spełnienie warunku (3.29). Później proces mikromieszania ma już charakter jednowymiarowy i może być dokładnie opisany za pomocą modelu struktur warstewkowych Ottino i in. [10] lub modelu momentów stężeniowych Tryggvasona i Dahma [75].

W praktyce, czas potrzebny do osiągnięcia takiej korzystnej, z punktu widzenia modeli jednowymiarowych, sytuacji można zdefiniować jako czas, po którym efektywność energetyczna różni się mniej niż 1% od wartości granicznej i oznaczyć go symbolem t_β .

Dla poszczególnych przepływów spełnione są następujące zależności:

$$- \text{osiowo-symetryczny przepływ stagnacyjny} \quad t_\beta = 4.046\dot{\gamma}^{-1}, \quad (3.30a)$$

$$- \text{płaski przepływ stagnacyjny} \quad t_\beta = 5.798\dot{\gamma}^{-1}, \quad (3.30b)$$

$$- \text{płaski przepływ ścinający} \quad t_\beta = 23.48\dot{\gamma}^{-1}. \quad (3.30c)$$

Ważnym, z punktu widzenia badań mikromieszania w przepływie laminarnym, jest również przypadek deformacji włókna płynu. Włókno takie może

powstawać, gdy do reaktora dozowany jest wolno strumień jednego z mieszaných roztworów ciekłych [120]. Po dostaniu się do strefy mieszania włókno to podlega deformacji, co schematycznie przedstawiono na rys. 2.4 (przepływ ścinający) i rys. 2.7 (przepływ stagnacyjny).

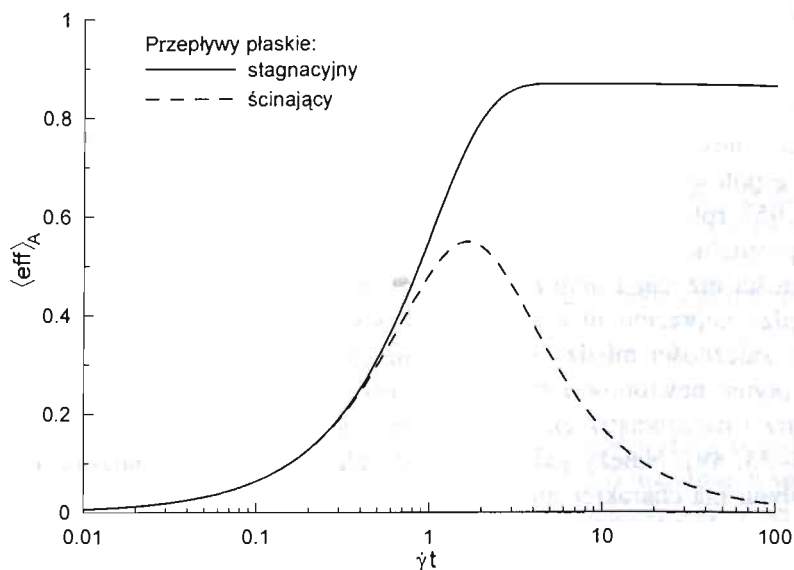
Długości półosi eliptycznego przekroju poprzecznego deformowanego włókna o lepkości równej lepkości otoczenia ($\mu_1 = \mu_2$) można wyznaczyć za pomocą tych samych wzorów co dla sferycznego elementu płynu, poddanego deformacji w płaskich przepływach: stagnacyjnym i ścinającym. Natomiast pole powierzchni bocznej deformowanego włókna płynu o jednostkowej długości dane jest wzorem

$$A = 4 \int_0^{\pi/2} \sqrt{(a_x \sin \theta)^2 + (a_y \cos \theta)^2} d\theta \quad (3.31)$$

Wyniki obliczeń energetycznej efektywności mieszania cylindrycznego włókna płynu, przedstawione na rys. 3.3, są jakościowo podobne do tych, które uzyskano dla sferycznego elementu płynu. Są jednak pewne istotne różnice. Po pierwsze, czas mieszania, po którym ustaje w praktyce wpływ kształtu włókna na proces tworzenia się nowej powierzchni kontaktu jest w tym przypadku krótszy:

$$\text{— płaski przepływ stagnacyjny} \quad t_\beta = 3.300\dot{\gamma}^{-1}, \quad (3.32a)$$

$$\text{— płaski przepływ ścinający} \quad t_\beta = 14.22\dot{\gamma}^{-1}. \quad (3.32b)$$



Rys. 3.3. Średnia efektywność energetyczna mieszania podczas deformacji cylindrycznego elementu płynu

Fig. 3.3. Average energetic efficiency of mixing during deformation of a cylindrical fluid element

Po drugie, w przepływie ścinającym maksimum efektywności energetycznej deformacji włókna osiągane jest już dla $\dot{\gamma}t = 1.64$ i wynosi 0.546. Różnice te wynikają niewątpliwie z prostszej, dwuwymiarowej geometrii deformowanego elementu płynu.

Bez względu jednak na te różnice zawsze należy się liczyć z tym, że, gdy dyfuzja molekularna zachodzi efektywnie dla czasów krótszych od t_p , zastosowanie jednowymiarowego modelu mikromieszania może prowadzić do błędów obliczeniowych, o ile już chwili początkowej deformowany element płynu nie ma kształtu warstewki.

Zależności (3.30a)–(3.30c) oraz (3.32a) i (3.32b) można wykorzystać do wyznaczania czasu mieszania, po upływie którego ustaje wpływ kształtu elementów płynu na powstawanie nowej powierzchni kontaktu w mieszalniku, przy zadanej średniej szybkości ścinania. Dysponując taką informacją można tak dobrać poziom szybkości ścinania, aby w pełni kontrolować wpływ początkowego kształtu elementów płynu na przebieg mikromieszania i procesów od niego zależnych.

3.3. WPŁYW RÓŻNICY LEPKOŚCI NA KINEMATYKĘ DEFORMACJI I POLE PRĘDKOŚCI

W poprzednim rozdziale zidentyfikowano warunki, w których osiągana jest najwyższa efektywność energetyczna mieszania, a tym samym największa szybkość tworzenia się nowej powierzchni kontaktu mieszanych płynów o równej lepkości. W tym rozdziale przedstawiony zostanie wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów na kinematykę deformacji elementów płynu i lokalne pole prędkości.

W 1957 roku Eshelby opublikował model pozwalający opisać odkształcenie elipsoidalnej inkluzji umieszczonej w materiale o innym współczynniku sprężystości niż sama inkluzja [36]. Wobec formalnego podobieństwa zależności między naprężeniem a względnym odkształceniem sprężystym ciała stałego oraz zależności między naprężeniem i szybkością odkształcenia w nieściśliwym płynie newtonowskim, można zastosować tę teorię do opisu przepływu wewnątrz i na zewnątrz elementu płynu o lepkości różnej od lepkości otoczenia [33–35, 49]. Należy jednak przyjąć założenie, że niezaburzone pole prędkości płynu ma charakter liniowy

$$\vec{v} = (\overline{D} + \overline{\Omega}) \cdot \vec{x} \quad (3.33)$$

Umieszczenie w tym przepływie elementu płynu o lepkości innej niż otoczenie powoduje zmianę (zaburzenie) pola przepływu w bezpośrednim sąsiedztwie tego elementu.

Jeżeli deformowany element płynu ma kształt elipsoidy, to pole prędkości wewnątrz niego ma charakter liniowy, a poszczególne elementy tensorów szybkości deformacji i szybkości rotacji wewnątrz elementu płynu można wyznaczyć z następujących zależności [34]:

$$\mu_1(D_{ij}^{in} - D_{ij}) = (\mu_1 - \mu_2) \sum_{k,l=1}^3 S_{ijkl} D_{kl}^{in} \quad (3.34)$$

$$\mu_1(\Omega_{ij}^{in} - \Omega_{ij}) = (\mu_1 - \mu_2) \sum_{k,l=1}^3 \Pi_{ijkl} D_{kl}^{in} \quad (3.35)$$

Występujące w równaniach (3.34)–(3.35) współczynniki S_{ijkl} i Π_{ijkl} to składowe tensorów czwartego rzędu Eshelby'ego. Współczynniki te zależą wyłącznie od długości półosi deformowanej elipsoidy a_1 , a_2 i a_3 oraz od orientacji elipsoidy w przestrzeni. W Załączniku A przedstawiono zależności pozwalające wyznaczyć poszczególne elementy tensorów Eshelby'ego wtedy, gdy osie elipsoidy pokrywają się z osiami układu współrzędnych (x_1, x_2, x_3) . Jeżeli ten ostatni warunek nie jest spełniony, to zawsze można zdefiniować nowy układ współrzędnych (x'_1, x'_2, x'_3) , którego osie pokrywają się z osiami elipsoidy, a następnie dokonać transformacji tensorów szybkości deformacji oraz szybkości rotacji do nowego układu współrzędnych, wykorzystując klasyczne reguły transformacji tensorów

$$D'_{ij} = \sum_{m,n=1}^3 R_{mi} R_{nj} D_{mn} \quad (3.36)$$

$$\frac{dR_{ij}}{dt} = \sum_{m=1}^3 (\Omega_{im} R_{mj} - R_{im} \Omega'_{mj}) \quad (3.37)$$

Pojawiające się we wzorach (3.36)–(3.37) współczynniki R_{ij} to elementy tensora obrotu układu (x'_1, x'_2, x'_3) względem układu (x_1, x_2, x_3) , równe cosinusom kątów między osiami tych układów współrzędnych.

Powierzchnię elementu płynu w kształcie elipsoidy określa ogólne równanie

$$\sum_{i,j=1}^3 G_{ij} x_i x_j = a_0^2 \quad (3.38)$$

gdzie współczynniki G_{ij} to elementy tensora transformacji sfery o promieniu początkowym a_0 w elipsoidę o półosiach: a_1 , a_2 i a_3 . W układzie współrzędnych o osiach pokrywających z osiami elipsoidy współczynniki te są równe odpowiednio

$$G_{ij} = \begin{cases} (a_0/a_i)^2 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (3.39)$$

Różniczkując równanie (3.38) po czasie oraz wykorzystując symetrię tensora transformacji, uzyskuje się zależność [34]

$$\frac{dG_{ij}}{dt} + \sum_{k=1}^3 G_{ik}(D_{kj}^{in} + \Omega_{kj}^{in}) + \sum_{k=1}^3 G_{jk}(D_{ki}^{in} + \Omega_{ki}^{in}) = 0 \quad (3.40)$$

Na mocy zależności (3.39) oraz (3.40) można sformułować następujące związki

$$\frac{1}{a_i} \frac{da_i}{dt} = D_{ii}^{in} \quad (3.41)$$

$$(a_i^2 + a_j^2)D_{ij}^{in} = (a_i^2 - a_j^2)\Omega_{ij}^{in} \quad \text{dla } i \neq j \quad (3.42)$$

W ogólnym przypadku zależności (3.34)–(3.37) i (3.41)–(3.42) tworzą układ dwudziestu siedmiu niezależnych równań, których rozwiązanie pozwala wyznaczyć w dowolnej chwili czasu długości półosi elipsoidy oraz kąty, które tworzą te półosie z osiami nieruchomego układu współrzędnych. Jeżeli proces deformacji ma charakter dwuwymiarowy to wynikowy układ zależności redukuje się do jedenastu równań.

Wykorzystując przedstawiony wcześniej model Eshelby'ego, można dokładnie określić wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów na szybkość tworzenia się nowej powierzchni kontaktu oraz zidentyfikować warunki, w których wpływ ten zanika.

Jako pierwszy rozważony zostanie przypadek deformacji sferycznego elementu płynu ($a_i = a_0$) w osiowo-symetrycznym przepływie stagnacyjnym

$$D_{11} = D_{22} = -\frac{1}{2}D_{33} = \frac{\sqrt{3}}{2}\dot{\gamma} \quad (3.43)$$

Diagonalne elementy tensora szybkości deformacji wewnątrz elementu płynu są

$$D_{11}^{in} = D_{22}^{in} = -\frac{1}{2}D_{33}^{in} = \frac{\mu_1}{\mu_1 - (\mu_1 - \mu_2)(S_{3333} - S_{3311})}D_{11} \quad (3.44)$$

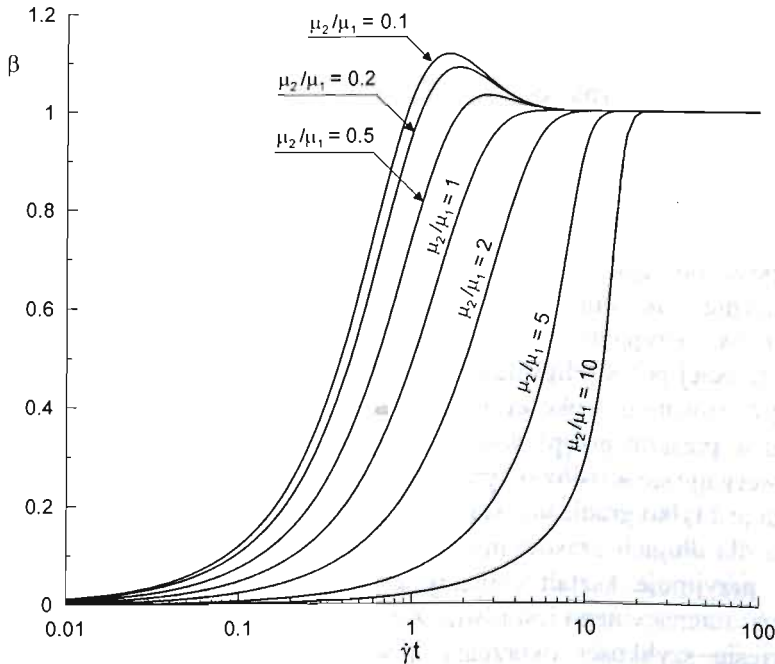
Zgodnie równaniem (3.44), w miarę jak lepkość elementu płynu μ_2 dąży do zera, szybkość deformacji nie rośnie do nieskończoności, ale osiąga pewną wartość graniczną. Inaczej sytuacja wygląda wtedy, gdy lepkość deformowanego elementu płynu μ_2 znacznie przewyższa lepkość otoczenia μ_1 . Wówczas szybkość deformacji dąży do zera i mamy do czynienia z sytuacją, jaka występuje podczas opływu ciała stałego.

Podstawiając zależność (3.44) do równań różniczkowych (3.41) i całkując je, wyznacza się długości półosi spłaszczony elipsoidy obrotowej, powstałej w wyniku deformacji sferycznego elementu płynu. Dane te można wykorzystać do obliczenia pola powierzchni kontaktu płynów, a następnie bezwymiarowej

szybkości tworzenia się powierzchni kontaktu, zdefiniowanej analogicznie do energetycznej efektywności mieszania

$$\beta = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} / \left(\frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{3}} \right) \quad (3.45)$$

Wyniki obliczeń przedstawione na rys. 3.4 wskazują, że historia zmian szybkości tworzenia powierzchni kontaktu silnie zależy od stosunku lepkości mieszanych płynów. Im mniejszy jest ten stosunek, tym szybciej zachodzi deformacja. Jeżeli lepkość deformowanego elementu płynu μ_2 jest mniejsza od lepkości otoczenia μ_1 , obserwuje się maksimum szybkości tworzenia nowej powierzchni kontaktu. Maksimum to znajduje się powyżej poziomu charakterystycznego dla długich czasów mieszania i zanika wtedy, gdy lepkości mieszanych płynów stają się równe. Jeżeli stosunek lepkości mieszanych płynów jest większy od jedności, to deformacja ulega znacznemu spowolnieniu. Zawsze jednak po dostatecznie długim czasie mieszania szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu osiąga stały poziom, niezależny od stosunku lepkości ($\beta_\infty = 1$). Oznacza to, że wpływ różnicy lepkości na przebieg procesu deformacji w osiowo-symetrycznym przepływie stagnacyjnym ograniczony



Rys. 3.4. Znormalizowana szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu podczas deformacji sferycznego elementu płynu w osiowo-symetrycznym przepływie stagnacyjnym

Fig. 3.4. Normalized rate of generation of a new intermaterial surface during deformation of a spherical fluid element in an axi-symmetrical stagnation flow

jest tylko do pewnego przedziału czasu. Wpływ ten zanika wtedy, gdy deformowany element płynu ulega znacznemu spłaszczeniu przyjmując postać cienkiego dysku ($a_1 = a_2 \gg a_3$).

Do podobnych wniosków można dojść, analizując wpływ stosunku lepkości mieszanych płynów na deformację sferycznego elementu płynu w płaskim przepływie stagnacyjnym

$$D_{11} = -D_{22} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \quad (3.46)$$

Przypadek ten, pozornie prostszy, jest jednak bardziej skomplikowany niż poprzedni, ponieważ deformowany element płynu traci symetrię osiową ($a_1 \neq a_2 \neq a_3$), a diagonalne elementy tensora szybkości deformacji wewnątrz elipsoidy spełniają następujący układ równań

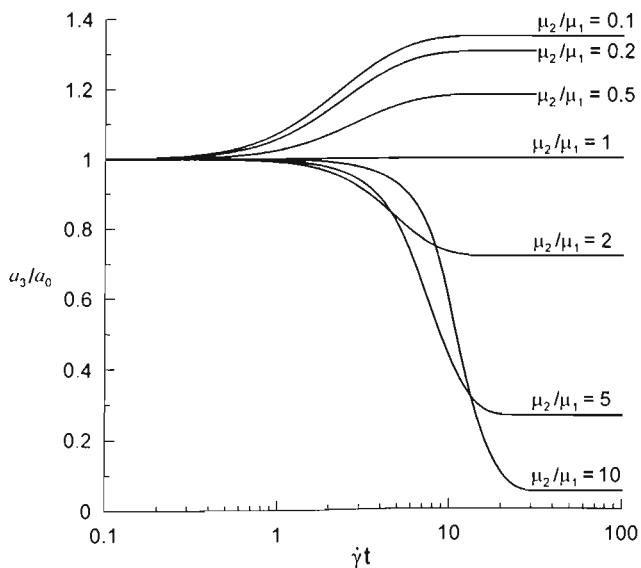
$$D_{11}^{in} - D_{11} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \left[(S_{1111} - S_{1133})D_{11}^{in} + (S_{1122} - S_{1133})D_{22}^{in} \right] \quad (3.47)$$

$$D_{22}^{in} - D_{22} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \left[(S_{2211} - S_{2233})D_{11}^{in} + (S_{2222} - S_{2233})D_{22}^{in} \right] \quad (3.48)$$

$$D_{33}^{in} = -D_{11}^{in} - D_{22}^{in} \quad (3.49)$$

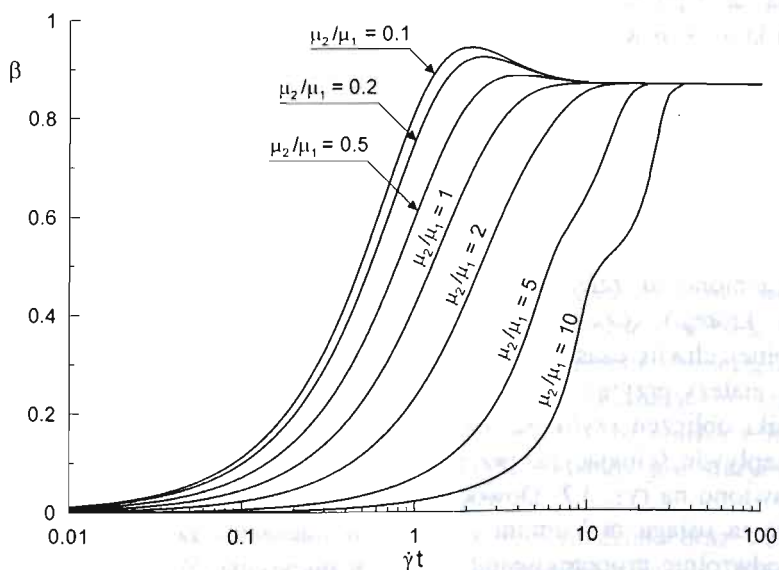
Analiza rozwiązania układu równań (3.41) i (3.47)–(3.49) wskazuje, że sferyczny element płynu jest deformowany również w kierunku prostopadłym do dwóch głównych kierunków deformacji (rys. 3.5). Jeżeli lepkość tego elementu jest mniejsza od lepkości otoczenia, to długość trzeciej półosi elipsoidy wzrasta, chociaż nie w takim stopniu jak długość pierwszej półosi elipsoidy ($a_1 \gg a_0$, $a_2 \ll a_0$, $a_3 > a_0$). Jeżeli zaś lepkość deformowanego elementu jest większa od lepkości otoczenia, to długość trzeciej półosi maleje, ale nie tak znacznie jak długość drugiej półosi elipsoidy ($a_1 \gg a_0$, $a_2 \ll a_0$, $a_3 < a_0$). W przypadku, gdy lepkości mieszanych płynów są sobie równe długość trzeciej półosi elipsoidy pozostaje niezmienniona ($a_3 = a_0$).

Wpływ stosunku lepkości na szybkość tworzenia się nowej powierzchni kontaktu w płaskim przepływie stagnacyjnym (rys. 3.6) jest podobny do tego, który obserwuje się w osiowo-symetrycznym przepływie stagnacyjnym (rys. 3.4). Mniejsza jest tylko graniczna wartość szybkości tworzenia powierzchni kontaktu osiągnięta dla długich czasów mieszania ($\beta_\infty = \sqrt{3}/2 \approx 0.866$), a deformowany element przyjmuje kształt cienkiej wstęgi. Charakterystyczne dla płaskiego przepływu stagnacyjnego jest również pojawienie się drugiego punktu przegięcia na wykresie szybkości tworzenia nowej powierzchni kontaktu dla dużych wartości stosunku lepkości $\mu_2/\mu_1 > 2$. Porównanie rysunków 3.5 i 3.6 wskazuje, że położenie tego punktu przegięcia jest skorelowane z zahamowaniem deformacji elementu płynu w kierunku prostopadłym do dwóch głównych kierunków deformacji ($a_3 \rightarrow \text{const}$).



Rys. 3.5. Odształcenie sferycznego elementu płynu w kierunku prostopadłym do przepływu w płaskim przepływie stagnacyjnym

Fig. 3.5. Deformation of a spherical fluid element in a direction perpendicular to a flat stagnation flow



Rys. 3.6. Znormalizowana szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu podczas deformacji sferycznego elementu płynu w płaskim przepływie stagnacyjnym

Fig. 3.6. Normalized rate of generation of a new intermaterial surface during deformation of a spherical fluid element in a flat stagnation flow

Odmienny od dwóch poprzednich przypadków przebieg deformacji sferycznego elementu płynu obserwuje się w płaskim przepływie ścinającym

$$D_{12} = \frac{1}{2} \dot{\gamma}, \quad \Omega_{12} = \frac{1}{2} \dot{\gamma} \quad (3.50)$$

ponieważ deformowany element płynu zmienia swoją orientację względem głównych kierunków deformacji, podobnie jak to ma miejsce w przypadku włókna płynu (rys. 2.4).

Składowe tensorów szybkości deformacji i rotacji w układzie współrzędnych o osiach równoległych do osi elementu płynu w kształcie elipsoidy wyznacza się wówczas ze wzorów transformacyjnych (3.36)–(3.37)

$$D'_{11} = -D'_{22} = \frac{1}{2} \dot{\gamma} \sin 2v \quad (3.51)$$

$$D'_{12} = \frac{1}{2} \dot{\gamma} \cos 2v \quad (3.52)$$

$$\Omega'_{12} = \frac{dv}{dt} + \frac{1}{2} \dot{\gamma} \quad (3.53)$$

Korzystając ze wzorów (3.34) i (3.35) uzyskuje się równania na składowe tensorów deformacji i rotacji wewnątrz deformowanego elementu płynu. Trzy z nich są takie jak równania (3.47)–(3.49), z tym, że D'_{ii} zastępuje w nich D_{ii} , zaś dwa kolejne równania mają postać

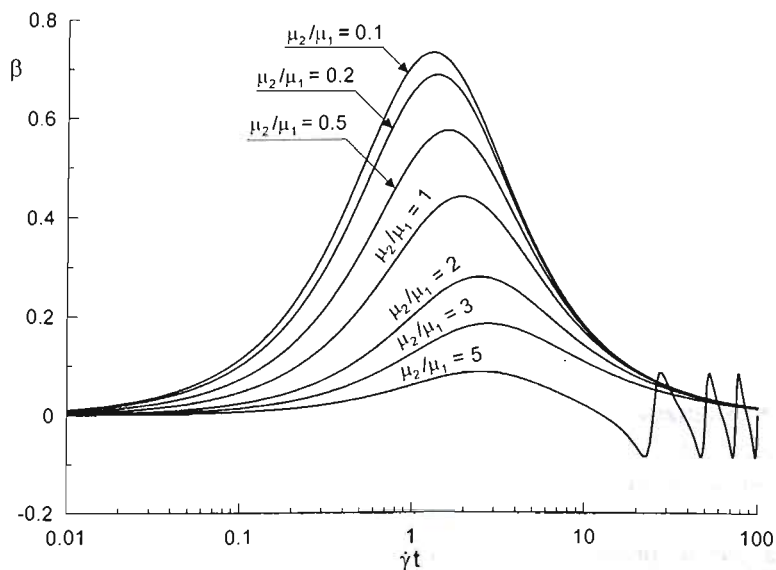
$$D_{12}^{in} = \frac{\mu_1}{\mu_1 - 2(\mu_1 - \mu_2)S_{1212}} D'_{12} \quad (3.54)$$

$$\Omega_{12}^{in} = \Omega'_{12} + 2 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \Pi_{1212} D_{12}^{in} \quad (3.55)$$

Wymienione tu zależności wraz ze wzorami (3.41)–(3.42) tworzą układ równań, którego rozwiązanie pozwala obliczyć długości półosi elipsoidy w dowolnej chwili czasu, przy czym jako drugi warunek początkowy, obok $a_i = a_0$, należy przyjąć $v = \pi/4$.

Wyniki obliczeń szybkości tworzenia nowej powierzchni kontaktu w płaskim przepływie ścinającym, przeprowadzone dla sferycznego elementu płynu, przedstawiono na rys. 3.7. Dowodzą one, że w płaskim przepływie ścinającym szybkość ta osiąga maksimum dla czasów mieszania rzędu $1/\dot{\gamma}$, a następnie maleje odwrotnie proporcjonalnie do czasu mieszania. Wpływ stosunku lepkości deformowanego elementu płynu do lepkości otoczenia na położenie tego maksimum jest wyraźny. Co więcej, po przekroczeniu granicznego stosunku lepkości $\mu_2/\mu_1 = 3.97$ deformowany element płynu wpada w cykliczne oscylacje, które *de facto* uniemożliwiają trwałe zwiększenie powierzchni kontaktu

mieszanych płynów. Wartość granicznego stosunku lepkości wyznaczono badając rozwiązanie numeryczne układu równań (3.41)–(3.42), (3.47)–(3.49) i (3.51)–(3.55) dla bardzo długich czasów deformacji. Na przykład dla $\mu_2/\mu_1 = 3.98$ szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu staje się ujemna w chwili $t \approx 2097\dot{\gamma}^{-1}$, a dla $\mu_2/\mu_1 = 4$ sytuacja ta ma miejsce znacznie wcześniej, bo już w chwili $t \approx 42.34\dot{\gamma}^{-1}$.



Rys. 3.7. Znormalizowana szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu podczas deformacji sferycznego elementu płynu w przepływie ścinającym

Fig. 3.7. Normalized rate of generation of a new intermaterial surface during deformation of a spherical fluid element in a shear flow

Dokładną analizę procesu powstawania nowej powierzchni kontaktu podczas deformacji cylindrycznego włókna płynu przeprowadzili już wcześniej Rozeń i Bałdyga [121]. Autorzy ci pokazali, w jaki sposób różnica lepkości mieszanych płynów wpływa na szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu w dwóch płaskich przepływach: stagnacyjnym i ścinającym. Uzyskane przez nich wyniki tworzą obraz procesu mieszania bardzo zbliżony jakościowo do tego, który obserwuje się wtedy, gdy deformowany jest sferyczny element płynu.

Korzystając z wyników przedstawionych w tym rozdziale oraz we wcześniejszej pracy Rożenia i Bałdygi [121] można określić czas (t_β), po którym zanika wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów i kształtu elementu płynu na proces powstawania nowej powierzchni kontaktu. W praktyce można przyjąć, że wpływ ten zanika wtedy, gdy różnica między rzeczywistą szybkością

tworzenia powierzchni kontaktu a jej poziomem granicznym dla bardzo długich czasów mieszania (β_∞), jest mniejsza niż 1%

$$\frac{|\beta_\infty - \beta|}{\beta_\infty} \leq 0.01 \quad \text{dla} \quad t \geq t_\beta \quad (3.56)$$

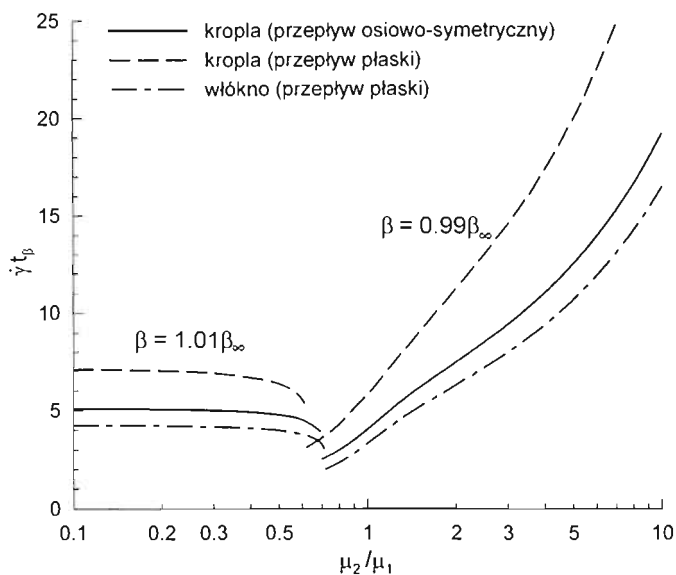
Szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu może zbiegać do swojej wartości granicznej zarówno od góry, jak i od dołu, stąd obecność modułu w nierówności (3.56) oraz nieciągłość czasu t_β w funkcji stosunku lepkości μ_2/μ_1 na rys. 3.8 i 3.9. Pierwszy z tych rysunków dotyczy odkształcenia elementów płynu w przepływach stagnacyjnych: osiowo-symetrycznym ($\beta_\infty = 1$) i płaskim ($\beta_\infty = 0.866$). Drugi rysunek dotyczy deformacji elementów płynu w płaskim przepływie ścinającym, gdzie jako odniesienie przyjęto zależność

$$\beta_\infty = \frac{\sqrt{3}}{\dot{\gamma}t} \quad (3.57)$$

Wyniki zilustrowane na rys. 3.8 i 3.9 wskazują, że czas t_β osiąga wartości najmniejsze na początku prawej gałęzi wykresu. Dokładna lokalizacja punktu nieciągłości zależy od typu przepływu i początkowego kształtu elementu płynu. W analizowanych przypadkach punkt ten znajduje się w przedziale $0.6 < \mu_2/\mu_1 < 0.7$. Im dalej od punktu nieciągłości, tym dłużej trwa wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów i początkowego kształtu elementu płynu na proces powstawania nowej powierzchni kontaktu. Najsilniej ten wpływ zaznacza się w przepływie ścinającym dla $\mu_2/\mu_1 > 1$. Wynika to z małej efektywności energetycznej mieszania w tym przepływie i możliwości całkowitego zahamowania procesu deformacji po przekroczeniu pewnego granicznego stosunku lepkości μ_2/μ_1 . Z drugiej strony najkrótsze czasy t_β charakteryzują deformację włókna płynu w płaskim przepływie stagnacyjnym, chociaż i w tym przypadku obserwuje się znaczny wzrost czasu t_β dla $\mu_2/\mu_1 > 1$.

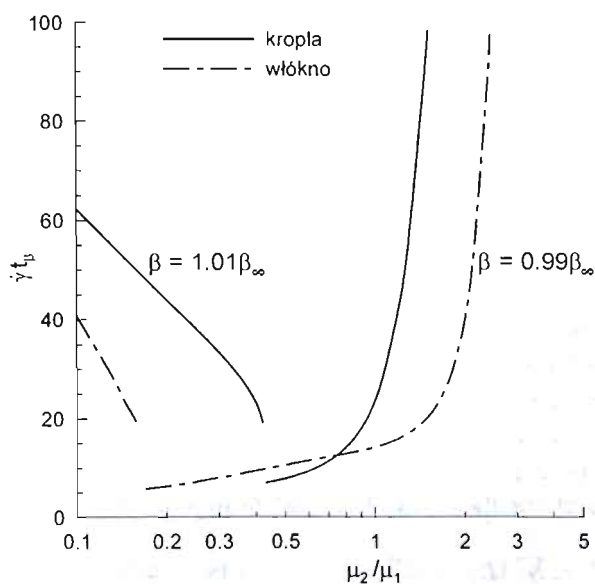
Porównanie czasu t_β oraz charakterystycznego czasu dyfuzji molekularnej t_D pozwala określić jakiego typu modelu należy użyć do opisu mikromieszania. Jeżeli $t_\beta \ll t_D$, to wystarczy zastosować model jednowymiarowy. W innym przypadku powinno się przeprowadzić obliczenia kontrolne przy użyciu modelu opisującego mikromieszanie, jako procesu zachodzącego w dwu lub trzech wymiarach przestrzennych. Dopiero porównanie wyników tych obliczeń z wynikami uzyskanymi za pomocą modelu jednowymiarowego może jednoznacznie rozstrzygnąć o słuszności założenia o jednowymiarowym przebiegu mikromieszania.

Obecność elementu płynu o lepkości innej niż otoczenie wpływa na pole prędkości w sąsiedztwie tego elementu, a w konsekwencji oddziałuje na lokalny transport składników mieszaniny. Dlatego tak ważna z punktu widzenia modelowania mikromieszania jest znajomość pola przepływu nie tylko wewnątrz, ale i na zewnątrz deformowanego elementu płynu.



Rys. 3.8. Czas osiągnięcia stałej szybkości tworzenia nowej powierzchni kontaktu w przepływie stagnacyjnym

Fig. 3.8. Time required to achieve constant rate of generation of a new intermaterial surface in a stagnation flow



Rys. 3.9. Czas, po którym szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu w przepływie ścinającym staje się odwrotnie proporcjonalna do czasu

Fig. 3.9. Time after which rate of generation of a new intermaterial surface in a shear flow becomes inversely proportional to time

Zgodnie z teorią Eshelby'ego, zaburzenie zewnętrznego liniowego pola prędkości (3.33) można wyznaczyć z ogólnej zależności [36, 78]

$$v_i^c(\bar{x}) = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2\pi\mu_1} \left[\frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^3 D_{kl}^{in} \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x_i \partial x_k \partial x_l} - \sum_{j=1}^3 D_{ij}^{in} \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right] \quad (3.58)$$

gdzie Φ i Ψ to funkcje zależne wyłącznie od kształtu i wielkości elementu płynu o objętości V

$$\Phi(\bar{x}) = \iiint_V \frac{dV'}{|\bar{x} - \bar{x}'|}, \quad \Psi(\bar{x}) = \iiint_V |\bar{x} - \bar{x}'| dV' \quad (3.59)$$

Funkcje te spełniają następujące równania różniczkowe [78]

$$\nabla^2 \Psi = 2\Phi \quad (3.60)$$

$$\nabla^4 \Psi = 2\nabla^2 \Phi = \begin{cases} -8\pi & \bar{x} \in \mathbf{V} \\ 0 & \bar{x} \notin \mathbf{V} \end{cases} \quad (3.61)$$

gdzie \mathbf{V} to obszar przestrzeni zajęty przez deformowany element płynu. Metodę obliczania funkcji Φ i Ψ oraz ich pochodnych przedstawiono w Załączniku B.

Analiza równania (3.58) wskazuje, że jeżeli lepkość mieszanych płynów jest równa, to składowe prędkości zaburzenia zerują się. Jeżeli zaś lepkość płynu 2 dąży do nieskończoności, to ułamek stojący przed nawiasem kwadratowym dąży do nieskończoności, ale równocześnie wszystkie elementy tensora szybkości deformacji w tym płynie dążą do zera. W efekcie uzyskuje się skończone wartości składowych prędkości zaburzenia pola przepływu, ponieważ – zgodnie z równaniem (3.34), każdy element tensora szybkości deformacji wewnątrz elementu płynu można przedstawić jako liniową kombinację wyrazów typu

$$\frac{\mu_1}{\mu_1 - \mu_2} (D_{ij}^{in} - D_{ij}) \quad (3.62)$$

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że rozwiązanie otrzymane dla $\mu_2/\mu_1 \rightarrow \infty$ jest identyczne z klasycznym rozwiązaniem analitycznym układu równań ciągłości i ruchu płynu, wyprowadzonym przez Jeffery'ego dla opływu pełzającego sztywnej elipsoidy [122].

Ostatecznie pole przepływu płynu, zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz deformowanego elementu płynu dane jest następującymi zależnościami

$$v_i^{in} = \sum_{j=1}^3 (D_{ij}^{in} + \Omega_{ij}^{in}) x_j \quad \text{dla } \bar{x} \in \mathbf{V} \quad (3.63a)$$

$$v_i^{out} = \sum_{j=1}^3 (D_{ij} + \Omega_{ij}) x_j + v_i^c \quad \text{dla } \bar{x} \notin \mathbf{V} \quad (3.63b)$$

Jeżeli deformowany element płynu podlega reorientacji, to zawsze można przetransformować zewnętrzne, niezaburzone pole prędkości do lokalnego układu współrzędnych (x'_1, x'_2, x'_3) , związanego z tym elementem płynu, wykorzystując zależności (3.36) oraz (3.37).

Konkretne przykłady zależności opisujących pole prędkości podczas deformacji sferycznego elementu płynu i cylindrycznego włókna płynu, uzyskanych przy wykorzystaniu modelu Eshelby'ego, można znaleźć m.in. w pracach Rożenia i Bałdygi [121, 123].

3.4. WPŁYW DEFORMACJI NA DYFUZJĘ MOLEKULARNĄ

Znaczenie szybkiej i efektywnej deformacji elementów płynu w uzyskaniu dobrego wymieszania na poziomie molekularnym w warunkach przepływu laminarnego nie budzi wątpliwości. Znajduje to swoje potwierdzenie w wielu publikacjach poświęconych modelowaniu mikromieszania [8, 10, 75]. Nadal jednak mało uwagi zostało poświęcone zbadaniu wpływu deformacji na przebieg dyfuzji molekularnej wtedy, gdy nie można przyjąć założenia o jednowymiarowym charakterze procesu transportu masy składników mieszaniny. Do nielicznych przykładów należy tutaj praca Bałdygi i in. [9], w której zilustrowano proces mikromieszania z natychmiastową reakcją chemiczną w płaskim przepływie stagnacyjnym, począwszy od chwili, gdy reagent limitujący skupiony jest w jednym punkcie, aż do momentu, w którym mikromieszanie zaczyna biec jak proces jednowymiarowy [9].

Przedstawione zagadnienie wielowymiarowości mikromieszania zostanie podjęte w tej części pracy ze szczególnym uwzględnieniem wpływu różnicy lepkości mieszanych płynów na proces dyfuzyjnego transportu masy. W efekcie zostanie określona metoda postępowania, pozwalająca zbadać czy w danych warunkach uzasadnione jest przyjęcie założenia o jednowymiarowym charakterze mikromieszania.

Przyjmijmy, że w chwili początkowej inertywny znacznik znajduje się w niewielkim elemencie płynu 2 o lepkości μ_2 , otoczonym przez płyn 1 o lepkości μ_1 . Pole prędkości płynu w dużej odległości od elementu płynu zawierającym znacznik jest liniowe i opisane zależnością (3.33), a równanie bilansu masy znacznika w lokalnym układzie współrzędnych (x_1, x_2, x_3) związanym z pojedynczym elementem płynu ma postać

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j c) = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) \quad (3.64)$$

Wykorzystując warunek ciągłości dla płynu nieściśliwego oraz zakładając stałość współczynnika dyfuzji molekularnej D w obrębie każdego z mieszanych płynów, można sprowadzić równanie (3.64) do postaci

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 v_j \frac{\partial c}{\partial x_j} = D \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2} \quad (3.65)$$

Rozwiązanie tego równania z warunkiem początkowym

$$c(\vec{x}, t=0) = \begin{cases} c_0 & \vec{x} \in \mathbf{V} \\ 0 & \vec{x} \notin \mathbf{V} \end{cases} \quad (3.66)$$

gdzie \mathbf{V} to obszar zajęty przez deformowany element płynu, oraz warunkiem brzegowym

$$c(\vec{x} \rightarrow \infty, t) = 0 \quad (3.67)$$

dla rozkładu prędkości danego wzorami (3.63a) i (3.63b) pozwoli określić wpływ stosunku lepkości płynów i początkowego kształtu elementu płynu zawierającego znacznik na mikromieszanie.

Ze względu na nieliniowy charakter pola prędkości w najbliższym otoczeniu deformowanego elementu płynu rozwiązanie analityczne równania bilansowego (3.65) jest w ogólnym przypadku bardzo trudne. Uzyskanie rozwiązania numerycznego również napotyka na poważne problemy, ponieważ podczas mieszania element płynu może ulec znacznemu odkształceniu, np. spłaszczeniu w jednym kierunku i rozciągnięciu w innym. Taka deformacja prowadzi nieuchronnie do przekroczenia poziomu rozdzielczości przestrzennej metody numerycznej i w konsekwencji do poważnych błędów obliczeniowych. Problem ten można rozwiązać bądź stosując metodę spektralną, bądź deformując siatkę obliczeniową w ślad za odkształcanym elementem płynu lub, co jest prostszym wyjściem, dokonując transformacji współrzędnych przestrzennych tak, aby w nowym układzie kształt elementu płynu pozostawał niezmienny. Jeżeli deformowany element płynu, ma kształt elipsoidy, taka transformacja ma postać

$$\xi_i = \frac{x_i}{2a_i}, \quad \theta = \dot{\gamma} t \quad (3.68)$$

Operatory różniczkowania wyrażone za pomocą nowych bezwymiarowych współrzędnych czasoprzestrzennych dane są następującymi zależnościami

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{1}{2a_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \frac{1}{(2a_i)^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2}, \quad \frac{\partial}{\partial t} = \dot{\gamma} \frac{\partial}{\partial \theta} - \sum_{j=1}^3 \frac{1}{a_j} \frac{da_j}{dt} \xi_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} \quad (3.69)$$

Natomiast bezwymiarowe stężenie znacznika oraz bezwymiarową prędkość płynu można zdefiniować jako

$$f(\vec{\xi}, \theta) = \frac{c}{c_0}, \quad u_i(\vec{\xi}, \theta) = \frac{v_i}{2a_i \dot{\gamma}} \quad (3.70)$$

Wobec zależności (3.41) oraz (3.68)–(3.70) równanie lokalnego bilansu znacznika (3.65) przyjmuje postać

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} + \sum_{j=1}^3 \left[u_j - \left(\frac{D_{jj}^{in}}{\dot{\gamma}} \right) \xi_j \right] \frac{\partial f}{\partial \xi_j} = \left(\frac{D}{4a_0^2 \dot{\gamma}} \right) \sum_{j=1}^3 \left(\frac{a_0}{a_j} \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \xi_j^2} \quad (3.71)$$

gdzie w nawiasy okrągłe ujęto wielkości i moduły bezwymiarowe.

Bezwymiarowa szybkość deformacji liniowej $D_{ij}^{in}/\dot{\gamma}$ oraz bezwymiarowy stosunek początkowego promienia kuli (walca) do długości półosi elipsoidy (walca eliptycznego) a_0/a zależą od: bezwymiarowego czasu θ , stosunku lepkości mieszanych płynów μ_2/μ_1 oraz początkowego kształtu elementu płynu. Z kolei wyrażenie stojące po prawej stronie równania (3.71) przed znakiem sumy to moduł bezwymiarowy równy stosunkowi czasów deformacji i dyfuzji molekularnej

$$t_F = \frac{1}{\dot{\gamma}}, \quad t_D = \frac{(2a_0)^2}{D} \quad (3.72)$$

Jeżeli niezaburzone pole prędkości jest polem niestacjonarnym, to w definicji charakterystycznego czasu deformacji można wykorzystać średnią czasową szybkości ścinania.

Równanie (3.71) wraz z przekształconymi do postaci bezwymiarowej warunkami (3.66) i (3.67) rozwiązano za pomocą komercyjnego pakietu obliczeniowej mechaniki płynów FIDAP 8.7.4, opartego na tzw. metodzie elementu skończonego. Po to, aby uczynić zadość warunkowi brzegowemu (3.67), rozmiar używanych w symulacjach siatek obliczeniowych dobierano tak, aby nie wpływał na wyniki obliczeń.

Do oceny przebiegu procesu mikromieszania zdefiniowano czas mieszania (t_m), jako czas wymagany do obniżenia o połowę maksymalnego stężenia znacznika w elemencie płynu. W zależności od potrzeb można przyjąć inną definicję czasu mieszania, ale jak to zostanie pokazane, nawet tak prosta definicja jest wystarczająca do ilustracji wpływu różnicy lepkości mieszanych płynów i kształtu nie wymieszanych pakietów płynu na przebieg mikromieszania.

Jako odniesienie w prezentowanej tutaj analizie przyjęto czas mieszania charakteryzujący dyfuzję znacznika z pojedynczej warstewki płynu, czyli wtedy, gdy znika wpływ różnicy lepkości na mikromieszanie, a równanie bilansu materiałowego znacznika (3.71) przyjmuje formę

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{t_F}{t_D} \left(\frac{a_0}{a_1} \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \xi_1^2} \quad (3.73)$$

Stosując dalej podstawienie [8]

$$\tau = \frac{t_F}{t_D} \int_0^\theta \left(\frac{a_0}{a_1} \right)^2 d\theta' \quad (3.74)$$

przekształca się równanie (3.73) wraz z warunkami początkowym i brzegowym do postaci

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 f}{\partial \xi_1^2} \quad (3.75)$$

$$f(\xi_1, 0) = \begin{cases} 0 & \xi_1 \leq -1/2 \\ 1 & -1/2 < \xi_1 < 1/2, \\ 0 & 1/2 \leq \xi_1 \end{cases} \quad f(\xi_1 \rightarrow \pm\infty, \tau) = 0 \quad (3.76)$$

Rozwiązanie układu równań (3.75)–(3.76) dane jest zależnością [124]

$$f(\xi_1, \tau) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\xi_1 + 0.5}{2\sqrt{\tau}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\xi_1 - 0.5}{2\sqrt{\tau}} \right) \right] \quad (3.77)$$

W tabeli 3.1 zestawiono wartości bezwymiarowych czasów odkształcenia τ (*warped time*), uzyskane dla kilku etapów mieszania. Dane te mają charakter uniwersalny, tzn. nie zależą od rodzaju przepływu i początkowej orientacji warstewki względem głównych kierunków deformacji. Relacja między bezwymiarowym czasem odkształcenia a rzeczywistą skalą czasową procesu zależy wyłącznie od przebiegu deformacji warstewki zawierającej inertny znacznik, ponieważ całkę (3.74) można obliczyć gdy znana jest pełna historia deformacji.

Tabela 3.1. Stężenie znacznika w środku warstewki w funkcji bezwymiarowego czasu odkształcenia

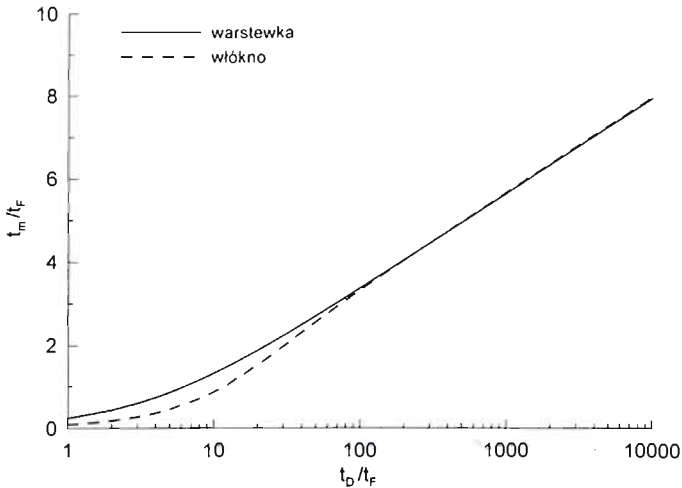
τ	0.011545	0.018840	0.046203	0.27477	7.9160	795.73
$f(0, \tau)$	0.999	0.99	0.9	0.5	0.1	0.01

Na rysunku 3.10 przedstawiono porównanie czasów mieszania t_m , obliczonych dla warstewki i włókna deformowanych w płaskim przepływie stagnacyjnym (rys. 2.7). Warstewka była w chwili początkowej ustawiona równolegle do kierunku najszybszego rozciągania, zaś w przypadku włókna przyjęto, że jego oś symetrii była prostopadła do kierunku przepływu. Początkowa grubość warstewki była równa początkowej średnicy włókna. Lepkości warstewki i włókna były równe lepkości otoczenia.

Analiza przebiegu krzywych na rysunku 3.10 wskazuje, że dla $t_D/t_F < 200$ maksymalne stężenie znacznika w deformowanym włóknie płynu obniża się szybciej niż w deformowanej warstewce płynu. Dzieje się tak, ponieważ w tych warunkach dyfuzja molekularna zaczyna biec efektywnie zanim jeszcze włókno ulegnie spłaszczeniu. Wtedy dyfuzyjny transport masy zachodzi we wszystkich kierunkach prostopadłych do osi włókna podczas, gdy w przypadku warstewki dyfuzja zachodzi tylko w kierunku prostopadłym do płaszczyzny symetrii warstewki.

Stopniowy wzrost szybkości deformacji elementów płynu w stosunku do szybkości dyfuzji molekularnej prowadzi do zmiany przebiegu mikromieszania. Zanim dyfuzja molekularna zdąży obniżyć maksymalne stężenie znacznika, element płynu ulega spłaszczeniu i dyfuzyjny transport masy ma charakter

jednowymiarowy. Zgodnie z wynikami zilustrowanymi na rysunku 3.10 zjawisko to ma miejsce już dla $t_D/t_F > 200$ i redukuje praktycznie do zera różnicę między czasami mieszania osiąganymi dla warstewki i cylindrycznego włókna płynu.



Rys. 3.10. Czas mieszania płynów o równej lepkości w przepływie stagnacyjnym
Fig. 3.10. Mixing time of equally viscous fluids in a stagnation flow

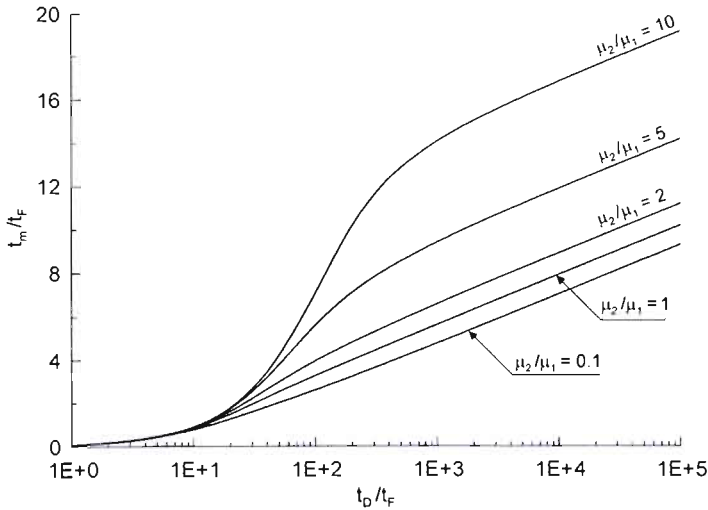
Jeżeli mieszane są płyny o różnych lepkościach, to obliczenia czasu mieszania dowodzą, że zmniejszenie lepkości włókna w stosunku do lepkości otoczenia przyspiesza mieszanie, a zwiększenie lepkości włókna spowalnia mieszanie (rys. 3.11). Po przekroczeniu pewnego granicznego stosunku t_D/t_F zależność między czasem mieszania a charakterystycznymi skalami czasowymi procesu mikromieszania przyjmuje postać

$$t_m = t_F \ln \left(\frac{t_D}{t_F} \right) + C \quad (3.78)$$

przy czym stała C we wzorze (3.78) zależy od stosunku lepkości mieszanych płynów. Proces mikromieszania można wtedy podzielić umownie na dwa etapy. W pierwszym etapie włókno ulega spłaszczeniu, a maksymalne stężenia znacznika nie ulega zmianie. Długość tego etapu zależy od stosunku lepkości płynów. W drugim etapie dyfuzja molekularna ulega przyspieszeniu i maksymalne stężenie inertnego znacznika szybko maleje. Czas trwania tego etapu jest stały. Dzięki temu można sformułować proste kryterium do sprawdzenia, czy w danych warunkach kształt elementu płynu i stosunek lepkości mieszanych płynów może wpływać na przebieg dyfuzji molekularnej

$$\frac{t_m - t_e}{t_F} \approx \text{const} \quad (3.79)$$

gdzie t_e to czas trwania pierwszego etapu mikromieszania. W tej pracy przyjęto założenie, że pierwszy etap kończy się momencie, gdy maksymalne stężenie znacznika w deformowanym elemencie płynu zmniejsza się o jedną tysięczną wartości początkowej.



Rys. 3.11. Czas mieszania płynów w przepływie stagnacyjnym (włókno płynu)
Fig. 3.11. Mixing time of fluids in a stagnation flow (fluid filament)

Stałą we wzorze (3.79) wyznacza się na podstawie rozwiązania równania bilansu masy znacznika dla pojedynczej warstewki płynu rozciąganej w płaskim przepływie stagnacyjnym. Obliczając całkę (3.74) i korzystając z danych zawartych w tabeli 3.1, otrzymuje się

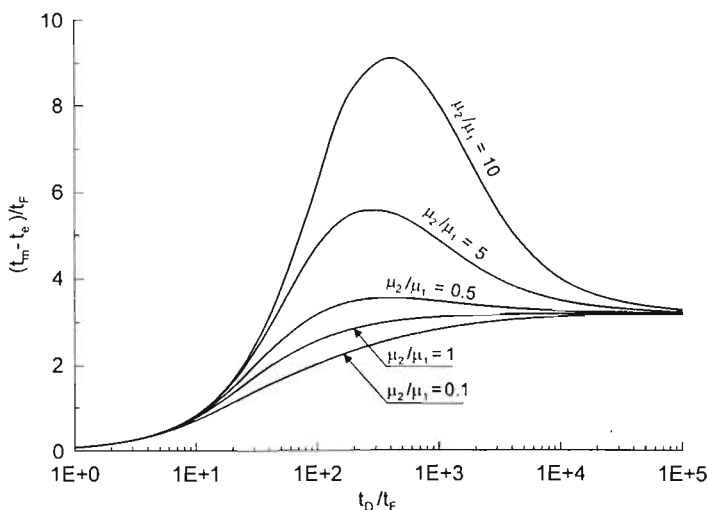
$$\lim_{t_D/t_F \rightarrow \infty} \frac{t_m - t_e}{t_F} \approx 3.1697 \quad (3.80)$$

Wyniki obliczeń, przedstawione na rys. 3.12, dowodzą, że istotnie bezwymiarowa różnica czasu mieszania t_m i czasu t_e , po którym dyfuzja molekularna zaczyna biec efektywnie, dąży do 3.1697, bez względu na stosunek lepkości mieszanych płynów. Zatem nie popełniając dużego błędu można uznać, że mikromieszanie w płaskim przepływie stagnacyjnym staje się w przypadku odkształcanego włókna płynu procesem jednowymiarowym wtedy, gdy

$$\left| \frac{t_m - t_e}{3.1697 t_F} - 1 \right| \leq 0.01 \quad (3.81)$$

W tabeli 3.2 zestawiono wartości krytycznego stosunku charakterystycznych skal czasowych dyfuzji molekularnej i deformacji $(t_D/t_F)_{kr}$, po przekroczeniu którego, zachodzi nierówność (3.81). Łatwo zauważyć, że najniższa wartość $(t_D/t_F)_{kr}$ osiągana jest podczas mieszania płynów o równych lepkościach.

ciach, a im bardziej stosunek lepkości μ_2/μ_1 różni się od jedności, tym większe są wartości $(t_D/t_F)_{kr}$. Szczególnie silny wzrost krytycznej wartości modułu t_D/t_F obserwuje się wtedy, gdy lepkość deformowanego włókna jest większa od lepkości otoczenia.



Rys. 3.12. Różnica czasu mieszania i czasu, po którym dyfuzja molekularna zachodzi efektywnie w przepływie stagnacyjnym (włókno płynu)

Fig. 3.12. Difference between mixing time and time after which molecular diffusion proceeds effectively in a stagnation flow (fluid filament)

Tabela 3.2. Warunki uzyskania jednowymiarowego mikromieszania dla włókna płynu deformowanego w płaskim przepływie stagnacyjnym

μ_2/μ_1	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10
$(t_D/t_F)_{kr}$	$3.53 \cdot 10^4$	$3.10 \cdot 10^4$	$1.98 \cdot 10^4$	$3.16 \cdot 10^3$	$1.99 \cdot 10^4$	$1.11 \cdot 10^5$	$3.39 \cdot 10^5$
t_e/t_F	5.18	5.15	5.00	3.66	6.43	11.2	17.3
t_m/t_F	8.31	8.28	8.13	6.80	9.64	14.4	20.5

Dodatkowo w tabeli 3.2 zamieszczono znormalizowane czasy t_e i t_m , uzyskiwane dla $(t_D/t_F)_{kr}$. Porównanie tych danych z wynikami zilustrowanymi na rys. 3.8 wskazuje, że czasy pierwszego etapu mikromieszania t_e są dla $t_D/t_F = (t_D/t_F)_{kr}$ zbliżone do czasów t_β , po których ustala się szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu płynów.

Należy jednak wyraźnie podkreślić, że przekroczenie krytycznego stosunku charakterystycznych czasów deformacji i dyfuzji molekularnej $(t_D/t_F)_{kr}$ nie gwarantuje uzyskania np. równych czasów przereagowania substratu w pojedynczej reakcji chemicznej kontrolowanej przez mieszanie dla przypadku jednowymiarowego i dwuwymiarowego. Każdy jednowymiarowy model mi-

kromieszenia albo nie doszacuje, albo przeszacuje ten czas przebiegu reakcji. Inaczej sytuacja wygląda gdy mieszanemu towarzyszą reakcje złożone, zachodzące między niewymieszanymi w chwili początkowej reagentami. Wtedy wpływ początkowego kształtu i różnicy lepkości mieszanych płynów na końcową selektywność układu reakcji chemicznych powinien być pomijalny, o ile tylko przekroczony zostanie graniczny stosunek charakterystycznych czasów procesu $(t_D/t_F)_{kr}$ wzdłuż trajektorii, po której przemieszczają się w układzie elementy płynu zawierające reagent(y) limitujący(e) przebieg reakcji. W takich warunkach zastosowanie jednowymiarowego modelu mikromieszania pozwoli poprawnie przewidzieć skład produktu końcowego.

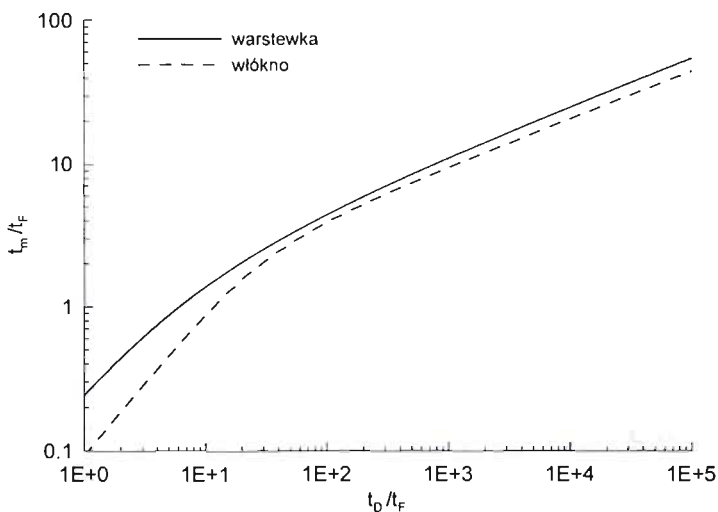
Obliczenia porównawcze czasu mieszania t_m przeprowadzono również dla warstewki i włókna płynu deformowanych w płaskim przepływie ścinającym (rys. 2.4). Warstewka ustawiona była w chwili początkowej równolegle do kierunku najszybszego rozciągania, co w warunkach przepływu ścinającego oznacza odchylenie powierzchni kontaktu o kąt 45 stopni w stosunku do kierunku przepływu. W przypadku włókna przyjęto, że jego oś symetrii była prostopadła do kierunku przepływu. Początkowa grubość warstewki i początkowa średnica włókna były sobie równe.

Na rysunku 3.13 przedstawiono porównanie czasów mieszania uzyskanych dla warstewki i cylindrycznego włókna płynu o lepkości równej lepkości otoczenia. W przepływie ścinającym, poza krótkim okresem w miarę efektywnej deformacji, względna szybkość tworzenia nowej powierzchni kontaktu zaczyna maleć odwrotnie proporcjonalnie do czasu, zgodnie z równaniem (3.57). Wtedy dyfuzja molekularna przejmuje kontrolę na mikromieszaniem. W efekcie czasy mieszania uzyskane dla włókna są krótsze od tych uzyskanych dla warstewki. Zwiększanie stosunku charakterystycznych skal czasowych dyfuzji molekularnej i deformacji nie redukuje do zera różnicy między czasami mieszania dla warstewki i włókna.

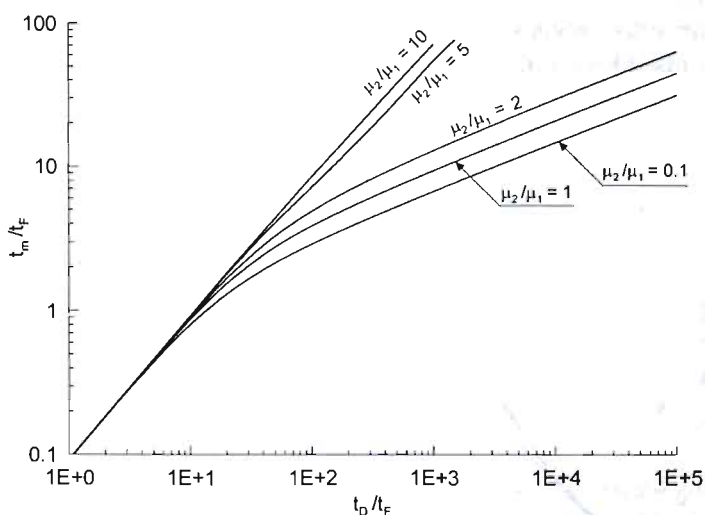
Jeżeli mieszane są płyny o różnych lepkościach, to zmniejszenie lepkości włókna w stosunku do lepkości otoczenia, podobnie jak to miało miejsce w przypadku przepływu stagnacyjnego, przyspiesza mieszanie, a zwiększenie lepkości spowalnia mieszanie (rys. 3.14). Jednak w przepływie ścinającym, w miarę zwiększania stosunku charakterystycznych skal czasowych dyfuzji molekularnej i deformacji t_D/t_F , zależność między czasem mieszania i charakterystycznymi skalami czasowymi procesu przyjmuje postać

$$t_m = C(t_F^2 t_D)^{1/3} \quad (3.82)$$

przy czym stała C we wzorze (3.82) zależy od stosunku lepkości mieszanych płynów. Jednak, gdy przekroczony zostanie graniczny stosunek lepkości $\mu_2/\mu_1 = 3.4$, włókno wpada w oscylacje, podczas których powierzchnia kontaktu cyklicznie wzrasta i maleje [34]. W tych warunkach mikromieszanie zostaje zdominowane całkowicie przez dyfuzję molekularną.



Rys. 3.13. Czas mieszania płynów o równej lepkości w przepływie ścinającym
Fig. 3.13. Mixing time of equally viscous fluids in a shear flow



Rys. 3.14. Czas mieszania płynów w przepływie ścinającym (włókno płynu)
Fig. 3.14. Mixing time of fluids in a shear flow (fluid filament)

Prawidłowość opisana wzorem (3.82) ma miejsce również w przypadku warstewki deformowanej w przepływie ścinającym, co można wykazać, obliczając całkę (3.74) i przekształcając uzyskany wynik do postaci

$$\theta = (\sqrt{1+q^2} + q)^{1/3} - (\sqrt{1+q^2} - q)^{1/3} - 1 \quad (3.83)$$

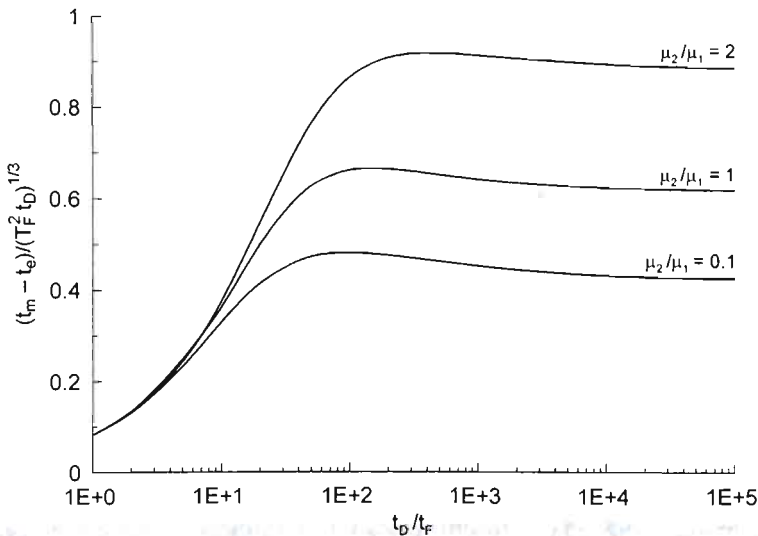
gdzie q to bezwymiarowy parametr dany wzorem

$$q = 2 + 3\tau \frac{t_D}{t_F} \quad (3.84)$$

Wykorzystując dalej dane zamieszczone w tabeli 3.1 uzyskuje się

$$\lim_{t_D/t_F \rightarrow \infty} \frac{t_m - t_e}{(t_F^2 t_D)^{1/3}} \approx 0.77064 \quad (3.85)$$

Wyniki obliczeń zilustrowane na rys. 3.15 rzeczywiście wskazują, że znormalizowana przez wyrażenie $(t_F^2 t_D)^{1/3}$ różnica czasu mieszania t_m i czasu t_e , po którym dyfuzja molekularna zaczyna biec efektywnie, ustala się dla dużych wartości stosunku t_D/t_F , ale na poziomie zależnym od stosunku lepkości mieszanych płynów. Nawet wtedy gdy włókno ma lepkość równą lepkości otoczenia wykres dąży do wartości innej niż w przypadku jednowymiarowym. Wynik ten poddaje w wątpliwość zasadność stosowania jednowymiarowych modeli mikromieszania do opisu mieszania w warunkach przepływu ścinającego oraz tych wszystkich przepływów, w których dodatnia szybkość tworzenia się nowej powierzchni kontaktu płynów nie może być utrzymana przez dostatecznie długi czas. Wyjątkiem od tej reguły jest oczywiście sytuacja, w której mieszanina ma od początku strukturę warstewkową (rys. 2.1).



Rys. 3.15. Różnica czasu mieszania i czasu, po którym dyfuzja molekularna zachodzi efektywnie w przepływie ścinającym (włókno płynu)

Fig. 3.15. Difference between mixing time and time after which molecular diffusion proceeds effectively in a sheare flow (fluid filament)

W podsumowaniu tego rozdziału można stwierdzić, że duża popularność, jaką zyskały sobie jednowymiarowe modele mikromieszania, a zwłaszcza model struktur warstewkowych Ottino i in. [10], wynika w głównej mierze z ich prostoty. Nie mniejszą rolę odgrywa również błędne przekonanie o tym, że mikromieszanie w przepływie laminarnym można modelować, podobnie jak to się robi w warunkach przepływu burzliwego, gdzie deformacja elementów płynu w obszarze dyfuzyjno-lepkociowym widma burzliwości jest bardzo szybka [81]. Niestety stosowanie jednowymiarowych opisów procesów mieszania na poziomie molekularnym wtedy, gdy szybkość deformacji elementów płynu jest zbyt wolna w stosunku do szybkości dyfuzji molekularnej może prowadzić do poważnych błędów. Biorąc pod uwagę, że w warunkach przepływu laminarnego uzyskanie dużych szybkości deformacji jest stosunkowo trudne i na ogół ogranicza się tylko do wybranych regionów mieszalnika, w których elementy płynu przebywają przez krótki okres czasu, należy przede wszystkim posługiwać się pełnym wielowymiarowym opisem mikromieszania. Opis ten jest bardziej skomplikowany, wymaga zastosowania większych mocy obliczeniowych, ale pozwala uchwycić wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg mieszania i poprawnie przewidzieć czas mieszania.

Zaproponowany w tym rozdziale wielowymiarowy opis procesów mieszania na poziomie molekularnym zostanie w dalszej części pracy rozwinięty w celu sformułowania pełnego modelu mikromieszania z reakcją chemiczną. Model ten będzie następnie zweryfikowany przez porównanie wyników obliczeń z eksperymentem.

4. WIELOWYMIAROWY MODEL MIKROMIESZANIA Z REAKCJĄ CHEMICZNĄ

4.1. WSTĘP

Do tej pory wykazano, że jednowymiarowy opis mikromieszania, nieuwzględniający zmian kształtu deformowanych elementów płynu i różnicy lepkości mieszanych płynów, jest dopuszczalny tylko w pewnych określonych warunkach. Efekty powinny być szczególnie widoczne, gdy mieszanii towarzyszą reakcje chemiczne o nieliniowej kinetyce i szybkości większej lub co najmniej porównywalnej do szybkości mikromieszania. Jak wiadomo, wolne mikromieszanie prowadzi do wydłużenia się czasu reakcji i zmniejszenia stopienia konwersji reagentów, a w przypadku układu reakcji złożonych wywołuje również zmiany w składzie produktu końcowego na rzecz produktów powstających w wolniej-

szych reakcjach ubocznych. Dlatego, opisując procesy mikromieszania z reakcją chemiczną, należy wziąć pod uwagę te wszystkie czynniki, które mogą wpływać na szybkość mikromieszania roztworów reagentów.

Podstawowym celem tego rozdziału jest sformułowanie wielowymiarowego modelu mikromieszania z reakcją chemiczną oraz identyfikacja za pomocą tego modelu wpływu różnych parametrów procesowych na przebieg reakcji chemicznych. Chodzi tu w szczególności o takie parametry jak: charakterystyczne skale czasowe procesu mikromieszania i reakcji chemicznych, stosunek lepkości i objętości mieszanych roztworów reagentów oraz różnice we współczynnikach dyfuzji molekularnej reagentów. Na podstawie wyników modelowania mikromieszania z reakcją chemiczną będzie możliwe określenie wrażliwości wielowymiarowego modelu mikromieszania na poszczególne warunki prowadzenia procesu i wstępne przetestowanie przydatności tego modelu do opisu złożonych procesów mikromieszania zachodzących w rzeczywistych reaktorach chemicznych. Należy jednak wyraźnie podkreślić, że właściwa weryfikacja modelu powinna być oparta na porównaniu wyników modelowania z wynikami eksperymentalnymi.

4.2. PRZEDSTAWIENIE MODELU

Wielowymiarowy model mikromieszania z reakcją chemiczną wykorzystuje ujęcie Lagrange'a do opisu procesów mieszania i reakcji chemicznych zachodzących w pojedynczych elementach płynu przemieszczających się w układzie i deformowanych w zewnętrznym polu prędkości. Przyjmuje się przy tym, że elementy płynu mogą wymieniać masę ze swoim bezpośrednim otoczeniem o składzie zdeterminowanym przez makromieszanie i ewentualnie mezomieszanie. Zakłada się ponadto, że:

- a) procesy mikromieszania zachodzą w stabilnym i izotermicznym przepływie laminarnym,
- b) mieszane płyny są nieściśliwe, newtonowskie i mieszają się bez ograniczeń,
- c) lepkość każdego z mieszanych płynów nie zmienia się w strefie reakcji,
- d) rozmiary elementów płynu, w których efektywnie biegną procesy mieszania są na tyle małe, że lokalne pole prędkości ma charakter liniowy,
- e) elementy płynu zawierające reagenty limitujące przebieg reakcji mają na początku procesu mieszania ściśle definiowany kształt; w niniejszej pracy wykorzystany zostanie kształt kulistej kropli, włókna i płaskiej warstewki.

Niech w chwili początkowej reagent lub reagenty limitujące przebieg reakcji chemicznych znajdują się w elemencie płynu o lepkości μ_2 , a pozostałe reagenty znajdują się w otoczeniu o lepkości μ_1 . Aby przewidzieć przebieg reakcji chemicznych, należy rozwiązać równanie bilansu molowego reagentów

w lokalnym układzie współrzędnych (x_1, x_2, x_3) zaczepionym w środku ciężkości elementu płynu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j c_i) = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x_j} \right) + r_i \quad (4.1)$$

Na mocy założenia o nieściśliwości mieszanych płynów można przekształcić równanie (4.1) do prostszej postaci

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 v_j \frac{\partial c_i}{\partial x_j} = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x_j} \right) + r_i \quad (4.2)$$

Taka postać równania bilansowego dodatkowo uwzględnia ewentualną zmienność współczynnika dyfuzji molekularnej reagenta, która może być wywołana na przykład zmianą lepkości płynu. Pominięcie tego efektu w przypadku mieszania płynów znacznie różniących się lepkością może prowadzić do poważnych błędów obliczeniowych.

Lokalne pole prędkości wewnątrz i na zewnątrz elementu płynu $\vec{v}(\vec{x}, t)$ zależy m.in. od kształtu deformowanego elementu płynu i stosunku lepkości mieszanych roztworów reagentów, a charakter tej zależności określony jest wzorami (3.34)–(3.37), (3.41)–(3.42), (3.58)–(3.59) i (3.63).

Początkowy rozkład stężenia reagentów określony jest następująco

$$c_i(\vec{x}, 0) = \begin{cases} c_{i0} & \vec{x} \in \mathbf{V} \\ c_{i\infty} & \vec{x} \notin \mathbf{V} \end{cases} \quad (4.3)$$

Dodatkowo, jako warunek brzegowy przyjmuje się, że w bezpośrednim otoczeniu elementu płynu nie ma innych elementów płynu zawierających reagenty limitujące przebieg zachodzących w mieszaninie reakcji chemicznych

$$c_i(\vec{x} \rightarrow \infty, t) = c_{i\infty}(t) \quad (4.4)$$

Równanie bilansu molowego i -tego reagenta (4.2) przekształca się do postaci bezwymiarowej, dogodniejszej do obliczeń numerycznych za pomocą wzorów (3.68)–(3.70). W przypadku gdy reakcje chemiczne, biegnące między reagentami, mają kinetykę drugorzędową, w wyniku tego przekształcenia uzyskuje się następujące równanie

$$\frac{\partial f_i}{\partial \theta} + \sum_{j=1}^3 \left[u_j - \left(\frac{D_{jj}^{in}}{\dot{\gamma}} \right) \xi_j \right] \frac{\partial f_i}{\partial \xi_j} = \left(\frac{D_*}{4a_0^2 \dot{\gamma}} \right) \sum_{j=1}^3 \left(\frac{a_0}{a_j} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \xi_j} \left[\left(\frac{D_i}{D_*} \right) \frac{\partial f_i}{\partial \xi_j} \right] - \left(\frac{k_* c_*}{\dot{\gamma}} \right) \sum_m \left(\frac{k_{im}}{k_*} \right) f_i f_m \quad (4.5)$$

Parametry oznaczone gwiazdką w tym wzorze to wielkości referencyjne. Wybór stężenia odniesienia c_* i referencyjnego współczynnika dyfuzji molekularnej D_* jest w zasadzie dowolny; mogą to być na przykład stężenie po-

czątkowe i współczynnik dyfuzji reagenta limitującego przebieg reakcji. Referencyjna stała szybkości reakcji drugiego rzędu k_* powinna charakteryzować szybkość jednej z kluczowych reakcji chemicznych zachodzących w układzie. Z kolei symbolami f_i i f_m oznaczono stężenia i -tego i m -tego reagenta, znormalizowane przez stężenie referencyjne c_* , symbolem k_{im} oznaczono stałą szybkości reakcji drugiego rzędu pomiędzy i -tym i m -tym reagentem.

Występujące we wzorze (4.5): bezwymiarowa szybkość deformacji liniowej $D_{ij}^{in}/\dot{\gamma}$ i stosunek początkowego promienia kuli (walca) do długości półosi elipsoidy (walca eliptycznego) a_0/a_j , to funkcje: bezwymiarowego czasu θ , stosunku lepkości mieszanych płynów μ_2/μ_1 oraz początkowego kształtu elementu płynu. Natomiast stosunek współczynników dyfuzji molekularnej D_i/D_* oraz stosunek stałych szybkości reakcji k_{im}/k_* , mogą w warunkach izotermicznego mieszania zależeć od lokalnego składu mieszaniny.

Wyrażenia ujęte w nawiasy okrągłe i stojące po prawej stronie równania (4.5) przed znakami sum to dwa moduły bezwymiarowe, które można przedstawić jako stosunki charakterystycznych skal czasowych procesu deformacji i dyfuzji molekularnej oraz połówkowego czasu reakcji referencyjnej

$$t_F = \frac{1}{\dot{\gamma}}, \quad t_D = \frac{(2a_0)^2}{D_*}, \quad t_R = \frac{1}{k_*c_*} \quad (4.6)$$

Pierwszy moduł to stosunek czasu deformacji i dyfuzji molekularnej

$$\frac{D}{4a_0^2\dot{\gamma}} = \frac{t_F}{t_D} \quad (4.7)$$

drugi moduł to stosunek czasu deformacji i połówkowego czasu reakcji

$$\frac{k_*c_*}{\dot{\gamma}} = \frac{t_F}{t_R} \quad (4.8)$$

Procedurę obliczeniową prowadzącą do rozwiązania równania bilansowego (4.5) lub układu takich równań i wyznaczenia stopnia konwersji reagenta w reakcji prostej lub selektywności końcowej reakcji złożonych można opisać w kilku punktach.

1. Wyznaczyć pole prędkości płynu w mieszalniku na podstawie: rozwiązań analitycznych równań ruchu płynu, symulacji numerycznych przepływu lub pomiarów eksperymentalnych. Jeżeli objętość płynu zawierającego reagent(y) limitujący(e) przebieg reakcji jest mała w porównaniu do objętości całego reaktora, to pominięcie jej w obliczeniach pola prędkości nie powinno znacząco wpłynąć na makromieszanie w układzie. Wtedy można wyznaczyć pole prędkości płynu zaniedbując ewentualną różnicę lepkości, co znacznie upraszcza i przyspiesza obliczenia przepływu oraz pozwala na skorzystanie z danych literaturowych dotyczących układów bez różnicy lepkości.

2. Scałkować równanie trajektorii (2.55) dla środka ciężkości elementów płynu zawierających reagenty limitujące przebieg reakcji, a następnie wyznaczyć historię zmian składowych tensora gradientu prędkości płynu $((\partial v_i / \partial x_j))$ i składu otoczenia $(c_{i\infty})$ dla tych elementów.
3. Odtworzyć historię deformacji elementów płynu zawierających reagenty limitujące, rozwiązując układy równań (3.34)–(3.37) i (3.41)–(3.42).
4. Wyznaczyć wpływ kształtu i orientacji elementu płynu o lepkości innej niż otoczenie na lokalne pole prędkości płynu – równania (3.58), (3.59) i (3.63).
5. Rozwiązać równanie(a) bilansu materiałowego (4.5) z odpowiednimi warunkami brzegowym i warunkiem początkowym.

Jeżeli brakuje dokładnych informacji o lokalnym polu przepływu, to wtedy można wyznaczyć średnią szybkość deformacji elementów płynu, dopasowując wyniki obliczeń modelowych do wyznaczonych doświadczalnie wartości stopni konwersji lub selektywności reakcji testowych dla różnych: intensywności mieszania i położenia punktu dozowania roztworu reagenta(ów) limitującego(ych) przebieg reakcji. Eksperymenty, których wyniki będą wykorzystane do identyfikacji średniej szybkości deformacji w strefie reakcji, mogą być przeprowadzone dla płynów o równej lepkości, bowiem uwzględnienie wpływu różnicy lepkości na mikromieszanie odbywa się na poziomie wielowymiarowego modelu mikromieszania. W przypadku zastosowania jednowymiarowego opisu mikromieszania takie dopasowanie należałoby przeprowadzić każdorazowo po zmianie stosunku lepkości mieszanych płynów.

4.3. ZASTOSOWANIE MODELU DO OPISU PRZEBIEGU REAKCJI RÓWNOLEGLYCH

4.3.1. Charakterystyka układu reakcji równoległych

Wielowymiarowy model mikromieszania może być zastosowany do opisu przebiegu zarówno reakcji pojedynczych, jak i układów kilku reakcji chemicznych zachodzących między niewymieszanymi w chwili początkowej reagentami. Układem reakcyjnym, który jest często stosowany w badaniach mikromieszania, jest układ dwóch równoległych i konkurencyjnych reakcji chemicznych o drugorzędowej kinetyce



Obie reakcje testowe: (4.9) i (4.10), są nieodwracalne, a szybkości, z którymi reagują substraty, dane są zależnościami

$$r_A = -k_1 c_A c_B - k_2 c_A c_C, \quad r_B = -k_1 c_A c_B, \quad r_C = -k_2 c_A c_C \quad (4.11)$$

Przyjmuje się, że pierwsza reakcja jest natychmiastowa ($k_1 \rightarrow \infty$), czyli całkowicie kontrolowana przez mieszanie na poziomie molekularnym, a druga reakcja przebiega z szybkością zbliżoną do szybkości mikromieszania w przepływie laminarnym. Miarą szybkości reakcji chemicznej jest połówkowy czas reakcji, który w przypadku reakcji drugorzędowej biegnącej w reżimie kinetycznym wynosi odpowiednio

$$t_{Rm} = \frac{1}{k_m c_{j0}} \frac{1}{c_{j0}/c_{i0} - 1} \ln \left[\frac{1 + 2(c_{j0}/c_{i0} - 1)}{1 + (c_{j0}/c_{i0} - 1)} \right], \quad m = 1, 2 \text{ dla } c_{i0} < c_{j0} \quad (4.12a)$$

$$t_{Rm} = \frac{1}{k_m c_{i0}}, \quad m = 1, 2 \text{ dla } c_{i0} = c_{j0} \quad (4.12b)$$

Do oceny szybkości mikromieszania można wykorzystać czas mieszania t_m , zdefiniowany na przykład tak, jak w poprzednim rozdziale, czyli jako czas potrzebny na obniżenie maksymalnego lokalnego stężenia znacznika o połowę.

Reżim kinetyczny osiągany jest wtedy, gdy czas mieszania t_m jest krótszy od połówkowych czasów reakcji testowych t_{Rm} . W takiej sytuacji A będzie reagować z B, do momentu wyczerpania A lub B. Pogorszenie się warunków mieszania spowoduje wzrost czasu mieszania t_m powyżej t_{R1} , spowolnienie pierwszej reakcji i wzrost stopienia przemiany substratu C. Gdy czas mikromieszania t_m jest również większy od połówkowego czasu drugiej wolniejszej reakcji t_{R2} , wtedy obie reakcje testowe będą kontrolowane przez mieszanie. Innymi słowy przebieg reakcji równoległych (4.9) i (4.10) jest bezpośrednio powiązany z szybkością mieszania substratów na poziomie molekularnym.

Do oceny wpływu warunków mikromieszania na przebieg reakcji równoległych (4.9) i (4.10) służy selektywność, którą Bałdyga i Bourne [125] zdefiniowali jako stosunek liczby moli produktu Q do całkowitej liczby moli substratu A

$$X = \frac{N_Q}{N_{A0}} = \frac{N_{C0} - N_C}{N_{A0}} \quad (4.13)$$

Granice w jakich może zmieniać się selektywność zależą od stechiometrii i sposobu mieszania ze sobą reagentów. Po to jednak aby w ogóle uchwycić wpływ szybkości mieszania na skład mieszaniny poreakcyjnej musi być spełniony warunek

$$N_{A0} \leq N_{B0} + N_{C0} \quad (4.14)$$

Jeżeli w układzie zachodzi natychmiastowe mieszanie reagentów, to selektywność X przyjmuje wartość minimalną równą

$$X = \begin{cases} 0 & N_{A0} \leq N_{B0} \\ 1 - N_{B0}/N_{A0} & N_{A0} > N_{B0} \end{cases} \quad (4.15)$$

Jeżeli zaś w układzie mieszanie zachodzi nieskończenie wolno, to selektywność osiąga maksimum zależne m.in. od stechiometrii i sposobu mieszania reagentów. Istnieją różne metody mieszania reagentów [125], ale jedną z najczęściej używanych w badaniach mikromieszania w przepływie laminarnym jest dodawanie roztworu *A* do roztworu reagentów *B* i *C* [9, 80, 82, 126–128]. W takim przypadku maksymalna wartość selektywności wynosi

$$X = \frac{N_{C0}}{N_{B0} + N_{C0}} \quad (4.16)$$

Z porównania zależności granicznych (4.15) i (4.16) wynika, że największą czułość metody reaktywnego znacznika osiąga się wtedy, gdy $N_{A0} \leq N_{B0}$ i $N_{C0}/N_{B0} \rightarrow \infty$. Wówczas selektywność *X* może zmieniać się w granicach od 0 (idealne mieszanie) do 1 (całkowita segregacja). Jest to jednak przypadek charakteryzujący się silną nierównowagą stechiometryczną, która może utrudniać przeprowadzenie eksperymentów z reakcjami (4.9) i (4.10) na skutek np. ograniczonej rozpuszczalności reagenta *C* w roztworze ciekłym. Z kolei mieszanie ze sobą równomolowych ilości reagentów sprawia, że czułość metody spada tylko o połowę i wówczas $0 \leq X \leq 0.5$ dla równych wartości współczynników dyfuzji molekularnej reagentów.

Jeżeli reagenty *A* i *C* zostaną ze sobą wstępnie bardzo szybko wymieszane i dopiero tak uzyskana mieszanina będzie wprowadzana do roztworu reagenta *B*, to wtedy szybkie mieszanie z tym roztworem wywoła natychmiastową inhibicję reakcji *A* z *C*. Z kolei wolne mieszanie roztworu reagentów *A* i *C* z roztworem reagenta *B* opóźni inhibicję reakcji *A* z *C* i zwiększy stopień konwersji reagenta *C*, a tym samym selektywność reakcji równoległych. W granicznym przypadku nieskończenie wolnego mieszania roztworu reagentów *A* i *C* z roztworem reagenta *B* selektywność osiąga maksimum równe

$$X = \begin{cases} N_{C0}/N_{A0} & N_{A0} > N_{C0} \\ 1 & N_{A0} \leq N_{C0} \end{cases} \quad (4.17)$$

Stosując ten drugi sposób mieszania można uzyskać maksymalną czułość selektywności na warunki mieszania już wtedy, gdy mieszane są ze sobą stechiometryczne liczby moli reagentów. Metodę tę nie jest jednak łatwo zastosować w praktyce, ze względu na trudności z osiągnięciem bardzo szybkiego wymieszania wstępnego reagentów *A* i *C* na poziomie molekularnym i natychmiastowego wprowadzenie do badanego układu tej mieszaniny tak, aby zminimalizować ewentualne zużycie reagentów ją tworzących.

W realnym układzie fizycznym dyfuzja molekularna nie pozwala na osiągnięcie nieskończenie wolnego mieszania, dlatego maksymalna wartość selektywności może różnić się od tej danej wzorami (4.16) i (4.17). Na maksymalną wartość selektywności mają także wpływ różnice między współczynnikami dyfuzji molekularnej reagentów, co wykazali m.in. Rozeń i in. [77] posługując się modelem momentów stężeniowych. Wiadomo również, że dyfuzyjność molekularna

wielu związków chemicznych w fazie ciekłej na ogół silnie zależy od lepkości rozpuszczalnika [129]. Należy się więc spodziewać, że mała zmiana lepkości roztworów reagentów może zwiększyć lub zmniejszyć różnice między współczynnikami dyfuzji reagentów i w konsekwencji zmienić selektywność końcową reakcji złożonych prowadzonych w warunkach bardzo wolnego mieszania.

W przypadku pośrednim między stanem idealnego wymieszania a całkowitą segregacją, selektywność zależy od szeregu dodatkowych czynników. Zalicza się do nich m.in.: początkowy kształt (np. elipsoida, włókno, warstewka) i orientację w przestrzeni elementów płynu zawierającego reagent A oraz typ lokalnego przepływu (np. stagnacyjny, ścinający). Na przebieg reakcji równoległych wpływają również:

1) stosunki stechiometryczne reagentów

$$N_{B0}/N_{A0}, \quad N_{C0}/N_{B0}$$

2) stosunek objętości mieszanych roztworów

$$V_2/V_1$$

3) stosunki charakterystycznych skal czasowych procesu

$$t_D/t_F, \quad t_{R1}/t_F, \quad t_{R2}/t_F$$

4) stosunki współczynników dyfuzji reagentów w obu mieszanych roztworach

$$D_B/D_A, \quad D_C/D_A$$

5) stosunek lepkości mieszanych roztworów

$$\mu_2/\mu_1$$

Po to, aby zapewnić pełną kontrolę mikromieszania nad przebiegiem pierwszej reakcji testowej (4.9), należy przyjąć $k_1 \rightarrow \infty$, co prowadzi do $t_{R1}/t_F \rightarrow 0$. Taki zabieg powoduje jednak bardzo silne usztywnienie układu równań bilansowych (4.5), które uniemożliwia ich rozwiązanie numeryczne. W rzeczywistości połówkowy czas pierwszej reakcji testowej t_{R1} nie musi być bliski zeru, aby jego wpływ na selektywność końcową reakcji testowych był pomijalny. Na ogół wystarczy, by czas t_{R1} był co najmniej trzy rzędy wielkości mniejszy od pozostałych skal czasowych procesu, a w szczególności od połówkowego czasu drugiej reakcji testowej t_{R2} . Obliczenia selektywności reakcji równoległych, których wyniki przedstawiono w tej pracy, zostały przeprowadzone z zachowaniem tej reguły.

4.3.2. Selektywność reakcji równoległych w warunkach nieidealnego mieszania

Prezentację wyników modelowania mikromieszania z reakcją chemiczną rozpocznie analiza wpływu kształtów elementów płynu, zawierających reagent limitujący, na selektywność. Na rysunku 4.1 przedstawiono selektywności

obliczone dla mieszania roztworów reagentów o równych lepkościach w trzech różnych przypadkach:

- roztwór reagenta A tworzy płaską warstewkę o połówkowej grubości początkowej a_0 , otoczoną roztworem reagentów B i C , i deformowaną w płaskim przepływie stagnacyjnym, przy czym warstewka ustawiona jest równoległe do kierunku najszybszego rozciągania;
- roztwór reagenta A tworzy cylindryczne włókno o promieniu początkowym a_0 , otoczone roztworem reagentów B i C , i deformowane w płaskim przepływie stagnacyjnym, przy czym oś włókna ustawiona jest prostopadle do płaszczyzny przepływu;
- roztwór reagenta A tworzy sferyczną kroplę o promieniu początkowym a_0 , otoczoną roztworem reagentów B i C , i deformowaną w osiowo-symetrycznym przepływie stagnacyjnym.

Płaski przepływ stagnacyjny, w którym modelowano mikromieszanie w przypadkach (a) i (b), opisany jest równaniem (3.26a), a osiowo-symetryczny przepływ stagnacyjny, w którym modelowano mikromieszanie w przypadku (c), opisany jest równaniem (3.18), zaś charakterystyczne skale czasowe procesu mikromieszania zdefiniowano jako

$$t_F = \frac{1}{\dot{\gamma}}, \quad t_D = \frac{(2a_0)^2}{D_A}, \quad t_R = t_{R2} = \frac{1}{k_2 c_{A0}} \quad (4.18)$$

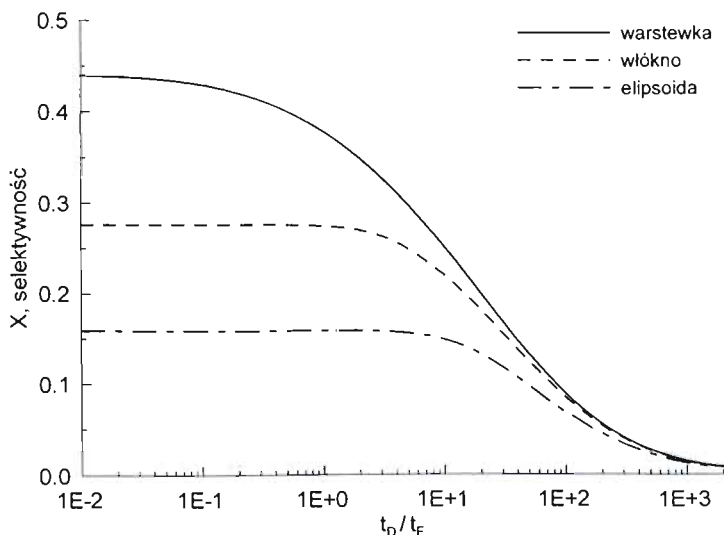
We wszystkich trzech analizowanych przypadkach obliczenia przeprowadzono dla: stałego stosunku czasu dyfuzji molekularnej i połówkowego czasu reakcji $t_D/t_R = 100$, stałego stosunku stężeń początkowych reagentów $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$ i równych współczynników dyfuzyjności molekularnej reagentów $D_A = D_B = D_C$. Zmieniano natomiast stosunek czasu dyfuzji i czasu deformacji t_D/t_F w bardzo szerokim zakresie od 0.01 do 2000.

Wyniki obliczeń zilustrowane na rys. 4.1 wskazują, że wzrost modułu t_D/t_F wywołuje spadek selektywności X . Wzrost stosunku t_D/t_F w warunkach stałości stosunku t_D/t_R może być zrealizowany w dwojaki sposób. Po pierwsze przez redukcję czasu deformacji t_F , czyli wzrost szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, przy utrzymaniu stałości czasu dyfuzji molekularnej t_D i połówkowego czasu reakcji t_R , po drugie przez proporcjonalny wzrost t_D i t_R względem t_F . W tym pierwszym przypadku selektywność maleje dlatego, że dyfuzja molekularna zostaje efektywnie przyspieszona przez deformację elementów, co zwiększa szansę na zajście reakcji głównej A z B . W tym drugim przypadku selektywność maleje dlatego, że spowolnienie przebiegu reakcji ubocznej A z C jest większe niż spowolnienie mikromieszania kontrolującego przebieg reakcji A z B . Innymi słowy, przy proporcjonalnym wzroście połówkowego czasu reakcji i czasu dyfuzji molekularnej efekt kinetyczny jest silniejszy od efektu dyfuzyjnego.

Konsekwencją wzrostu wartości modułu t_D/t_F , przy zachowaniu stałości modułu t_D/t_R , jest zmniejszenie wpływu początkowego kształtu elementu płynu

na selektywność. Wpływ ten zanika szybciej dla włókna niż dla kropli. Na przykład dla $t_D/t_F = 1000$ selektywność obliczona dla włókna jest 2% niższa od selektywności uzyskanej dla warstewki, a w przypadku kropli ta różnica jest dwukrotnie większa.

Analiza rysunku 4.1 wykazuje również, że największą czułość selektywności na zmiany wartości modułu t_D/t_F uzyskuje się wtedy, gdy mikromieszanie ma od samego początku charakter jednowymiarowy (przypadek (a)), a najmniejszą wtedy, gdy transport molekularny reagentów może zachodzić we wszystkich kierunkach (przypadek (c)). Z drugiej strony zanik wpływu modułu t_D/t_F na selektywność, osiąga się najtrudniej wtedy, gdy reagent limitujący znajduje się w rozciąganej warstewce ($t_D/t_F < 0.1$). W przypadkach (b) i (c) wpływ szybkości deformacji na mikromieszanie osiąga się już dla $t_D/t_F < 1$.

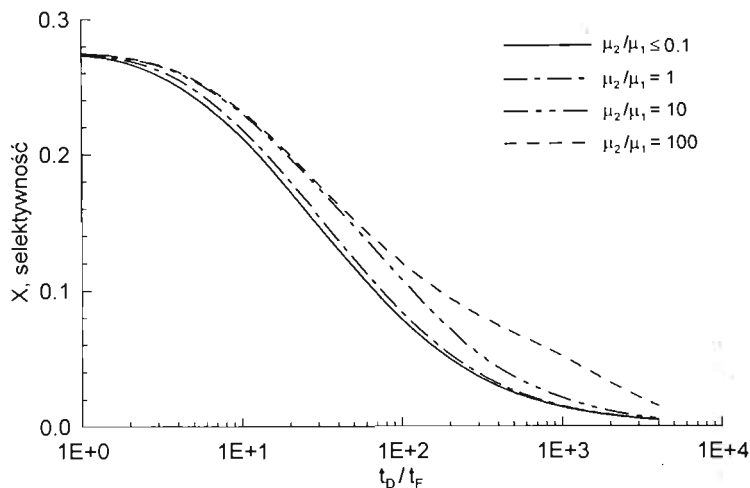


Rys. 4.1. Selektywność reakcji równoległych podczas mieszania roztworów reagentów o równej lepkości (A dodawany do mieszaniny B i C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$
 Fig. 4.1. Selectivity of parallel reactions during mixing of equally viscous reactant solutions (A added to premixed B and C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

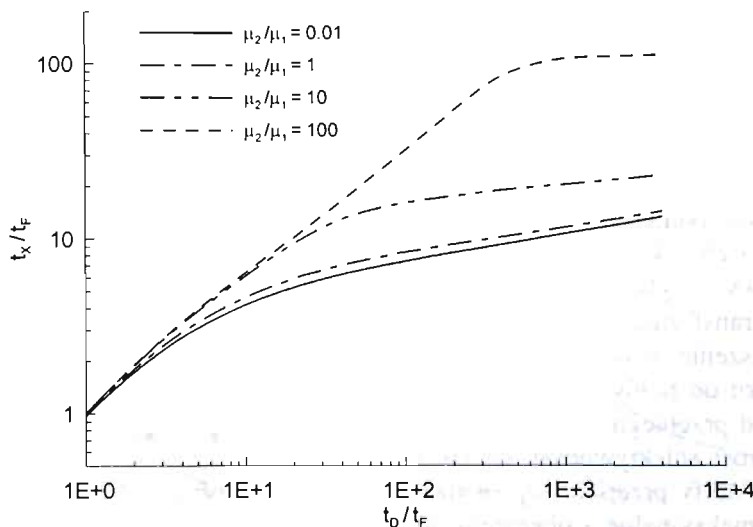
Zasięg obszarów, w których zanika wpływ stosunku czasu dyfuzji molekularnej do czasu deformacji na selektywność lub nie obserwuje się wpływu początkowego kształtu elementu płynu na selektywność może ulec zmianie wraz ze zmianą warunków prowadzenia procesu mieszania, np. wskutek zmiany stosunku lepkości mieszanych roztworów.

Wpływ stosunku lepkości μ_2/μ_1 na selektywność i czas przebiegu reakcji równoległych zilustrowano na rys. 4.2 i 4.3, gdzie przedstawiono wyniki obliczeń modelowych przeprowadzonych dla włókna deformowanego w płaskim

przepływie stagnacyjnym. Warto w tym miejscu zauważyć, że obliczenia wykonano dla $0.01 \leq \mu_2/\mu_1 \leq 100$, co świadczy o dużej elastyczności modelu i metod numerycznych, użytych w obliczeniach selektywności.



Rys. 4.2. Selektowność reakcji równoległych podczas mieszania roztworów reagentów o równej i różnej lepkości (A dodawany do mieszaniny B i C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$
 Fig. 4.2. Selectivity of parallel reactions during mixing of reactant solutions of equal and different viscosity (A added to premixed B and C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$



Rys. 4.3. Czas zajścia reakcji równoległych podczas mieszania roztworów reagentów (A dodawany do mieszaniny B i C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$
 Fig. 4.3. Reaction time of parallel reactions during mixing of reactant solutions (A added to premixed B and C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

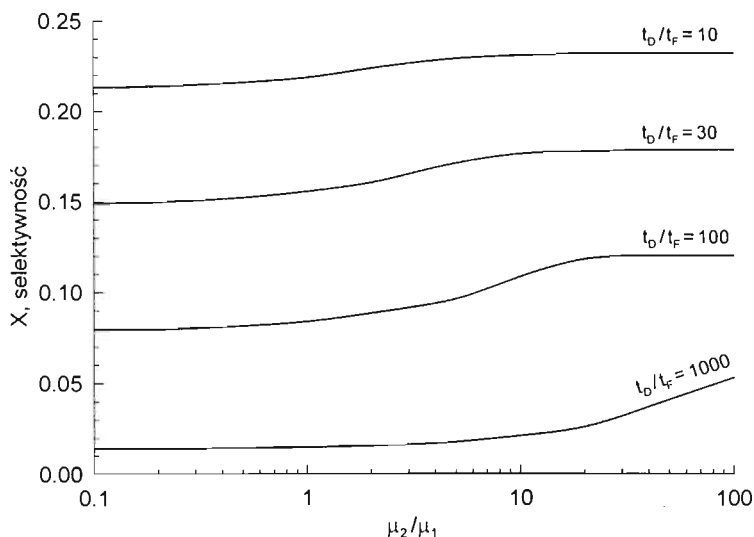
Zgodnie z przewidywaniami, zmniejszenie stosunku lepkości roztworu reagenta A (μ_2) do lepkości mieszaniny reagentów B i C (μ_1) prowadzi do spadku selektywności, czyli poprawy warunków mieszania (rys. 4.2). Efekt ten jest ograniczony, ale wyraźnie widoczny w zakresie małych i średnich wartości modułu t_D/t_F , kiedy to czas przebiegu reakcji równoległych (czas zaniku reagenta A) t_x zawiera się w przedziale od 1 do 10 charakterystycznych czasów deformacji włókna $t_F = 1/(2\alpha)$ (rys. 4.3). Właśnie wtedy obserwuje się gwałtowne przyspieszenie deformacji włókna o lepkości mniejszej niż otoczenie (rys. 2.8), prowadzące do ustalenia się szybkości przyrostu powierzchni kontaktu mieszanych płynów [121].

Zwiększenie lepkości deformowanego włókna płynu w stosunku do lepkości otaczającego je płynu prowadzi do wyraźnego wzrostu selektywności reakcji równoległych, czyli pogorszenia się warunków mikromieszania, przy czym największy procentowo wzrost selektywności obserwuje się w zakresie dużych wartości modułu t_D/t_F (rys. 4.2). Na przykład, dziesięciokrotny wzrost lepkości włókna ponad lepkość otoczenia powoduje 50% wzrost selektywności dla $t_D/t_F \approx 1000$. Z kolei stukrotny wzrost lepkości włókna ponad lepkość otoczenia wywołuje w tych samych warunkach aż dwuipółkrotny wzrost selektywności. Warto również zwrócić uwagę, że tak jak to miało miejsce dla mniejszych stosunków lepkości, największy wpływ różnicy lepkości na selektywność obserwuje się wtedy, gdy czas zajścia reakcji równoległych (rys. 4.3) jest zbliżony do czasu, w którym następuje przyspieszenie procesu deformacji włókna (rys. 2.8). Oznacza to, że model poprawnie koreluje historię deformacji elementów płynu z przebiegiem reakcji chemicznych.

Dokładniej problem wpływu stosunku lepkości włókna do lepkości otoczenia na selektywność przedstawiono na rys. 4.4. Wyniki obliczeń zilustrowane na tym rysunku, dowodzą, że w miarę wzrostu wartości modułu t_D/t_F obszar, w którym obserwuje się silny wpływ stosunku lepkości na przebieg reakcji równoległych, przesuną się w kierunku większych wartości μ_2/μ_1 . Jest to zrozumiałe, ponieważ w miarę wzrostu wartość modułu t_D/t_F zmienia się stopniowo charakter procesu mikromieszania z wielowymiarowego na jednowymiarowy i tylko znaczny wzrost stosunku lepkości mieszanych płynów może tę transformację opóźnić.

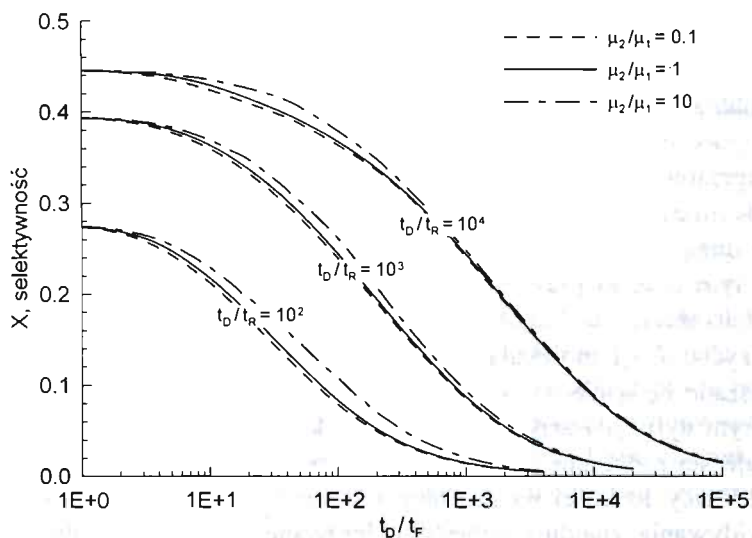
Zwiększenie stosunku charakterystycznej skali czasowej procesu dyfuzji w stosunku do połówkowego czasu reakcji t_D/t_R zwiększa kontrolę mikromieszania nad przebiegiem drugiej wolniejszej reakcji ($t_R = t_{R2}$). Powoduje to nie tylko wzrost selektywności końcowej układu reakcji równoległych, ale i poszerzenie strefy przejściowej między obszarem, w którym selektywność osiąga wartości maksymalne a obszarem, w którym reakcje testowe będą w reżimie kinetycznym, co dobrze ilustruje rys. 4.5. Nie jest to jednak połączone z istotnym rozszerzeniem się zakresu wpływu różnicy lepkości na selektywność, bo w tej kwestii decydującą rolę odgrywa stosunek charakterystycznych skal czasowych dyfuzji molekularnej i deformacji t_D/t_F . Analiza danych przesta-

wionych na rys. 4.5 wskazuje, że dla $0.1 \leq \mu_2/\mu_1 \leq 10$, wpływ różnicy lepkości na selektywność ogranicza się praktycznie do zakresu $1 \leq t_D/t_F \leq 10^4$.



Rys. 4.4. Wpływ stosunku lepkości roztworów reagentów na selektywność reakcji równoległych (A dodawany do mieszaniny B i C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

Fig. 4.4. Effect of viscosity ratio of reactant solutions on selectivity of parallel reactions (A added to premixed B and C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$



Rys. 4.5. Wpływ modułu t_D/t_R i stosunku lepkości roztworów reagentów na selektywność reakcji równoległych (A dodawany do mieszaniny B i C); $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

Fig. 4.5. Effect of modulus t_D/t_R and viscosity ratio of reactant solutions on selectivity of parallel reactions (A added to premixed B and C); $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

Mieszając reagenty można uzyskać różne selektywności, nie zmieniając: liczb moli reagentów, charakterystycznych skal czasowych dyfuzji molekularnej i deformacji, czy stosunku lepkości mieszanych cieczy. Wystarczy tak zmienić iloraz stężeń początkowych reagentów i stosunek objętości mieszanych roztworów, aby utrzymać stężenie średnie reagentów na stałym poziomie

$$\bar{c}_{A0} = \frac{V_2 c_{A0}}{V_1 + V_2} = \text{const} \quad (4.19)$$

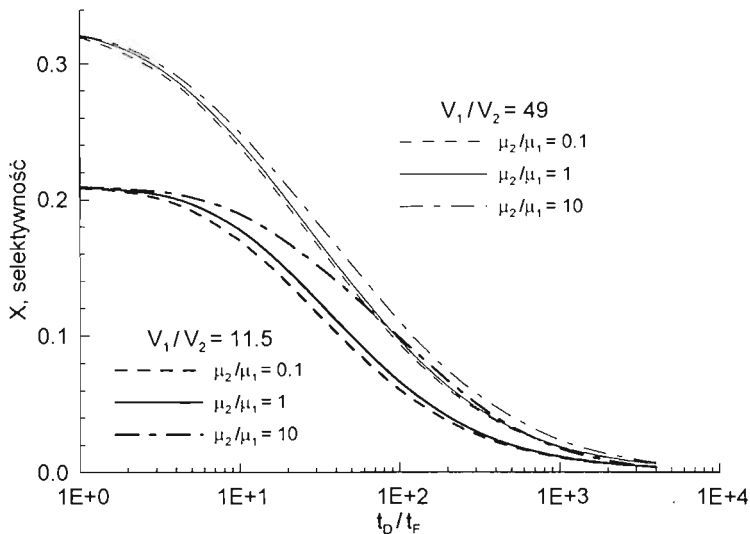
Wykorzystując stężenie średnie reagenta limitującego przebieg reakcji można również zdefiniować charakterystyczną skalę czasową wolniejszej reakcji testowej, która w przypadku mieszanki równomolowej będzie dana zależnością

$$\bar{t}_R = \bar{t}_{R2} = \frac{1}{k_2 \bar{c}_{A0}} \quad (4.20)$$

Wpływ zmiany stosunku objętości roztworów reagentów na selektywność końcową reakcji równoległych został wyznaczony przez Bałdygę i in. [9] w przypadku mieszania w przepływie laminarnym cieczy o równych lepkościach. Zgodnie z tą pracą, zmniejszenie objętości roztworu zawierającego reagent A limitujący przebieg reakcji równoległych, przy jednoczesnym zachowaniu początkowych stężeń średnich wszystkich reagentów, prowadzi do pogorszenia się warunków mieszania i wzrostu selektywności reakcji równoległych. Potwierdzają to zarówno wyniki obliczeń przeprowadzonych za pomocą modelu całkowego, jak i wyniki doświadczalne [9].

Taki charakter zależności między stosunkiem objętości V_2/V_1 a selektywnością X potwierdza intuicyjne przekonanie, że łatwiej jest mieszać te same ilości reagentów, jeżeli miesza się roztwory o porównywalnej objętości, niż wtedy gdy miesza się niewielką objętość stężonego roztworu jednego z reagentów z dużą objętością rozcieńczonego roztworu pozostałych reagentów. Po prostu w tym drugim przypadku potrzebne jest więcej czasu na wytworzenie odpowiednio dużej powierzchni kontaktu mieszanych cieczy, aby efektywnie przyspieszyć dyfuzję molekularną reagentów w kierunku strefy reakcji. Jeżeli więc mieszane będą cieczy o różnej lepkości, to odsunięcie w czasie momentu, w którym dyfuzja zaczyna zachodzić efektywnie, spowoduje, że mikromieszanie staje się procesem jednowymiarowym, a to oznacza nieuchronny zanik wpływu różnicy lepkości na przebieg mikromieszania i reakcji chemicznych. Te przewidywania znajdują pełne potwierdzenie w wynikach obliczeń selektywności reakcji równoległych, przeprowadzonych przy użyciu wielowymiarowego modelu mikromieszania (przypadek (b)). Porównanie ze sobą wartości selektywności uzyskanych dla trzech różnych stosunków objętości V_1/V_2 , tj.: 11,5, 24 i 49, przedstawionych na rys. 4.2 i 4.6, dowodzi, że wzrost stosunku

objętości pogarsza warunki mieszania i wyraźnie redukuje wpływ różnicy lepkości mieszanych roztworów na selektywność.



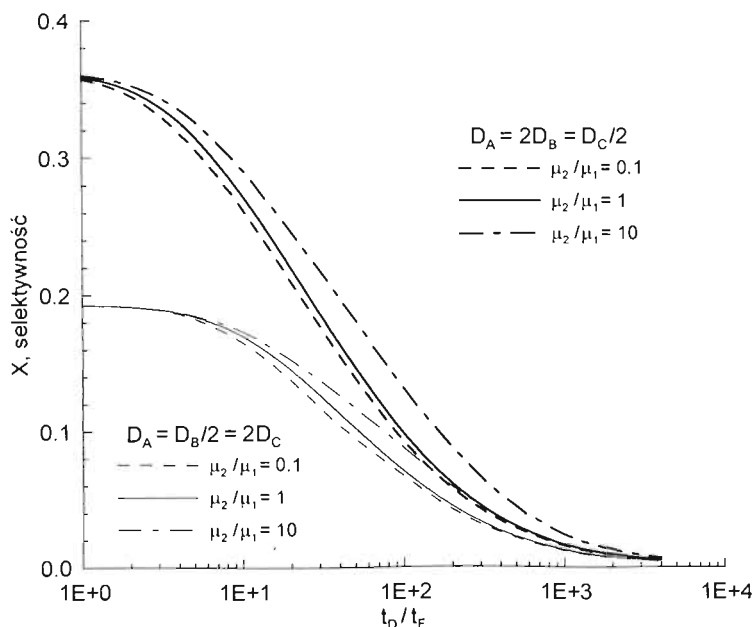
Rys. 4.6. Wpływ stosunku objętości roztworów reagentów na selektywność reakcji równoległych (A dodawany do mieszaniny B i C); $t_D/\bar{t}_R = 4$, $c_{A0}/(V_1/V_2) = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

Fig. 4.6. Effect of volume ratio of reactant solutions on selectivity of parallel reactions (A added to premixed B and C); $t_D/\bar{t}_R = 4$, $c_{A0}/(V_1/V_2) = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

Kolejnym czynnikiem, który może zmienić przebieg reakcji chemicznych zachodzących między niewymieszanymi reagentami oraz zintensyfikować lub osłabić wpływ różnicy lepkości na selektywność końcową, jest zróżnicowanie współczynników dyfuzji molekularnej reagentów. Każde zwiększenie lub zmniejszenie współczynnika dyfuzji molekularnej jednego z reagentów zmienia szybkość transportu tego reagenta w kierunku strefy reakcji, co powinno znaleźć swoje odzwierciedlenie w zmianie selektywności końcowej. O wadze tego czynnika, często niedocenianego przy modelowaniu mikromieszania w przepływie laminarnym i interpretacji danych doświadczalnych, świadczą wyniki obliczeń selektywności reakcji równoległych opublikowane przez Rożenia i in. [77]. Warto w tym miejscu wspomnieć, że obliczenia te przeprowadzono przy założeniu, że mikromieszanie jest procesem jednowymiarowym. Tym bardziej należy się spodziewać wpływu różnic współczynników dyfuzji molekularnej reagentów na selektywność, modelując mikromieszanie w dwóch lub trzech wymiarach przestrzennych.

Istotnie wartości selektywności reakcji równoległych, wyznaczone za pomocą wielowymiarowego modelu mikromieszania (przypadek (b)), potwierdziły wpływ różnic dyfuzyjności molekularnej reagentów na przebieg reakcji chemicznych. Na przykład zwiększenie wartości współczynnika dyfuzji mole-

kularnej reagenta B , który nie może współistnieć z substratem limitującym A , znacznie zwiększa szanse zajścia pierwszej reakcji testowej (4.9) i wywołuje znaczący spadek selektywności (rys. 4.7). Z kolei wzrost dyfuzyjności reagenta C , którego reakcja z substratem limitującym A jest tylko częściowo kontrolowana przez mieszanie, zwiększa szanse zajścia drugiej reakcji testowej (4.10) i automatycznie powoduje wzrost selektywności (rys. 4.7).



Rys. 4.7. Wpływ stosunku współczynników dyfuzji molekularnej reagentów na selektywność (A dodawany do mieszaniny B i C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$

Fig. 4.7. Effect of ratio of coefficients of molecular diffusion of reactants on selectivity (A added to premixed B and C); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$

Zróznicowanie dyfuzyjności molekularnej reagentów wpływa na zasięg obszaru, w którym selektywność nie zależy od wartości stosunku t_D/t_F , co wynika z porównania ze sobą wyników obliczeń selektywności przedstawionych na rys. 4.2 i 4.7. W mniejszym stopniu jest widoczny wpływ zróżnicowania współczynników dyfuzji molekularnej na zasięg obszaru, w którym reakcje równoległe bieżą w reżimie zbliżonym do reżimu kinetycznego. Przesunięcia granic obu obszarów oraz zmiany maksymalnej selektywności określają czułość układu reakcyjnego na różnicę lepkości mieszanych płynów.

Wielowymiarowy model mikromieszania umożliwia nie tylko uwzględnienie różnic współczynników dyfuzji molekularnej występującymi między różnych reagentów, ale także zróżnicowania dyfuzyjności molekularnej dowolnego reagenta w obu mieszanych roztworach. Fakt ten ma kluczowe znaczenie

podczas modelowania mikromieszania cieczy różniących się lepkością, ze względu na wpływ lepkości roztworu na wartości współczynników dyfuzji molekularnej jego składników. Możliwości modelu w tym zakresie zostaną przedstawione w następnym rozdziale pracy, na konkretnym przykładzie układu reakcji równoległych, stosowanego w badaniach eksperymentalnych mikromieszania.

Jeżeli roztwory reagentów są mieszane w sposób ciągły lub okresowy, to w pierwszym przybliżeniu można założyć, że po wstępnym etapie mieszania, w którym następuje redukcja lokalnych skal segregacji w układzie, a mikromieszanie zaczyna biec efektywnie, skład otoczenia wszystkich elementów płynu zawierających reagent limitujący przebieg reakcji jest podobny. Jeżeli jednak roztwór zawierający reagent limitujący jest dozowany powoli do reaktora, to wtedy skład otoczenia kolejnych elementów płynu wprowadzanych do układu będzie ulegał stopniowej zmianie w miarę przebiegu dozowania. Dozowanie półokresowe jest często stosowane w doświadczalnych badaniach mikromieszania, bo pozwala ograniczyć wpływ mezo- i makromieszania na przebieg reakcji testowych [6, 16, 80]. Zdarza się również, że „dozowanie półokresowe” może wystąpić w układzie w wyniku destabilizacji przepływu mieszanych płynów, wywołanej np. różnicami lepkości tych płynów. Jeżeli destabilizacja przepływu wywoła wtórną segregację mieszanych roztworów reagentów, to mieszanie ulega spowolnieniu [15]. Dalsze mieszanie może zachodzić wtedy dzięki dyfuzji molekularnej lub erozji. Proces erozji, opisany w rozdz. 2.2.4, przypomina wolne dozowanie półokresowe roztworu, który tej erozji podlega [40].

Dozowanie półokresowe modeluje się w ten sposób, że dzieli się objętość roztworu wprowadzanego do reaktora na kilkanaście lub kilkadziesiąt mniejszych porcji o równej objętości [9, 125]. Porcje te wprowadza się kolejno do reaktora i oblicza selektywność końcową, a następnie wyznacza się nowy skład zawartości reaktora, przyjmując, że po zakończeniu reakcji cała zawartość reaktora ulega idealnemu wymieszaniu. Oczywiście takie postępowanie ma sens tylko wtedy, gdy cały proces dozowania odbywa się w czasie bardzo długim, w porównaniu do średniego czasu cyrkulacji elementów cieczy w reaktorze.

W przypadku reakcji równoległych (4.9)–(4.10), prowadzonych w reaktorze o działaniu półokresowym, skład otoczenia kolejnych porcji roztworu reagenta *A*, dozowanych do reaktora zawierającego roztwór reagentów *B* i *C*, wyznacza się z następujących równań bilansowych

$$\langle c_B \rangle_m = \frac{1}{V_{1,m}} \left[V_{1,m-1} \langle c_B \rangle_{m-1} - \frac{1}{M} V_2 (1 - X_m) c_{A0} \right], \quad m = 1, \dots, M \quad (4.21a)$$

$$\langle c_C \rangle_m = \frac{1}{V_{1,m}} \left[V_{1,m-1} \langle c_C \rangle_{m-1} - \frac{1}{M} V_2 X_m c_{A0} \right], \quad m = 1, \dots, M \quad (4.21b)$$

gdzie $V_{1,m}$ to objętość mieszaniny reakcyjnej po dodaniu m -tej porcji V_2 , a X_m to selektywność z jaką reagent limitujący, zawarty w tej porcji roztworu, reaguje z reagentami B i C .

Selektywność końcowa, którą uzyskuje się po dodaniu i przereagowaniu ostatniej M -tej porcji roztworu A , jest równa odpowiednio

$$X = \frac{V_1 c_{C0} - (V_1 + V_2) <c_C>_M}{V_2 c_{A0}} \quad (4.22)$$

Liczbę porcji M , na którą dzieli się objętość roztworu dodawanego do reaktora, dobiera się tak, aby dalsze zwiększanie tej liczby nie wpływało znacząco na selektywność końcową. W tabeli 4.1 przedstawiono wyniki obliczeń selektywności reakcji równoległych (4.9)–(4.10), przeprowadzonych dla M zawartego w przedziale od 1 do 100. Wyniki te pokazują, że w miarę wzrostu liczby podziałów M , zmniejsza się wpływ tej liczby na selektywność. Przyjmując za punkt odniesienia selektywność wyznaczoną dla $M = 100$, można wykazać, że różni się ona o 1% od selektywności obliczonej dla $M = 20$ i około 2.5% od selektywności obliczonej dla $M = 10$, bez względu na stosunek lepkości mieszanych roztworów.

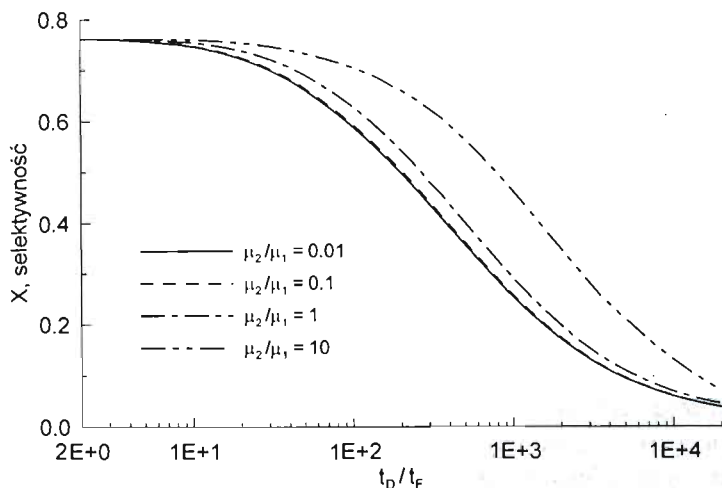
Tabela 4.1. Wpływ podziału objętości roztworu dodawanego do reaktora na selektywność reakcji równoległych (przypadek b); $t_D/t_F = 30$, $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

μ_2/μ_1	$M = 1$	$M = 2$	$M = 5$	$M = 10$	$M = 20$	$M = 50$	$M = 100$
0.1	0.1492	0.1690	0.1830	0.1881	0.1906	0.1922	0.1927
1	0.1555	0.1745	0.1880	0.1928	0.1953	0.1968	0.1973
10	0.1756	0.1932	0.2054	0.2096	0.2118	0.2131	0.2135

Przedstawione do tej pory wyniki obliczeń selektywności reakcji równoległych (4.9)–(4.10) odnoszą się do sytuacji, w której roztwór reagenta A mieszanym jest rozcieńczonym roztworem reagentów B i C . Wielowymiarowy model mikromieszania można także zastosować do obliczeń selektywności wtedy, gdy wstępnie wymieszane reagenty A i C dozowane są do roztworu reagenta B . Na rysunku 4.8 przedstawiono wyniki obliczeń selektywności reakcji równoległych, uzyskanych wtedy, gdy stężony roztwór reagentów A i C tworzy cylindryczne włókno o promieniu początkowym a_0 , otoczone rozcieńczonym roztworem reagenta B , i deformowane w płaskim przepływie stagnacyjnym (oś włókna jest prostopadła do kierunku przepływu).

Porównanie wyników obliczeń selektywności, zaprezentowanych na rys. 4.2 i 4.8, dowodzi, że w tym drugim przypadku wpływ warunków mieszania, a zwłaszcza stosunku lepkości mieszanych roztworów reagentów, na

przebieg reakcji równoległych jest silniejszy. Wynika to z tego, że ten drugi sposób mieszania reagentów jest znacznie czulszy na warunki mieszania panujące w początkowym etapie procesu, czyli wtedy gdy różnica lepkości mieszanych płynów najsilniej oddziałuje na przebieg deformacji elementów płynu. O ile w przypadku dozowania reagenta A do roztworu reagentów B i C wpływ stosunku lepkości zanika już dla $\mu_2/\mu_1 < 0.1$, o tyle w przypadku dozowania zmieszanych reagentów A i C do roztworu B selektywności uzyskane dla $\mu_2/\mu_1 = 0.1$ i 0.01 nadal się różnią. Co więcej, analiza rys. 4.8 wskazuje, że po przekroczeniu przez stosunek lepkości wartości 1 wpływ stosunku μ_2/μ_1 na selektywność końcową staje się bardzo silny. Dlatego zastosowanie tego drugiego protokołu mieszania w badaniach doświadczalnych mikromieszania może mieć duże znaczenie dla dalszego rozwoju metod modelowania mikromieszania płynów różniących się lepkością.



Rys. 4.8. Selektywność reakcji równoległych podczas mieszania roztworów reagentów o równej i różnej lepkości (mieszanina A i C dodawana do B); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

Fig. 4.8. Selectivity of parallel reactions during mixing of reactant solutions of equal and different viscosity (premixed A and C added to B); $t_D/t_R = 100$, $c_{A0}/24 = c_{B0} = c_{C0}$, $D_A = D_B = D_C$

Podsumowując, zaprezentowane w tej części pracy wyniki modelowania procesu mikromieszania z reakcją chemiczną płynów o równych i różnych lepkościach, można stwierdzić, że wielowymiarowy model mikromieszania pozwala uwzględnić wpływ podstawowych parametrów procesowych na przebieg reakcji chemicznych. W odróżnieniu od klasycznych modeli jednowymiarowych model wielowymiarowy daje szerokie możliwości przewidywania wpływu różnicy lepkości mieszanych płynów oraz początkowego kształtu deformowanych elementów płynu na przebieg mikromieszania z reakcją chemiczną. Co więcej, dzięki temu, że integralną częścią nowego modelu jest

zestaw równań pozwalających określić zaburzenie lokalnego pola prędkości płynu wywołane różnicą lepkości deformowanego elementu płynu i jego otoczenia, model ten może zostać użyty nawet wtedy gdy pole prędkości w mieszalniku wyznaczono, zaniehbując wpływ różnicy lepkości mieszanych płynów. Własność ta bardzo ułatwia „kalibrację” modelu, czyli określenie średniej szybkości deformacji wewnątrz strefy reakcji wtedy, gdy dysponuje się wyłącznie pomiarami czasu reakcji lub selektywności wykonanymi podczas mieszania roztworów reagentów o równej lepkości.

5. BADANIA MIKROMIESZANIA W UKŁADACH ZŁOŻONYCH

5.1. WSTĘP

Poczynając od mieszania barwnika z ciekłym polimerem, aż do osiągnięcia jednolitego optycznie produktu, poprzez takie mieszanie inicjatora z monomerami, aby powstał kopolimer o ściśle określonym składzie, skończywszy na precypitacji, w trakcie, której należy uzyskać kryształy o określonej wielkości i kształcie, mikromieszanie może mieć decydujący wpływ na własności produktu końcowego. Z drugiej strony procesy kontrolowane przez mieszanie na poziomie molekularnym znacznie lepiej nadają się do badań eksperymentalnych mikromieszania niż typowe metody fizyczne, tj.: metoda optyczna, konduktometryczna czy termiczna. Stosowanie metod fizycznych jest bowiem ograniczone przez to, że rozmiary objętości kontrolnej charakterystyczne dla nich są na ogół większe od skali obszarów, w których efektywnie bieżą procesy mikromieszania. W odróżnieniu od metod fizycznych tzw. metody reaktywnego znacznika bazują na wykorzystaniu pojedynczych reakcji chemicznych lub układów kilku reakcji chemicznych do badania mikromieszania.

Reakcje testowe prowadzi się na ogół między niewymieszanymi w chwili początkowej reagentami, co sprawia, że przebieg reakcji zależy od szybkości mieszania reagentów. W przypadku reakcji pojedynczej określa się wpływ mikromieszania na czas, po którym osiągnany jest zadany stopień konwersji, lub na zasięg strefy reakcji w układzie. Stosując reakcje złożone, wyznacza się selektywność przemiany substratu limitującego przebieg reakcji. Im bardziej warunki odbiegają od stanu idealnego wymieszania, tym bardziej selektywność różni się od tej osiągananej w reżimie kinetycznym. Dostrzegając znacznie tej metody w badaniach mikromieszania, Bourne i Toor przedstawili pierwsze obszerne zestawienie podstawowych typów reakcji złożonych czułych na warunki mikromieszania już w 1977 roku [130].

W pracach poświęconych metodom reaktywnego znacznika, wymienia się wiele warunków, które winny być spełnione, aby dana metoda mogła być efektywnie wykorzystana w badaniach eksperymentalnych [6, 130–133]. Te warunki można opisać w kilku punktach:

- a) szybkość reakcji testowych w reżimie kinetycznym winna być większa lub, co najmniej, porównywalna do szybkości mikromieszania, tzn. połówkowy czas reakcji testowych nie powinien być dłuższy od charakterystycznej skali czasowej mikromieszania,
- b) reakcje testowe powinny być nieodwracalne i mieć kinetykę nieliniową,
- c) w wyniku przebiegu reakcji testowych nie może powstawać zbyt wiele produktów, bo utrudnia to przeprowadzenie dokładnej analizy ilościowej składu mieszaniny,
- d) zarówno produkty, jak i niezużyte substraty powinny być wystarczająco stabilne, aby skład mieszaniny nie ulegał zmianie po zakończeniu reakcji,
- e) używane w badaniach reagenty i inne substancje pomocnicze, np. środki regulujące lepkość roztworów reagentów, powinny być nietoksyczne i niepalne, bo komplikuje to i tak już złożone procedury przygotowania i analizy roztworów reagentów oraz ich wprowadzania w ściśle określonych ilościach do reaktora.

Jeżeli wyniki badań doświadczalnych mikromieszania mają być wykorzystane do weryfikacji modeli mikromieszania oraz wyznaczania np. średniej szybkości tworzenia nowej powierzchni kontaktu mieszanych materiałów w strefie reakcji, to konieczna jest dodatkowo znajomość:

- równań kinetycznych reakcji i stałych szybkości reakcji testowych,
- współczynników dyfuzji molekularnej reagentów,
- lepkości i ewentualnie gęstości mieszanych roztworów reagentów,
- wpływu składu i temperatury roztworu reagentów na wymienione własności.

Dopiero dysponując pełną charakterystyką reagentów i reakcji testowych można przystąpić do przeprowadzenia rzetelnych testów modeli mikromieszania.

Podstawowym celem tej części pracy będzie weryfikacja przestrzennego modelu mikromieszania, zaprezentowanego w poprzednim rozdziale. Weryfikacja ta zostanie przeprowadzona w dwóch złożonych układach badawczych: wytłaczarce z dwoma śrubami obracającymi się współbieżnie, pracującej jako reaktor o działaniu ciągłym, oraz w mieszalniku zbiornikowym, zaopatrzonym w mieszadło ślimakowe i dyfuzor, pracującym jako reaktor o działaniu półokresowym. Porównanie wyników doświadczalnych i wyników obliczeń z modelu posłuży również do określenia korelacji na średnią szybkości deformacji elementów płynu w strefie reakcji w obu badanych układach. Dodatkowo zostaną przedstawione wyniki badań tych aspektów makromieszania w reaktorze zbiornikowym, które bezpośrednio wpływają na przebieg procesów mikromieszania w tym układzie.

5.2. METODY REAKTYWNEGO ZNACZNIKA

Do tej pory zidentyfikowano wiele pojedynczych i złożonych reakcji chemicznych czułych na przebieg mikromieszania. Większość z tych reakcji opisano w kilku publikacjach przeglądowych, poświęconych metodom reaktywnego znacznika, m.in. w pracy Ryse'a [131], Fourniere'a i in. [132], Bałdygi i Bourne'a [6] oraz Bourne'a [133]. Jednak w badaniach mikromieszania w przepływie laminarnym praktyczne zastosowanie znalazło tylko kilka metod reaktywnego znacznika:

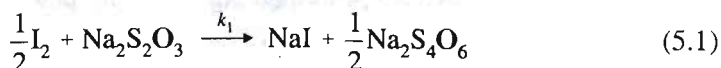
- 1) reakcja bromo- lub chlorohydryny etylenu z zasadą sodową (Mitsuishi i in. [32]),
- 2) reakcja jodu z tiosiarczanem lub wodorofosforanem sodu (Saito i in. [134]),
- 3) szeregowo-równoległe reakcje imidyzacji (Frey i Denson [135]),
- 4) reakcja polimeryzacji wolnorodnikowej styrenu do polistyrenu (Meyer i Renken [136]),
- 5) równoległe reakcje neutralizacji kwasu i hydrolizy estru zasadą sodową (Yu [137]),
- 6) równoległe reakcje neutralizacji anionu kwasu borowego i utleniania jonów jodkowych jonami jodanowymi, zachodzące w obecności kwasu siarkowego (Fournier i in. [132]).

Część z wymienionych metod reaktywnego znacznika opracowano od początku z myślą o badaniach mikromieszania cieczy o bardzo dużej lepkości (metody 3 i 4). Pozostałe reakcje testowe biegną w roztworach wodnych i są stosowane również w badaniach mikromieszania w przepływie burzliwym. W przypadku zastosowania tych reakcji do badań mikromieszania w przepływie laminarnym lepkość roztworów reagentów zwiększa się za pomocą takich substancji, jak: karboksymetylo- lub hydroksyetyloceluloza, gliceryna, syrop skrobiowy, glukozowy lub kukurydziany, czy wreszcie glikol polietylenopoli-propylenowy.

Przegląd literatury wskazuje, że w badaniach eksperymentalnych mikromieszania w warunkach przepływu laminarnego wykorzystywane są głównie dwie metody reaktywnego znacznika: piąta [9, 40, 77, 120, 127, 138] i szósta [80, 82, 126, 128]. Metody te bazują na innych układach dwóch równoległych i konkurencyjnych reakcji chemicznych oraz substancjach zwiększających lepkość. W tej pracy, podobnie jak w poprzednich opracowaniach jej autora, zastosowano w badaniach mikromieszania metodę drugą i piątą

5.2.1. Prosta reakcja odbarwienia

Do wizualizacji procesów mieszania w warunkach przepływu laminarnego wykorzystano reakcję redukcji jodu tiosiarczanem sodu



Reakcja ta ma kinetykę drugorzędową i biegnie w roztworze wodnym, przy czym roztwór jodu ma bardzo intensywnie ciemnobrązowe zabarwienie, które w miarę wyczerpywania się jodu w reakcji z tiosiarczanem, zanika aż do całkowitego odbarwienia. Zgodnie z pracą Saito i in. [134] stała szybkości tej reakcji k_1 wynosi $5.8 \cdot 10^5 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{mol})$ w 291 K. Z kolei Wilson [139] podaje $k_1 = 3 \cdot 10^4 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{mol})$ w 298 K, zastrzegając jednak, że jest to dolny limit wartości stałej szybkości reakcji. Zakładając nawet, że bliższa prawdy jest ta mniejsza wartość stałej k_1 , to i tak jest to reakcja bardzo szybka. Jeżeli początkowe stężenie reagentów jest równe 10 mol/m^3 , to połowkowy czas reakcji (5.1) wynosi $3.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Uzyskanie w przepływie laminarnym wymieszania na poziomie molekularnym w takim czasie jest praktycznie niemożliwe, co oznacza, że reakcja jodu z tiosiarczanem sodu jest w tych warunkach całkowicie kontrolowana przez mieszanie.

Lepkości roztworów wodnych reagentów testowych regulowano nisko skutkującym syropem skrobiowym N-1 (PN-82/A-74760), który miesza się z wodą w każdej proporcji, a powstałe roztwory są cieczami newtonowskimi. Syrop nie wpływa na przebieg reakcji odbarwienia (5.1), ale zwiększa gęstość roztworu. Pomiar lepkości układów woda-syrop przeprowadzono przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego Rheotest RN 4.1, a pomiary gęstości przeprowadzono za pomocą piknometrów skalibrowanych na wodę destylowaną. Zarówno lepkość, jak i gęstość roztworów zmierzono na potrzeby niniejszej pracy w 298 K. Na podstawie wyników tych pomiarów przygotowano korelacje na gęstość i lepkość roztworów wodnych syropu, obowiązujące w przedziale $0 \leq c_s \leq 0.9$

$$\rho = 997.2 + 307.7c_s + 128.2c_s^2 \quad (5.2)$$

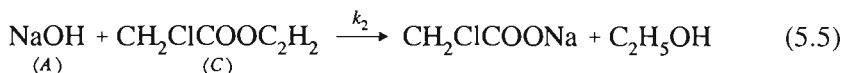
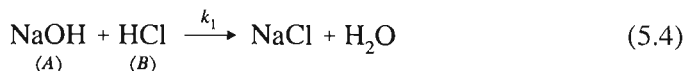
$$\log \mu = -3.0472 + 0.8824c_s + 4.5454c_s^2 - 8.2087c_s^3 + 7.8803c_s^4 \quad (5.3)$$

Po to, aby uniknąć separacji grawitacyjnej podczas mieszania, gęstość mieszanych roztworów jodu i tiosiarczanu sodu regulowano za pomocą jodku potasu. Związek ten użyty w dużym stężeniu powoduje mierzalny wzrost lepkości roztworu, co należy brać pod uwagę.

Pomiary współczynników dyfuzji molekularnej jodu i tiosiarczanu sodu, przeprowadzone przez Saito i in. [134] w wodnych roztworach syropu kukurydzianego, wykazały, że dyfuzyjność jodu jest o rząd wielkości mniejsza od dyfuzyjności tiosiarczanu sodu. Na przykład w roztworze o lepkości $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ wynosi ona dla jodu $1.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, a dla tiosiarczanu sodu $1.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Wzrost lepkości roztworu do $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ powoduje spadek dyfuzyjności obu reagentów o około 33%. Niestety, nie ma w literaturze danych dotyczących współczynników dyfuzji reagentów testowych w układach woda-syrop skrobiowy.

5.2.2. Reakcje równoległe i konkurencyjne

Badania eksperymentalne mikromieszania w przepływie laminarnym przeprowadzono przy użyciu układu dwóch reakcji równoległych i konkurencyjnych



Obie te reakcje są nieodwracalne i będą zgodnie z kinetyką drugorzędową w roztworach wodnych. Stała szybkości reakcji neutralizacji k_1 wynosi wg Crooksa [140] $10^8 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ w 298 K. W tej samej temperaturze stała szybkości hydrolizy alkalicznej chlorooctanu etylu k_2 jest wg Kirby'ego [141] równa $0.033 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$. Jeżeli stężenie początkowe reagentów wynosi 10 mol/m^3 , to połówkowe czasy obu reakcji są równe odpowiednio: 10^{-9} s dla neutralizacji i 3 s dla hydrolizy. Oznacza to, że reakcja kwasu z zasadą jest reakcją natychmiastową, a więc całkowicie kontrolowaną przez mieszanie. Natomiast reakcja estru z zasadą przebiega z szybkością porównywalną do szybkości mieszania na skalę molekularną w przepływie laminarnym, czyli jest częściowo kontrolowana przez mikromieszanie.

Lepkości wodnych roztworów reagentów testowych można regulować za pomocą glikolu polietylenowopolipropylenowego (Breox 75 W 18000), który miesza się w każdym stosunku zarówno z wodą, jak i z innymi rozpuszczalnikami organicznymi. Roztwory wodne tego polimeru są cieczami newtonowskimi niewykazującymi efektów lepkosprężystych [142]. Przeprowadzone, przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego Rheotest RN 4.1, dokładne pomiary reologiczne wykazały występowanie minimalnych efektów rozrzedzenia ścinaniem dla roztworów zawierających od kilku do kilkunastu procent masowych polimeru. Wykładnik w modelu potęgowym Ostwalda-de Waele, zastosowany do opisu własności reologicznych tych roztworów, zawiera się w przedziale od 0.93 do 0.98.

Gęstość roztworów reagentów testowych można regulować za pomocą chlorku potasu. Sól ta stosowana w ilościach wystarczających do skorygowania gęstości roztworów reagentów testowych, po to aby uniknąć segregacji grawitacyjnej w mieszalniku, nieznacznie zwiększa lepkość roztworu.

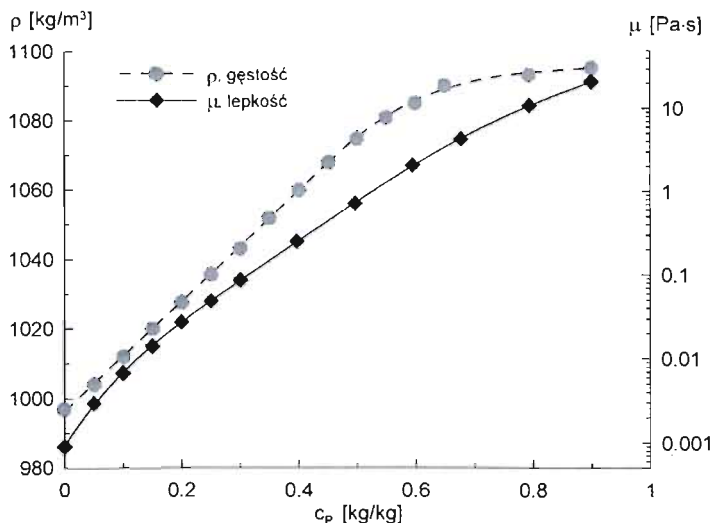
Na rysunku 5.1 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości i lepkości roztworów wodnych polimeru w przeprowadzonych w temperaturze 298 K [40]. Na podstawie tych pomiarów sformułowano korelacje do obliczania gęstości roztworu (linia kreskowa na rys. 5.1)

$$\rho = 996.3 + 158.9c_p, \quad 0 \leq c_p \leq 0.45 \quad (5.6a)$$

$$\rho = 888.5 + 687.2c_p - 776.1c_p^2 + 297.0c_p^3, \quad 0.45 \leq c_p \leq 0.9 \quad (5.6b)$$

i lepkości roztworu w przedziale $0 \leq c_p \leq 0.9$ (linia ciągła na rys. 5.1)

$$\log \mu = -3.0393 + 11.0149c_p - 27.0860c_p^2 + 56.7926c_p^3 - 56.9419c_p^4 + 20.9071c_p^5 \quad (5.7)$$



Rys. 5.1. Gęstość i lepkość roztworów wodnych polimeru w 298 K
Fig. 5.1. Density and viscosity of aqueous polymer solutions at 298 K

Glikol polietylenopolipropylenowy wpływa nie tylko na lepkość i gęstość roztworu wodnego, ale również na współczynniki dyfuzji molekularnej reagentów testowych i samego glikolu. Świadczą o tym opublikowane wcześniej przez autora tej rozprawy wyniki pomiarów współczynników dyfuzji [40, 142]. Analiza, sporządzonych na podstawie tych danych z rysunków 5.2 i 5.3, wykazuje, że wzrost ułamka masowego polimeru w roztworze, a w konsekwencji wzrost lepkości roztworu, zmniejsza współczynniki dyfuzji wszystkich reagentów testowych. Najwolniej maleje ze wzrostem lepkości dyfuzyjność kwasu solnego, a najszybciej dyfuzyjność chlorooctanu etylu (rys. 5.3). Natomiast współczynnik dyfuzji polimeru w układach woda-polimer wykazuje wyraźne maksimum dla $c_p \approx 0.45$ (rys. 5.2).

Przytoczone dalej korelacje do obliczania poszczególnych współczynników dyfuzji molekularnej zaczerpnięto z pracy [40]:

1) polietylenopolipropyleno glikol (P) $0 \leq c_p \leq 0.6$ – linia ciągła na rys. 5.2

$$D_p \cdot 10^{10} = -4.412 + 7.739(1.0957 - c_p)^{-1} - 2.402(1.0957 - c_p)^{-2} \quad (5.8)$$

2) NaOH (A) $0 \leq c_p \leq 0.6$ – linia ciągła na rys. 5.3

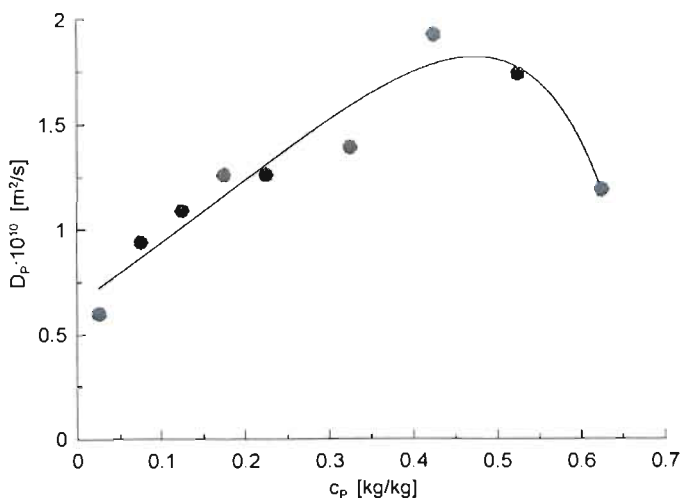
$$\log D_A = -9.5105 - 0.4408 \log \mu - 0.05424 (\log \mu)^2 \quad (5.9)$$

3) HCl (B) $0 \leq c_p \leq 0.8$ – linia kreskowa na rys. 5.3

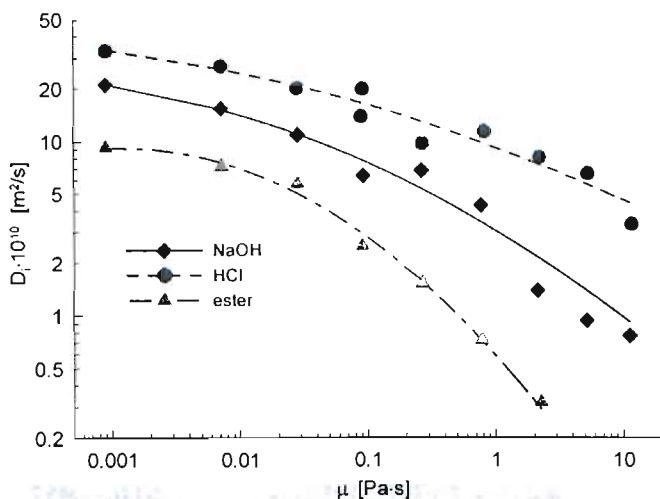
$$\log D_B = -9.0342 - 0.2715 \log \mu - 0.2869 (\log \mu)^2 \quad (5.10)$$

4) $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ (C) $0 \leq c_p \leq 0.6$ – linia punktowa na rys. 5.3

$$\log D_C = -10.2275 - 0.8147 \log \mu - 0.13896 (\log \mu)^2 \quad (5.11)$$



Rys. 5.2. Współczynnik dyfuzji polimeru w układach woda-polimer w 298 K
Fig. 5.2. Molecular diffusivity of polymer in water-polymer systems at 298 K



Rys. 5.3. Współczynniki dyfuzji reagentów w układach woda-polimer w 298 K
Fig. 5.3. Molecular diffusivity of reactants in water-polymer systems at 298 K

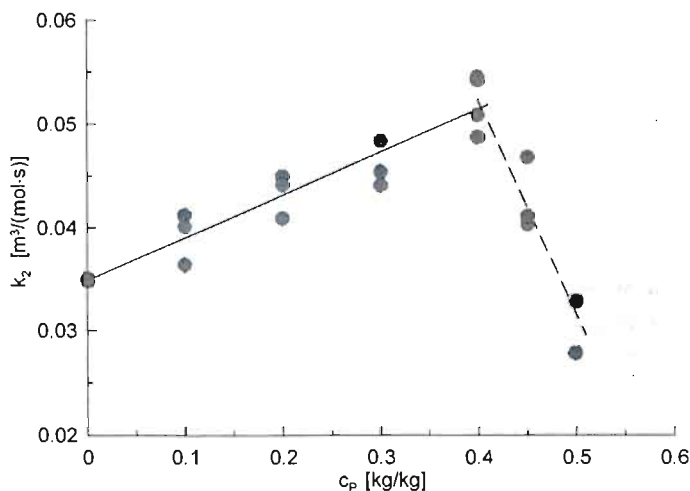
Wyniki badań kinetyki reakcji zasadowej hydrolizy chlorooctanu etylu, wykonanych przez autora niniejszej rozprawy w układach woda-polimer

w temperaturze 298 K, potwierdzają, że polimer ten wpływa również na stałą szybkości tej reakcji [40]. Co ciekawe, charakter zależności stałej szybkości reakcji hydrolizy estru od stężenia polimeru jest bardzo podobny do tego, który stwierdzono dla dyfuzyjności polimeru. Można się o tym przekonać porównując ze sobą rys. 5.2 i 5.4. W zakresie od $c_p = 0$ do 0.4 stała szybkości reakcji hydrolizy estru k_2 rośnie liniowo od 0.035 do 0.052 $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ [40] – linia ciągła na rys. 5.4

$$k_2 = 0.0412c_p + 0.03487 \quad (5.12a)$$

Z kolei w zakresie od $c_p = 0.4$ do 0.5, stała szybkość hydrolizy estru spada do 0.031 $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ – linia kreskowa na rys. 5.4

$$k_2 = -0.207c_p + 0.1351 \quad (5.12b)$$



Rys. 5.4. Stała szybkości reakcji hydrolizy zasadowej chlorooctanu etylu w układach woda-polimer w 298 K

Fig. 5.4. Reaction rate constant of alkaline hydrolysis of ethyl chloroacetate in water-polymer systems at 298 K

Nie wykonano, jak do tej pory, badań kinetyki reakcji neutralizacji kwasu solnego zasadą sodową w układach woda-polimer. Jest jednak mało prawdopodobne, aby obecność polimeru mogła zmienić stałą szybkości tej reakcji w większym stopniu, niż to ma miejsce w przypadku reakcji hydrolizy estru. To uzasadnia przyjęcie założenia, że reakcja neutralizacji jest całkowicie kontrolowana przez mieszanie także w roztworach wodnych polimeru.

Wykorzystanie w badaniach doświadczalnych układu reakcji równoległych (5.4)–(5.5) nie nastęrcza większych trudności. Analiza składów roztworów reagentów oraz mieszaniny poreakcyjnej jest stosunkowo prosta. Stężenie zasady lub kwasu (przed dodaniem estru) można oznaczyć za pomocą miarecz-

kowania pH-metrycznego, natomiast stężenie estru w roztworze oznacza się za pomocą chromatografii cieczowej [142]. Są jednak trzy rzeczy, na które należy zwracać szczególną uwagę.

Po pierwsze chlorooctan etylu podlega powolnej hydrolizie w środowisku neutralnym i kwasowym. Można temu zapobiec dodając ester do roztworu kwasu tuż przed samym eksperymentem oraz zamrażając próbki mieszaniny poreakcyjnej w temperaturze co najmniej -20°C , zaraz po zakończeniu doświadczenia. Zamrożone próbki roztworu estru mogą być przechowywane przez kilka dni bez obawy o zmianę ich składu.

Po drugie chlorooctan etylu bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie (12.3 g/dm^3), co ogranicza jego maksymalne stężenie w roztworze do około 100 mol/m^3 . Jednak w układach woda-polimer rozpuszczalność ta szybko rośnie w miarę wzrostu ułamka masowego polimeru.

Po trzecie, dla każdego układu woda-polimer istnieje pewne graniczne stężenie wodorotlenku sodu, po przekroczeniu, którego następuje zmętnienie roztworu i wytwarza się zawiesina koloidalna [9, 142]. To graniczne stężenie NaOH jest tym mniejsze, im większy jest ułamek masowy polimeru w roztworze [142]

$$c_{A,\max} = \frac{2.11c_p^2 - 2.74c_p + 0.99}{\rho} \quad (5.13)$$

Opisany układ reakcji równoległych (5.4)–(5.5) wraz z glikolem polietylenopolipropylenowym, jako substancją zwiększającą lepkość, zastosowano do tej pory do badań mikromieszania w:

- reaktorze z przepływem Couette'a o działaniu okresowym [15, 40, 142],
- reaktorze zbiornikowym o działaniu półokresowym [9, 120, 142],
- reaktorze przepływowym (wytłaczarka) [9, 77, 127, 143],

gdzie wykazał swoją dużą przydatność do identyfikacji wpływu różnych parametrów procesowych na przebieg mikromieszania i reakcji chemicznych. W odróżnieniu od układu reakcji równoległych, zaproponowanego w pracach Fouriera, Guichardon i in. [80, 132], dla którego nie wyznaczono jeszcze współczynników dyfuzji molekularnej reagentów i stałych szybkości reakcji testowych w roztworach o podwyższonej lepkości, układ reakcji (5.4)–(5.5) pozwala dokładniej weryfikować modele mikromieszania w przepływie laminarnym.

5.3. MIKROMIESZANIE W WYTŁACZARCE DWUŚRUBOWEJ

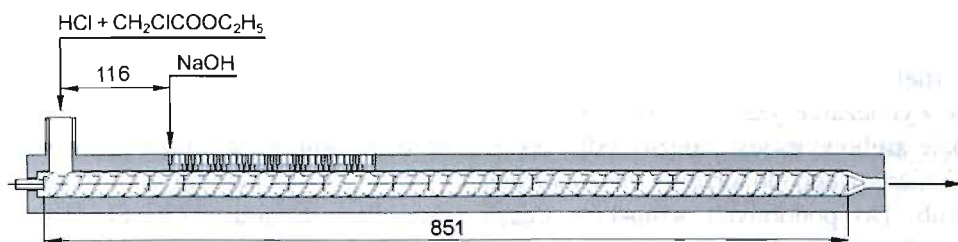
5.3.1. Opis układu i procedury doświadczałnej

Wytłaczarki są szeroko stosowane w przemyśle tworzyw sztucznych do mieszania ciekłych polimerów z barwnikami, wypełniaczami lub z innymi polimerami [144], do prowadzenia m.in. reakcji: polimeryzacji, kopolimeracji, sieciowania, kontrolowanej degradacji oraz do wprowadzania do łańcucha

polimerowego różnych grup funkcyjnych [145]. Podstawowe zalety tych urządzeń to: ciągły charakter pracy, duża wydajność przy małej objętości czynnej, zdolność do przetwarzania materiałów o bardzo wysokiej lepkości bez używania rozpuszczalników, przepływ materiału zbliżony do tłokowego (wyłaczarki wielośrubowe), wysokie szybkości ścinania, elastyczność w doborze warunków procesowych, czy wreszcie możliwość realizacji kilku różnych operacji jednostkowych jednocześnie dzięki modułowej budowie.

We wcześniejszych pracach autora tej rozprawy opublikowano wyniki badań eksperymentalnych mikromieszania w wyłaczarce z dwoma śrubami obracającymi się współbieżnie i samoczyszczącymi się [77, 127, 143]. Wyniki te zostaną teraz wykorzystane do weryfikacji przestrzennego modelu mikromieszania.

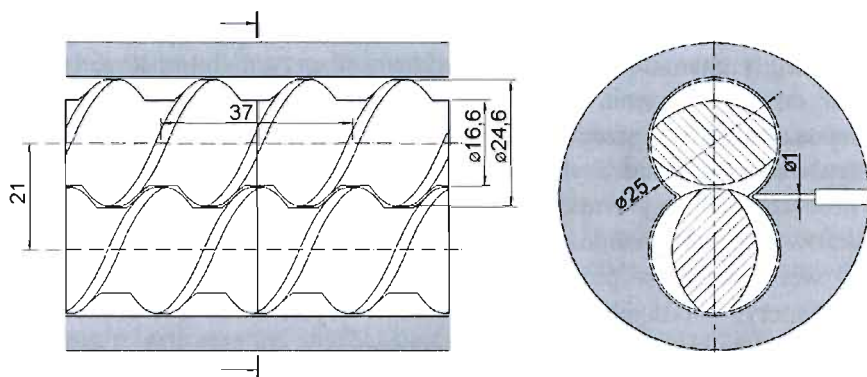
Badania, o których tutaj mowa, zostały przeprowadzone w ten sposób, że w wyłaczarce mieszano dwa strumienie cieczy: rozcieńczony roztwór kwasu solnego i chlorooctanu etylu oraz stężony roztwór zasady sodowej, tak jak to przedstawiono na rys. 5.5. Stężenia początkowe reagentów i natężenia objętościowe strumieni cieczy zasilających wyłaczarkę dobrano tak, aby ich średnie stężenie w mieszaninie \bar{c}_{i0} było równe 9.6 mol/m^3 . Roztwór kwasu i estru pompowano z natężeniem Q_1 do głównego wlotu do wyłaczarki, natomiast roztwór zasady wstrzykiwano z natężeniem Q_2 przez mały kanał w obudowie wyłaczarki. Temperatura mieszanych strumieni cieczy była równa 298 K. We wszystkich eksperymentach lepkość roztworu kwasu i estru była $\mu_1 = 0.27 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ($c_{P1} = 0.4$). Natomiast lepkość roztworu zasady sodowej μ_2 była równa lub różna od lepkości strumienia głównego cieczy w wyłaczarce.



Rys. 5.5. Schemat wyłaczarki o dwóch obracających się współbieżnie i samoczyszczących się śrubach

Fig. 5.5. A scheme of a co-rotating and self wiping twin screw extruder

Wylot z kanału, którym dopływał roztwór zasady, miał średnicę 1 mm i umieszczony był w odległości 0.116 m od głównego wlotu, dokładnie nad strefą zazębienia się śrub, co pokazano na rys. 5.6b. Śruby wyłaczarki zestawione były z podwójnie uzwojonych elementów transportujących przedstawionych na rys. 5.6a.



Rys. 5.6. Przekroje wylączarki: a) wzdłużny, b) poprzeczny
 Fig. 5.6. Extruder cross sections: a) longitudinal, b) lateral

Wylączarki o dwóch śrubach obracających się współbieżnie i samoczyszczących się pracują w warunkach, w których kanały śrubowe są tylko częściowo wypełnione transportowanym materiałem, ale z reguły tuż przed strefą mieszania oraz w jej obrębie wypełnienie kanałów sięga 100%. Dlatego pomiary selektywności reakcji równoległych wykonano przy całkowitym wypełnieniu wylączarki mieszanymi roztworami reagentów. Pomiary wydatku objętościowego cieczy wykonane w takich warunkach dla wylączarki użytej w badaniach mikromieszania wykazały, że całkowity przepływ Q jest sumą przepływu wleczonego Q_D i przepływu ciśnieniowego Q_p [77]

$$Q = Q_D + Q_p = 0.139nd_s^3 - 2.27 \cdot 10^{-6} \frac{\Delta p}{\mu} d_s^3 \quad (5.14)$$

Zgodnie z sugestią Meijera i Elemansa [146] oraz wielu innych badaczy taka postać korelacji na wydatek objętościowy wynika z tego, że rozkład prędkości cieczy w kanale śrubowym wylączarki o śrubach obracających się współbieżnie i samoczyszczących się jest podobny do rozkładu prędkości w wylączarce jednośrubowej. Oznacza to, że rozkład prędkości cieczy w kanale śrubowym jest zależny od: częstości obrotów śrub n , stosunku przepływu ciśnieniowego do przepływu wleczonego $-Q_p/Q_D$ i oczywiście od geometrii śrub. Do podobnych wniosków doszli także Sastrohartono i in. [147], ale w odniesieniu do przepływu w obszarze, w którym zachodzą na siebie uzwojenia śrub. Jest to o tyle ważne, że właśnie w tej strefie znajduje się punkt stagnacyjny przepływu i zachodzi silna reorientacja powierzchni kontaktu mieszanych cieczy, o czym świadczą wyniki eksperymentów wizualizujących mieszanie w wylączarce przedstawione przez Li i in. [148].

5.3.2. Porównanie wyników doświadczalnych z wynikami modelowania

Punktem wyjścia w obliczeniach selektywności reakcji równoległych (5.4)–(5.5) przy użyciu przestrzennego modelu mikromieszania powinno być przyjęcie początkowego kształtu i rozmiaru elementów płynu zawierających

reagent limitujący przebieg reakcji oraz historii procesu deformacji tych elementów płynu lub, co najmniej, średniej szybkości deformacji elementów płynu w strefie reakcji.

W trakcie doświadczeń roztwór wodorotlenku sodowego wprowadzano w sposób ciągły do wylączarki kanałem o kołowym przekroju poprzecznym. Wobec tego przyjęto, że roztwór ten w momencie wpłynięcia do wylączarki miał kształt cylindrycznego włókna, które w trakcie mieszania ulegało deformacji. Niestety przepływ w bezpośrednim sąsiedztwie punktu dozowania roztworu zasady, tj. w strefie zazębiania się śrub, jest skomplikowany i niestacjonarny, i dlatego trudno jest dokładnie określić przeciętny promień a_0 strumienia roztworu zasady zaraz po wypłynięciu z kanału dozującego. Wykorzystując równanie ciągłości

$$Q_2 = \pi a_0^2 v_f \quad (5.15)$$

oraz to, że dla stałej wartości stosunku przepływów ciśnieniowego i wlezonego $-Q_P/Q_D$ średnia prędkość cieczy w pobliżu punktu dozowania powinna spełniać zależność

$$v_f \sim \pi n d_s \quad (5.16)$$

można wykazać, że

$$a_0 \sim \sqrt{\frac{Q_2}{n d_s}} \quad (5.17)$$

Jeżeli doświadczenia z reakcjami równoległymi prowadzi się w taki sposób, że zmieniając częstość obrotów śrub wylączarki utrzymuje się stały stosunek przepływów ciśnieniowego i wlezonego ($Q_P/Q_D = \text{const}$) oraz stały stosunek natężeń objętościowych strumieni mieszanych w wylączarce ($Q_1/Q_2 = \text{const}$), to wówczas

$$Q_2 = \frac{1 + Q_P/Q_D}{1 + Q_1/Q_2} Q_D \sim n d_s^3 \quad (5.18)$$

Ostatecznie, wykorzystując zależności (5.17)–(5.18) można dowieść, że przeciętny początkowy promień strumienia roztworu zasady dozowanego do wylączarki jest niezależny od częstości obrotów śrub n

$$a_0 = b_f \sqrt{\frac{1 + Q_P/Q_D}{1 + Q_1/Q_2}} d_s \quad (5.19)$$

gdzie b_f to pewien bezwymiarowy współczynnik proporcjonalności.

Na rysunkach 5.7 oraz 5.8 przedstawiono wyniki obliczeń selektywności, które ilustrują wpływ średniej szybkości deformacji $\bar{\alpha}$ i początkowego promienia strumienia roztworu zasady a_0 na selektywność w przypadku mieszania roztworów ciekłych o równych lepkościach. Wyniki te wskazują jednoznacznie, że wpływ początkowego promienia na selektywność zmniejsza się

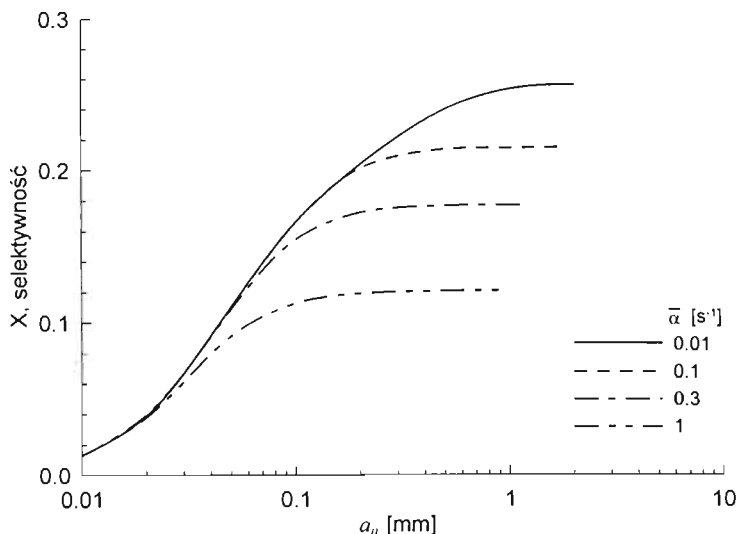
w miarę wzrostu tego promienia. Dzieje się to tym szybciej, im większa jest średnia szybkość deformacji elementów płynu w strefie reakcji. Jeżeli tylko $\bar{\alpha} \geq 0.01 \text{ s}^{-1}$, to wystarczy przyjąć $b_f \geq 0.21$, aby uzyskać maksymalną dla danej szybkości deformacji wartość selektywności.

W doświadczeniach, które posłużyły do kalibracji przestrzennego modelu mikromieszania, stosunek przepływu ciśnieniowego do wleczonego był $Q_p/Q_D = -7$ [143]. Podstawiając tę wartość oraz $b_f = 0.21$ i $d_s = 0.0246 \text{ m}$ do wzoru (5.19), uzyskano dla $Q_1/Q_2 = 22/3$ graniczną wartość początkowego promienia strumienia roztworu zasady, $a_0 = 0.98 \text{ mm}$, a dla $Q_1/Q_2 = 24$ uzyskano $a_0 = 0.56 \text{ mm}$. Dopasowanie wyników obliczeń do zmierzonych selektywności reakcji testowych [77], przy tak przyjętych wartościach granicznych a_0 , pozwoliło wyznaczyć maksymalne wartości średniej szybkości deformacji $\bar{\alpha}_{\max}$ w strefie reakcji podczas mieszania cieczy o równych lepkościach.

Otrzymaną w ten sposób zależność między częstością obrotów śrub wytłaczarki a maksymalną wartością średniej szybkości deformacji została zilustrowana rys. 5.9, przy czym linia ciągła na tym rysunku przedstawia korelację

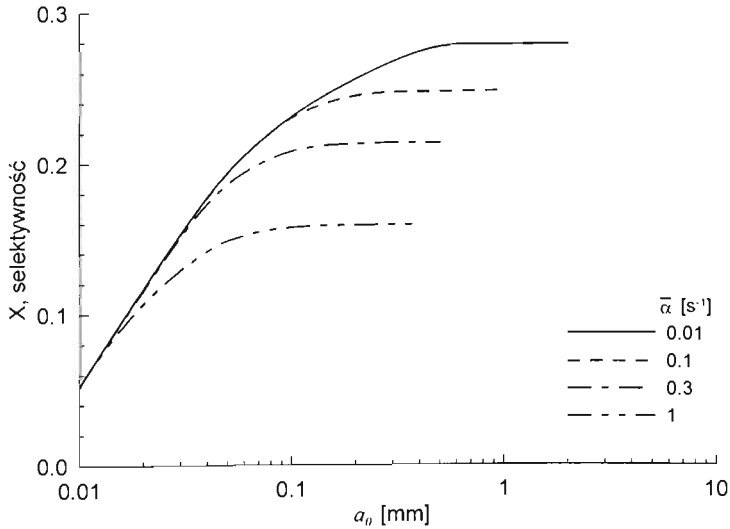
$$\bar{\alpha}_{\max} = 0.0291n^{2.59} \quad (5.20)$$

wyznaczoną metodą najmniejszych kwadratów.



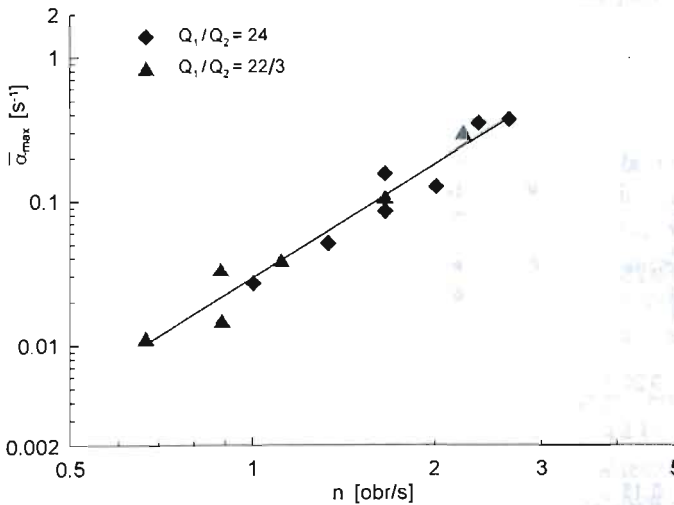
Rys. 5.7. Wpływ początkowego promienia a_0 strumienia NaOH i średniej szybkości deformacji w strefie reakcji $\bar{\alpha}$ na selektywność; $c_{A0} = 80 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.91 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 22/3$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.27 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

Fig. 5.7. Effect of an initial radius a_0 of NaOH stream and average rate of deformation in a reaction zone $\bar{\alpha}$ on selectivity; $c_{A0} = 80 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.91 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 22/3$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.27 \text{ Pa} \cdot \text{s}$



Rys. 5.8. Wpływ początkowego promienia a_0 strumienia NaOH i średniej szybkości deformacji w strefie reakcji $\bar{\alpha}$ na selektywność; $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 24$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

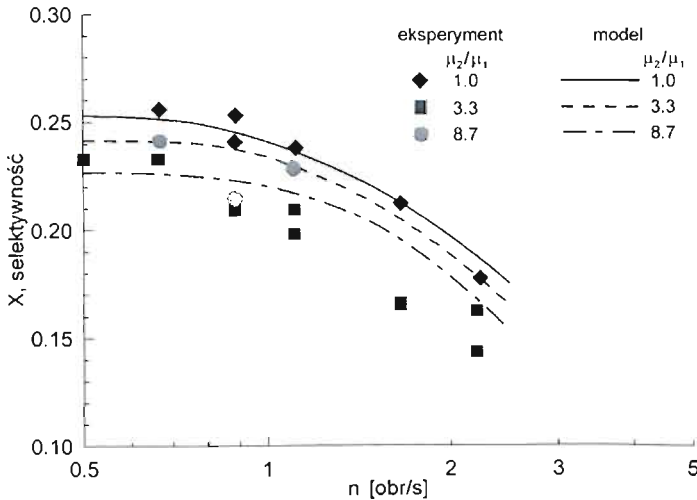
Fig. 5.8. Effect of an initial radius a_0 of NaOH stream and average rate of deformation in a reaction zone $\bar{\alpha}$ on selectivity; $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 24$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$



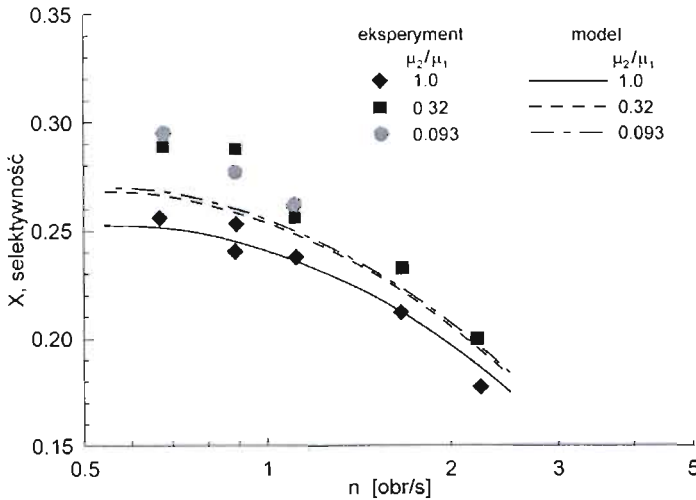
Rys. 5.9. Średnia szybkość deformacji elementów cieczy w strefie reakcji w wylączarce; $-Q_P/Q_D = 0.7$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Fig. 5.9. Average rate of deformation of liquid elements in a reaction zone in the extruder; $-Q_P/Q_D = 0.7$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

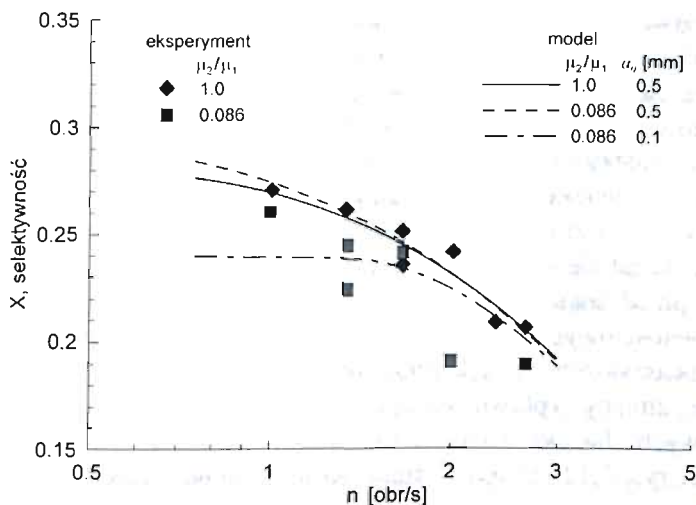
Korelację (5.20) wykorzystano do obliczenia selektywności reakcji równoległych podczas mieszania cieczy o równych i różnych lepkościach. Porównanie wyników tych obliczeń z eksperymentalnie wyznaczonymi wartościami selektywności, będące testem poprawności przestrzennego modelu mikromieszania, zilustrowano na rys. 5.10–5.12.



Rys. 5.10. Wpływ częstości obrotów i stosunku lepkości na selektywność; $c_{A0} = 80 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.91 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 22/3$, $-Q_P/Q_D = 0.7$, $a_0 = 0.98 \text{ mm}$, $\mu_1 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
 Fig. 5.10. Effect of revolution frequency and viscosity ratio on selectivity; $c_{A0} = 80 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.91 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 22/3$, $-Q_P/Q_D = 0.7$, $a_0 = 0.98 \text{ mm}$, $\mu_1 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$



Rys. 5.11. Wpływ częstości obrotów i stosunku lepkości na selektywność; $c_{A0} = 80 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.91 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 22/3$, $-Q_P/Q_D = 0.7$, $a_0 = 0.98 \text{ mm}$, $\mu_1 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
 Fig. 5.11. Effect of revolution frequency and viscosity ratio on selectivity; $c_{A0} = 80 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.91 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 22/3$, $-Q_P/Q_D = 0.7$, $a_0 = 0.98 \text{ mm}$, $\mu_1 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$



Rys. 5.12. Wpływ częstości obrotów i stosunku lepkości na selektywność; $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 24$, $-Q_p/Q_D = 0.7$, $\mu_1 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Fig. 5.12. Effect of revolution frequency and viscosity ratio on selectivity; $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $Q_1/Q_2 = 24$, $-Q_p/Q_D = 0.7$, $\mu_1 = 0.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Wyniki pomiarów przedstawione na rys. 5.10 zgodnie wskazują na to, że wzrost lepkości strumienia roztworu zasady sodowej ponad lepkość roztworu kwasu i estru transportowanego przez wyłaczarkę obniża selektywność reakcji równoległych (5.4)–(5.5). Jest to wynik zaskakujący, bo należało się spodziewać spowolnienia deformacji elementów cieczy przez otoczenie o mniejszej lepkości, a tym samym pogorszenia się warunków mikromieszania. Sugerują to chociażby wyniki obliczeń czasu mikromieszania opisane w rozdziale 3 – rys. 3.11. Jednak przedstawione na rys. 5.10 wyniki modelowania potwierdzają zaobserwowany trend. Z drugiej strony należy zauważyć, że wzrost lepkości roztworu zasady sodowej powoduje znacznie większy spadek współczynnika dyfuzji molekularnej chlorooctanu etylu niż kwasu solnego (rys. 5.3). W efekcie pogłębia się różnica między szybkością dyfuzyjnego transportu kwasu i estru na korzyść tego pierwszego reagenta, co utrudnia znacznie penetrację estru do elementów cieczy bogatych w zasadę sodową i nieuchronnie obniża selektywność. Do nieoczekiwanego spadku selektywności wraz ze wzrostem lepkości roztworu zasady mogła doprowadzić jeszcze erozja bardziej lepkiego roztworu zasady przez mniej lepkie otoczenie [143]. Przenikanie niewielkich porcji roztworu zasady do otoczenia i szybkie mieszanie się tych porcji z otoczeniem niejako naturalnie preferuje natychmiastową reakcję neutralizacji, co obniża selektywność końcową.

O przewadze efektów dyfuzyjnych nad efektami związanymi z kinetyką deformacji elementów cieczy świadczą również wyniki pomiarów i modelowania przedstawione na rys. 5.11, gdzie zilustrowano wpływ zmniejszenia

lepkości roztworu zasady sodowej poniżej lepkości roztworu kwasu i estru. Spadek lepkości strumienia cieczy wstrzykiwanego do głównego strumienia gęsto transportowanego przez wylączarkę z pewnością przyspieszył deformację elementów cieczy bogatych w zasadę sodową, ale z drugiej strony zmniejszył różnicę między szybkością dyfuzji kwasu i estru na korzyść tego drugiego reagenta. Zmierzony doświadczalnie i przewidziany przez przestrzenny model mieszania wzrost selektywności dowodzi, że badanym przypadkiem ten drugi efekt okazał się silniejszy.

Wyniki przedstawione na rys. 5.10 i 5.11 zostały uzyskane dla stosunku natężeń objętościowych strumieni zasilających wylączarkę Q_1/Q_2 równego 7.333. Ponadtrzykrotne zwiększenie tego stosunku do 24 doprowadziło do zauważalnej zmiany wpływu lepkości mieszanych roztworów na przebieg reakcji testowych. Jak wskazują na to wyniki pomiarów selektywności, przedstawione na rys. 5.12, blisko dwunastokrotne zmniejszenie lepkości roztworu zasady poniżej lepkości roztworu kwasu i estru doprowadziło do zmniejszenia selektywności końcowej, a tym samym do poprawy warunków mieszania. Model mikromieszania w tym przypadku przewidywał jednak nieznaczny wzrost selektywności w zakresie najniższych częstości obrotów. Przyczyną rozbieżności między modelem a eksperymentem mogło być przeszacowanie początkowego promienia strumienia zasady lub wywołane bardzo niską lepkością roztworu zasady przemieszczenie strefy reakcji, np. w kierunku ścianki wylączarki, gdzie szybkość ścinania osiąga wysokie wartości. Obliczenia przeprowadzone dla pięciokrotnie mniejszego promienia początkowego niż zastosowanego uprzednio wykazały lepszą zgodność z wynikami doświadczalnymi dla niższych częstości obrotów, co widać na rys. 5.12.

Po za tym ostatnim przypadkiem zastosowanie przestrzennego modelu mikromieszania pozwoliło poprawnie przewidzieć kierunek zmian selektywności reakcji równoległych i dość dobrze wyznaczyć wielkość tych zmian. Należy przy tym zauważyć, że zgodność tę osiągnięto mimo braku danych o historii deformacji elementów cieczy wprowadzanych do głównego strumienia cieczy płynącego przez wylączarkę oraz mimo, że model zakłada skokową zmianę lepkości na powierzchni kontaktu mieszanych cieczy przez cały czas trwania reakcji chemicznych.

5.4. MIKROMIESZANIE W REAKTORZE ZBIORNIKOWYM O DZIAŁANIU PÓŁOKRESOWYM

5.4.1. Opis układu i procedury doświadczalnej

Uzyskanie dobrego wymieszania cieczy o dużej lepkości w reaktorze zbiornikowym wymaga zastosowania mieszadeł zdolnych wywołać dobrą cyrkulację cieczy w całej objętości układu. Nagata [1], Stręk [149] i Złokarnik [150]

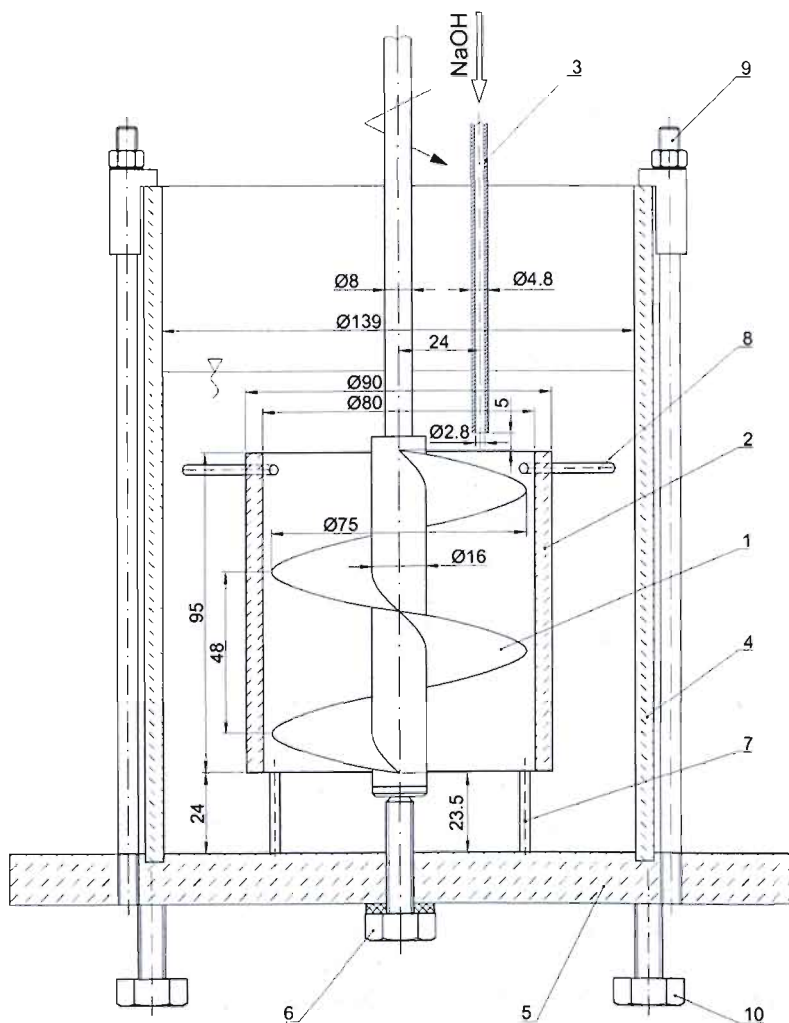
sugerują, że najlepiej do tego przystosowane są mieszadła: wstęgowe, ślimakowe i kotwicowe. O ile dwa pierwsze mieszadła wywołują zarówno osiową, jak i okrężną cyrkulację cieczy w mieszalniku, o tyle mieszadło kotwicowe wywołuje głównie ruch okrężny cieczy w mieszalniku i stosuje się je wtedy, gdy zachodzi równocześnie potrzeba intensyfikacji wymiany ciepła między mieszaną cieczą a ściankami zbiornika lub usuwania osadu wytrąconego na ściankach zbiornika.

W przypadku mieszadła ślimakowego cyrkulację osiową cieczy można dodatkowo zintensyfikować za pomocą dyfuzora, czyli rury, w której umieszcza się mieszadło. Dyfuzor odpowiednio ukierunkowuje przepływ cieczy w reaktorze i pozwala w pełni wykorzystać zdolność do pompowania cieczy przez mieszadło ślimakowe nawet w przypadku mieszania cieczy o dużej lepkości lub cieczy rozrzedzanych przez ścinanie. Dzięki temu mieszadło ślimakowe może mieć mniejszą średnicę od mieszadła wstęgowego, a co za tym idzie zużywać znacznie mniej energii na wywołanie takiej samej cyrkulacji osiowej cieczy w zbiorniku co mieszadło wstęgowe. Ta zdolność mieszadła ślimakowego z dyfuzorem do uzyskania dobrego makromieszania oraz możliwość łatwej realizacji dozowania półokresowego wprost do strefy intensywnego mieszania, znajdującej się wewnątrz dyfuzora, zdecydowały o wykorzystaniu tego typu układu w badaniach mikromieszania przy użyciu metody reaktywnego znacznika.

Schemat pierwszego reaktora z mieszadłem ślimakowym, w którym przeprowadzono badania doświadczalne mikromieszania przy użyciu metody reaktywnego znacznika, przedstawiono na rys. 5.13. Ścianki boczne i dno reaktora zbiornikowego wykonano z pleksiglasu, podobnie jak umieszczone centralnie dyfuzor. Mieszadło ślimakowe i śrubę centrującą mieszadło oraz wsporniki dyfuzora i śruby go centrujące wykonano ze stali kwasoodpornej. Na końcu wału mieszadła wykonano otwór na łożysko ślizgowe wykonane z teflonu, w które wprowadzano trzpień, wkręconej w dno reaktora, śruby centrującej i dystansującej mieszadło względem ścianek bocznych i dna reaktora. Mieszadło napędzał silnik elektryczny wyposażony w optyczny miernik prędkości i elektroniczny układ utrzymujący częstość obrotów mieszadła na zadanym poziomie. Reaktor był wyposażony w szklaną rurkę, której wylot umieszczono nad górną krawędzią mieszadła ślimakowego pompującego mieszaną ciecz przez dyfuzor w dół reaktora. Rurką tą dozowano do reaktora ściśle określoną ilość roztworu reagenta limitującego przebieg reakcji testowych (I_2 lub NaOH). Stałą szybkość dozowania roztworu jodu lub zasady sodowej uzyskano dzięki zastosowaniu pompy strzykawkowej.

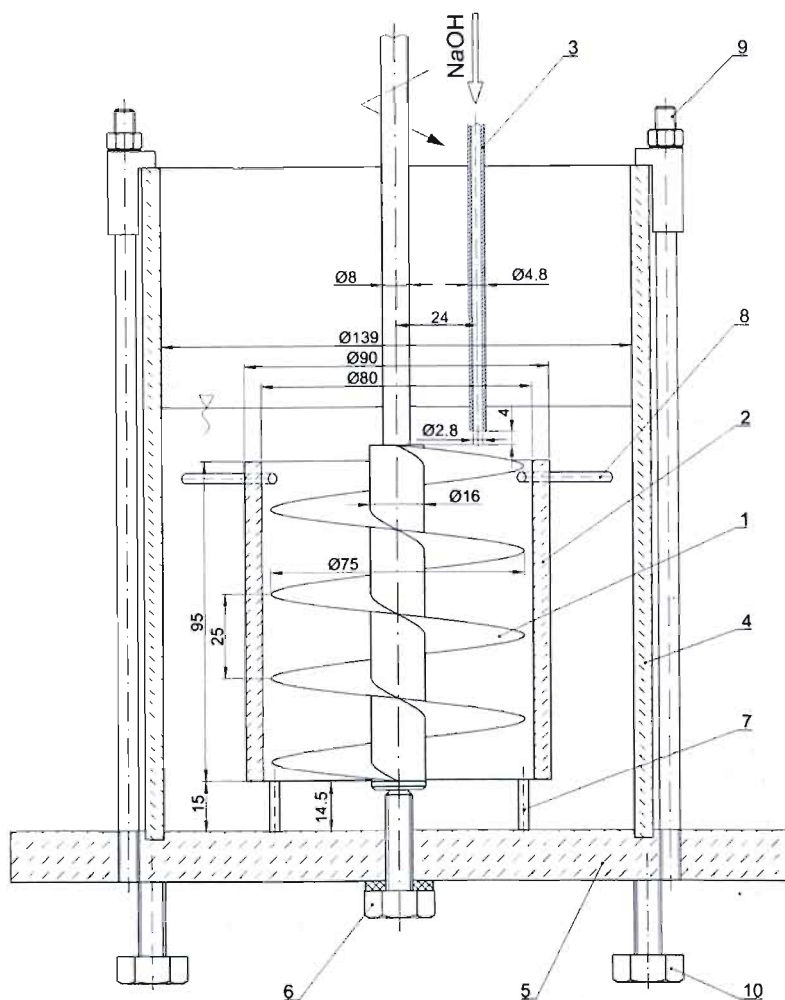
Schemat drugiego reaktora z mieszadłem ślimakowym zamieszczono na rys. 5.14. Długość skoku uzwojenia ślimaka w tym układzie była prawie dwukrotnie mniejsza niż w pierwszym. Zwiększona została nieznacznie całkowita

długość ślimaka, zaś odstęp między dolną krawędzią dyfuzora a dnem reaktora uległ redukcji. Natomiast pozostałe szczegóły konstrukcyjne, m.in.: średnicę mieszadła, średnicę reaktora, długość i średnicę dyfuzora, pozostawiono w drugim reaktorze bez zmian.



Rys. 5.13. Schemat reaktora z mieszadłem ślimakowym (układ nr 1): 1 – mieszadło, 2 – dyfuzor, 3 – rurka dozująca, 4 – ścianka, 5 – dno, 6 – śruba centrująca, 7 – wspornik dyfuzora, 8 – pręt dystansujący, 9 – śruba dociskowa, 10 – wspornik

Fig. 5.13. A scheme of a reactor with a screw agitator (system no 1): 1 – agitator, 2 – draft tube, 3 – dosing pipe, 4 – wall, 5 – bottom, 6 – pivoting screw, 7 – draft tube console, 8 – set rod, 9 – set screw, 10 – console



Rys. 5.14. Schemat reaktora z mieszadłem ślimakowym (układ nr 2): 1 – mieszadło, 2 – dyfuzor, 3 – rurka dozująca, 4 – ścianka, 5 – dno, 6 – śruba centrująca, 7 – wspornik dyfuzora, 8 – pręt dystansujący, 9 – śruba dociskowa, 10 – wspornik

Fig. 5.14. A scheme of a reactor with a screw agitator (system no 2): 1 – agitator, 2 – draft tube, 3 – dosing pipe, 4 – wall, 5 – bottom, 6 – pivoting screw, 7 – draft tube console, 8 – set rod, 9 – set screw, 10 – console

W obu układach stałą temperaturę mieszanej cieczy osiągnano, umieszczając reaktor w prostokątnym zbiorniku zasilanym wodą cyrkulacyjną z termostatu. Ścianki boczne i dno zbiornika z wodą wykonano z przezroczystego pleksiglasu. Dzięki temu możliwa była obserwacja procesu mieszania w reaktorze, a zniekształcenia optyczne wywołane krzywizną cylindrycznej

ścianki reaktora zostały ograniczone. Elastyczny przewód silikonowy, przez który dozowano do reaktora roztwór zasady, również zanurzony był kąpeli termostatującej. Dzięki temu roztwór zasady miał tę samą temperaturę, co roztwór kwasu i estru w reaktorze.

Wszystkie doświadczenia, zarówno z pojedynczą reakcją odbarwienia jodu (5.1), jak i z układem reakcji równoległych (5.4)–(5.5), przeprowadzono w temperaturze 298 ± 0.5 K.

Do przygotowania roztworów reagentów oraz rozcieńczania próbek tych roztworów do analizy używano wody redestylowanej. Podobnie wszystkie roztwory mianowane stosowane do analiz miareczkowych sporządzane były z zestandaryzowanych odważek analitycznych i wody redestylowanej.

Miareczkowanie pH-metryczne próbek roztworów kwasu i zasady przeprowadzano za pomocą pH-metru Metrohm 691, wyposażonego w elektrodę specjalnie przystosowaną do pomiarów pH w cieczach o wysokiej lepkości oraz czujnik temperatury Pt100 pozwalający na kompensację wpływu zmian temperatury na pH analizowanej próbki.

Stężenie chlorooctanu etylu w próbkach roztworów kwasu i estru oraz mieszanin poreakcyjnych oznaczano przy użyciu chromatografu cieczonego Merck-Hitachi, wyposażonego w detektor spektrofotometryczny mierzący absorbancję światła o długości fali równej 220 nm. Rozdział estru od pozostałych składników analizowanych próbek prowadzony był na kolumnie z wypełnieniem Merck LiChrospher 100 RP-18, a jako eluent zastosowano mieszaninę wody i acetonitrylu o czystości gradientowej (Merck Lichrosolv) w proporcjach 3 do 2.

5.4.2. Wizualizacja mieszania

W obu układach przeprowadzono trzy serie doświadczeń z pojedynczą reakcją odbarwienia jodu tiosiarczanem sodu (5.1). Każda seria doświadczeń przeprowadzona była dla innego stosunku lepkości mieszanych reagentów. W pierwszej serii roztwór jodu miał lepkość czterokrotnie (układ nr 1) i sześciokrotnie (układ nr 2) mniejszą niż lepkość roztworu tiosiarczanu sodu. W drugiej serii roztwór jodu miał lepkość 20% (układ nr 1) i 21% (układ nr 2) większą od lepkości roztworu tiosiarczanu sodu. Natomiast w trzeciej serii roztwór jodu był prawie pięciokrotnie (układ nr 1) i ponadsiedmiokrotnie (układ nr 2) bardziej lepki niż roztwór tiosiarczanu sodu.

Przed rozpoczęciem eksperymentu do reaktora zbiornikowego wprowadzano 2001 cm^3 (układ nr 1) lub 1800 cm^3 (układ nr 2) roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu 8 mol/m^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tak, że poziom cieczy znajdował na wysokości 143 mm (układ nr 1) lub 129 mm (układ nr 2) od dna reaktora. Następnie reaktor z roztworem tiosiarczanu sodu termostatowano, a po osiągnięciu

temperatury 298 K rozpoczynano wstrzykiwanie do reaktora ciemnobrazowego roztworu jodu o stężeniu 96 mol/m^3 $1/2 \text{ I}_2$.

W pierwszym etapie wstrzykiwano niewielkie porcje roztworu jodu o objętości 0.5 cm^3 w czasie 1 s. Przed wprowadzeniem każdej porcji ustalano obroty mieszadła na zadanym poziomie, mieszczącym się w granicach od 0.5 do 3 obr/s i rozpoczynano rejestrację obrazu wideo, którą kończono dopiero po przereagowaniu jodu, sygnalizowanym całkowitym odbarwieniem cieczy w reaktorze. Obraz wideo o rozdzielczości 640×320 pikseli rejestrowano kamerą mini DV Sony DCR-TRV50E ze standartową częstotliwością 25 klatek na sekundę. Kamera wyposażona była w obiektyw o maksymalnej przysłonie 1.8–2.1 i o ogniskowej 4.5–45 mm, co w przeliczeniu na aparat fotograficzny 35 mm dawało ogniskową 52–520 mm. Analizując klatka po klatce uzyskany materiał wideo, wyznaczono momenty przejścia barwnej strugi jodu przez górną i dolną krawędź dyfuzora, co pozwoliło określić czasy przebywania zabarwionych elementów cieczy w dyfuzorze t_p oraz czasy cyrkulacji tych barwnych elementów cieczy w całym reaktorze t_c dla różnych prędkości obrotów mieszadła i różnych stosunków lepkości mieszanych roztworów.

W drugim etapie prowadzono dozowanie do reaktora roztworu jodu z natężeniem Q_2 równym odpowiednio: 0.75, 1.5 i $3 \text{ cm}^3/\text{min}$. Po ustaleniu się warunków mieszania dla zadanej prędkości obrotów mieszadła i szybkości dozowania roztworu jodu fotografowano wewnątrz reaktora aparatem fotograficznym Minolta 7i Image. Aparat ten wyposażony przetwornik CCD o rozdzielczości efektywnej 2568×1928 pikseli oraz obiektyw o maksymalnej przysłonie 2.8–3.5 i o ogniskowej 7.2–50.8 mm, co w przeliczeniu na aparat fotograficzny 35 mm dawało ogniskową 28–200 mm.

Analiza filmów i zdjęć wykonanych podczas eksperymentów w pierwszym (rys. 5.15–5.17) i drugim reaktorze z mieszadłem ślimakowym [120] dowiodła, że roztwór jodu wydostający się z rurki dozującej był unoszony przez strumień cieczy wpływającej do dyfuzora. Tam następowało intensywne mieszanie konwekcyjne i dyfuzyjne. Struga roztworu jodu ulegała deformacji, polegającej na jej rozciąganiu i spłaszczeniu. Równoległe do procesu deformacji zachodziła reorientacja, przejawiająca się tworzeniem się przez barwną strugę roztworu jodu pętli o skomplikowanych kształtach. Tym wszystkim zjawiskom towarzyszyło stopniowe reagowanie jodu i odbarwienie elementów cieczy. Porównanie zdjęć wykonanych podczas trzech różnych serii eksperymentów (rys. 5.15–5.17) wyraźnie wskazuje także na to, że im mniejsza była lepkość roztworu jodu w stosunku do lepkości roztworu tiosiarczanu sodu, tym większe było spłaszczenie barwnej strugi cieczy i tym większe było odbarwienie elementów cieczy zawierających jod po przejściu przez dyfuzor.

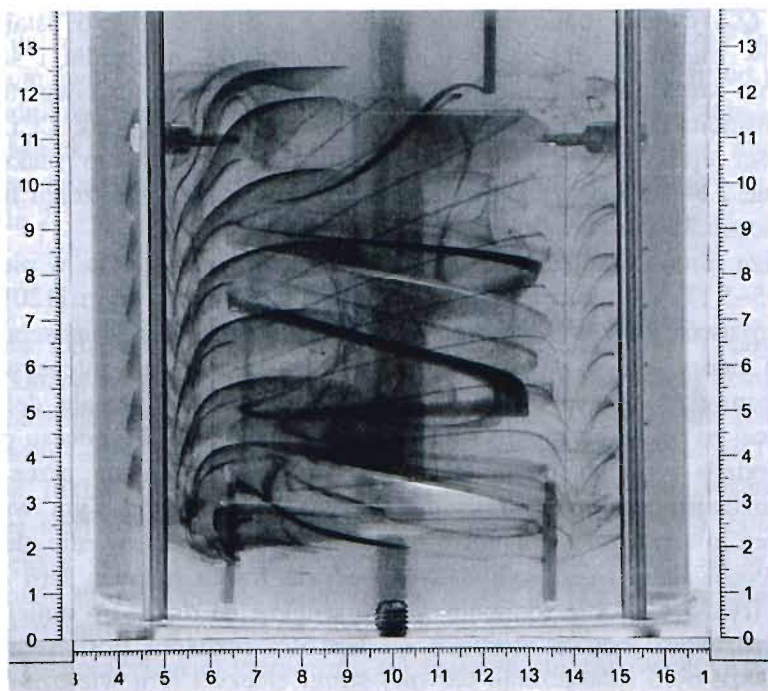
Analiza filmów i zdjęć wykazała ponadto, że w strumieniu cieczy, płynącym ku górze reaktora przez szczelinę pierścieniową między dyfuzorem i ścianką boczną reaktora, deformacja i reorientacja barwnych elementów

plynu ulegała praktycznie całkowitemu zahamowaniu. Oznacza to, że w tej strefie mieszalnika za mieszanie na poziomie molekularnym odpowiedzialna była przede wszystkim dyfuzja molekularna. Dopiero po opuszczeniu tej strefy przez elementy cieczy bogate w jod i ponownym wplynięciu ich do dyfuzora reakcja odbarwienia jodu ulegała przyspieszeniu.

Wyniki pomiarów czasów przebywania w dyfuzorze i czasów cyrkulacji w całym reaktorze barwnych elementów cieczy wskazują na mały, ale zauważalny wpływ liczby Reynoldsa

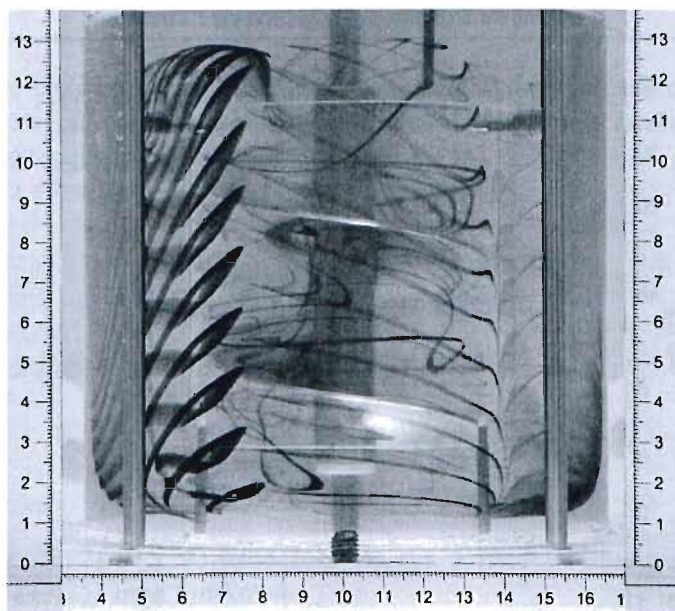
$$Re = \frac{nd^2\rho_1}{\mu_1} \quad (5.21)$$

oraz pomijalny wpływ stosunku lepkości mieszanych cieczy μ_2/μ_1 na bezwymiarowe czasy przebywania nt_p i cyrkulacji nt_c , co wyraźnie widać na rys. 5.18–5.19. Porównanie tych rysunków wykazuje ponadto, że skrócenie skoku uzwojenia ślimaka i zmniejszenie odstępu między dolną krawędzią dyfuzora a dnem reaktora wydłużyło od 250 do 300% zarówno czasy cyrkulacji w reaktorze, jak i czasy przebywania barwnych elementów cieczy w dyfuzorze.

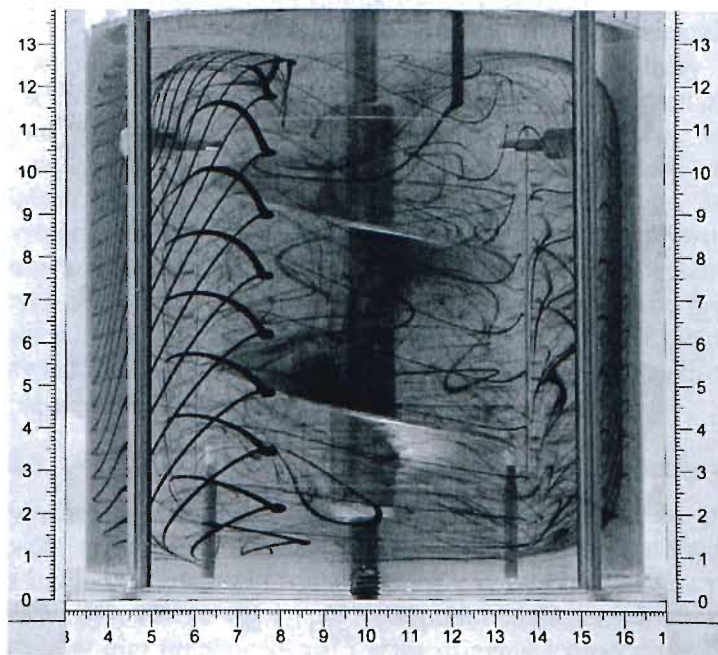


Rys. 5.15. Wizualizacja mieszania w reaktorze z mieszadłem ślimakowym (układ nr 1); $n = 0.5$ obr/s,
 $Q_2 = 0.75$ cm³/min, $\mu_1 = 0.416$ Pa·s, $\mu_2 = 0.102$ Pa·s

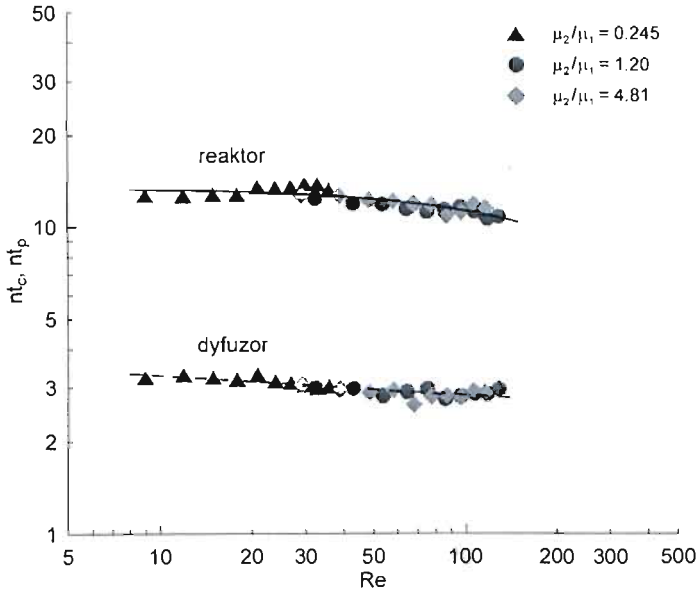
Fig. 5.15. Mixing visualization in a reactor with a screw agitator (system no 1); $n = 0.5$ rps,
 $Q_2 = 0.75$ cm³/min, $\mu_1 = 0.416$ Pa·s, $\mu_2 = 0.102$ Pa·s



Rys. 5.16. Wizualizacja mieszania w reaktorze z mieszałem ślimakowym (układ nr 1); $n = 0.5$ obr/s,
 $Q_2 = 0.75$ cm³/min, $\mu_1 = 0.114$ Pa·s, $\mu_2 = 0.137$ Pa·s
 Fig. 5.16. Mixing visualization in a reactor with a screw agitator (system no 1); $n = 0.5$ rps,
 $Q_2 = 0.75$ cm³/min, $\mu_1 = 0.114$ Pa·s, $\mu_2 = 0.137$ Pa·s

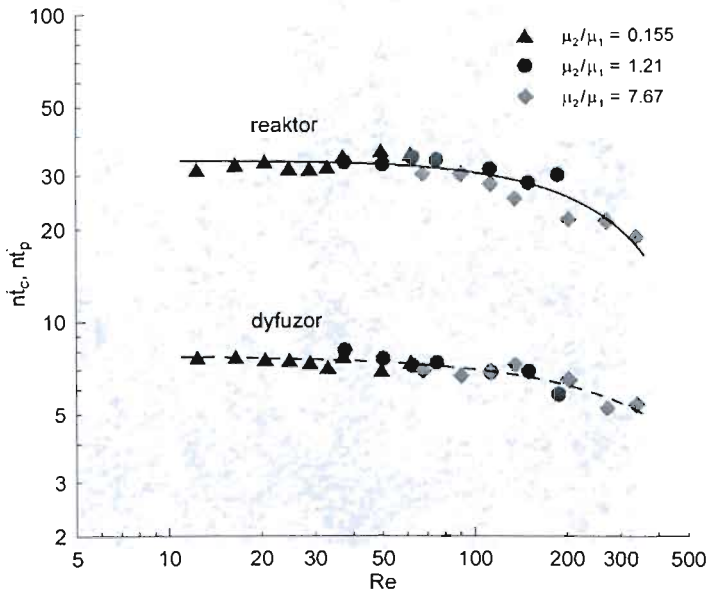


Rys. 5.17. Wizualizacja mieszania w reaktorze z mieszałem ślimakowym (układ nr 1); $n = 0.5$ obr/s,
 $Q_2 = 0.75$ cm³/min, $\mu_1 = 0.131$ Pa·s, $\mu_2 = 0.630$ Pa·s
 Fig. 5.17. Mixing visualization in a reactor with a screw agitator (system no 1); $n = 0.5$ rps,
 $Q_2 = 0.75$ cm³/min, $\mu_1 = 0.131$ Pa·s, $\mu_2 = 0.630$ Pa·s



Rys. 5.18. Bezwymiarowy czas cyrkulacji w reaktorze z mieszkadłem ślimakowym i bezwymiarowy czas przebywania w dyfuzorze (układ nr 1)

Fig. 5.18. Dimensionless circulation time in a reactor with a screw agitator and dimensionless residence time in a draft tube (system no 1)



Rys. 5.19. Bezwymiarowy czas cyrkulacji w reaktorze z mieszkadłem ślimakowym i bezwymiarowy czas przebywania w dyfuzorze (układ nr 2)

Fig. 5.19. Dimensionless circulation time in a reactor with a screw agitator and dimensionless residence time in a draft tube (system no 2)

Korelując bezwymiarowy czas przebywania w dyfuzorze oraz czas cyrkulacji elementów cieczy wypływających z rurki dozującej z liczbą Reynoldsa uzyskano następujące zależności:

a) układ nr 1 ($9 < Re < 130$, $0.24 < \mu_2/\mu_1 < 4.8$)

$$nt_p = 3.797Re^{-0.063} \quad (5.22)$$

$$nt_c = 13.49 - 0.0267Re^{0.95} \quad (5.23)$$

b) układ nr 2 ($12 < Re < 340$, $0.16 < \mu_2/\mu_1 < 7.7$)

$$nt_p = 7.824 - 0.0108Re^{0.95} \quad (5.24)$$

$$nt_c = 33.82 - 0.0105Re^{1.26} \quad (5.25)$$

Korelacje (5.22) i (5.24) oznaczono na rys. 5.18–5.19 linią ciągłą, a korelacje (5.23) i (5.25) linią kreskową.

Chavan i Ulbrecht [151] oraz Seichter [152], stosując inne techniki pomiarowe, również stwierdzili nieznaczny wpływ liczby Reynoldsa na bezwymiarową wydajność pompowania mieszała ślimakowego z dyfuzorem, $Q/(nd^3)$, a tym samym na bezwymiarowy czas cyrkulacji nt_c dla $10 \leq Re \leq 100$. Jednak pomiary średniej wydajności pompowania Chavan i Ulbrecht [151] oraz Seichter [152] wykonali w układach, w których średnica mieszalnika była, poza nielicznymi wyjątkami, dwukrotnie większa od średnicy mieszała. Natomiast w mieszalnikach użytych w tej pracy do doświadczeń z reakcjami równoległymi ten stosunek średnic był równy 1.85. Co więcej, wizualizacja mieszania wykazała, że reagent limitujący przebieg reakcji zanikał po 2–3 przejściach przez dyfuzor od momentu wprowadzenia go do reaktora. W takiej sytuacji nie można było całkowicie wykluczyć wpływu położenia punktu dozowania reagentu limitującego na czas cyrkulacji elementów cieczy zawierających ten reagent. W związku z tym wykonano własne pomiary czasów cyrkulacji w warunkach podobnych do tych, w których później prowadzono doświadczenia z reakcjami równoległymi (5.4)–(5.5). Efektem tych pomiarów są właśnie korelacje (5.22)–(5.25).

5.4.3. Wyniki pomiarów selektywności reakcji równoległych

Eksperymenty z układem reakcji chemicznych (5.4)–(5.5) prowadzono w taki sposób, że najpierw do reaktora zbiornikowego wlewano roztwór kwasu solnego i chlorooctanu etylu o objętości V_1 , w którym stężenia początkowe obu reagentów były równe c_{B0} i c_{C0} . Następnie reaktor termostatowano, a gdy znajdujący się w nim roztwór kwasu i estru osiągnął temperaturę 298 K, ustalano obroty mieszała na zadanym poziomie i rozpoczynano dozowanie roztworu wodorotlenku sodu. Roztwór zasady pompowany był do reaktora ze stałym natężeniem objętościowym Q_2 , aż do momentu wprowadzenia do

reaktora objętości V_2 roztworu zasady. Stężenia początkowe oraz objętości mieszanych roztworów reagentów dobierano tak, że gdyby w układzie nie biegły reakcje chemiczne, to po zakończeniu dozowania roztworu zasady średnie stężenie wszystkich reagentów \bar{c}_{i0} byłoby równe 9.6 mol/m^3 . We wszystkich eksperymentach lepkość roztworu kwasu i estru była $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($c_{P1} = 0.42$). Natomiast lepkość roztworu zasady sodowej μ_2 zmieniano w przedziale od 0.076 do $0.74 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Kilkanaście minut po zakończeniu dozowania roztworu zasady wyłączano mieszadło i pobierano z reaktora około 50 cm^3 mieszaniny poreakcyjnej do analizy chromatograficznej w celu wyznaczenia końcowego stężenia chlorooctanu etylu. Znając objętości mieszanych roztworów, początkowe i końcowe stężenie estru w reaktorze oraz stężenie zasady w dozowanym półokresowo roztworze, obliczano selektywność końcową reakcji równoległych postępując się wzorem (4.13).

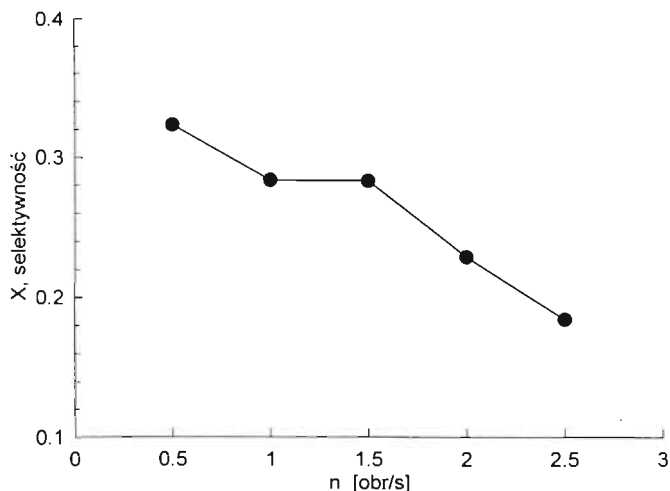
W reaktorze z mieszadłem ślimakowym o długim skoku uzwojenia (układ nr 1) przeprowadzono pięć serii eksperymentów z reakcjami chemicznymi (5.4)–(5.5). Objętości mieszanych roztworów były odpowiednio: $V_1 = 1968 \text{ cm}^3$ (kwas i ester) i $V_2 = 82 \text{ cm}^3$ (zasada). Początkowe stężenie NaOH było $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, a początkowe stężenia HCl i $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ były $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$.

W pierwszej serii doświadczeń zbadano wpływ częstości obrotów mieszadła na selektywność podczas mieszania cieczy o równych lepkościach. Przedstawione na rysunku 5.20 wyniki tych pomiarów wskazują, że wzrost częstości obrotów mieszadła n z 0.5 do 2.5 obr/s doprowadził do obniżenia się selektywności X z 0.32 do 0.18 . Świadczy to o bardzo znaczącej, choć niecałkowitej poprawie warunków mieszania w reaktorze.

W dwóch kolejnych seriach doświadczeń zbadano wpływ stosunku lepkości mieszanych cieczy μ_2/μ_1 na selektywność X dla częstości obrotów mieszadła $n = 0.5 \text{ obr/s}$ i dwóch różnych szybkości dozowania roztworu zasady Q_2 równych odpowiednio $1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ (2 seria) i $3 \text{ cm}^3/\text{min}$ (3 seria). Wyniki tych pomiarów pokazane na rys. 5.21 dowodzą, że na tym poziomie intensywności mieszania wpływ różnicy lepkości mieszanych cieczy na przebieg reakcji testowych jest ograniczony. Większość zmierzonych w tych warunkach selektywności X zawiera się w przedziale od 0.29 do 0.33 . Wyjątek stanowią dwa wyniki uzyskane wtedy, gdy roztwór zasady miał dwukrotnie mniejszą lepkość niż roztwór kwasu i estru, a zmierzone selektywności były najniższe ($X \approx 0.26$). Nie stwierdzono również wyraźnego wpływu szybkości dozowania zasady Q_2 na warunki mikromieszania.

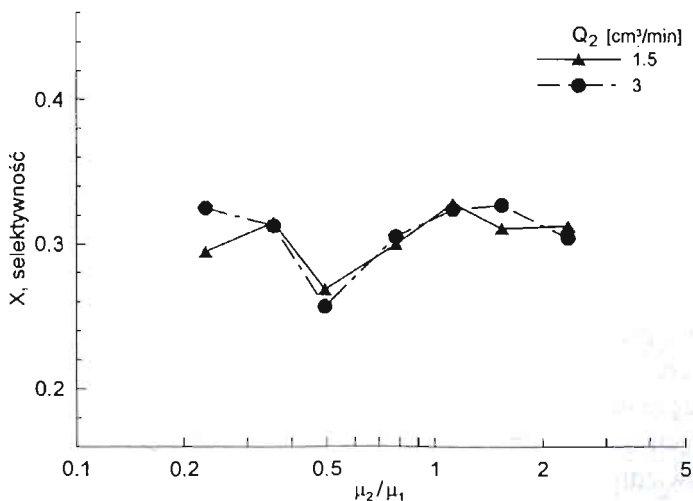
W dwóch ostatnich seriach doświadczeń, przeprowadzonych w układzie nr 1, zbadano wpływ stosunku lepkości μ_2/μ_1 na selektywność X dla częstości obrotów mieszadła $n = 1 \text{ obr/s}$ (4 seria) i 2 obr/s (5 seria) dla jednej szybkości dozowania zasady $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$. Wyniki tych pomiarów, przedstawione na rys. 5.22, wskazują, że w obu seriach najniższe selektywności $X = 0.26$ dla $n = 1 \text{ obr/s}$ i $X = 0.20$ dla $n = 2 \text{ obr/s}$ uzyskano dla najniższego stosunku lep-

kości $\mu_2/\mu_1 = 0.23$. Z kolei najwyższe selektywności $X = 0.31$ dla $n = 1$ obr/s i $X = 0.28$ dla $n = 2$ obr/s uzyskano dla $\mu_2/\mu_1 = 1.6$. Dalsze zwiększenie stosunku lepkości prowadziło do poprawy warunków mikromieszania podobnie jak w seriach 2 i 3 dla częstości obrotów $n = 0.5$ obr/s.



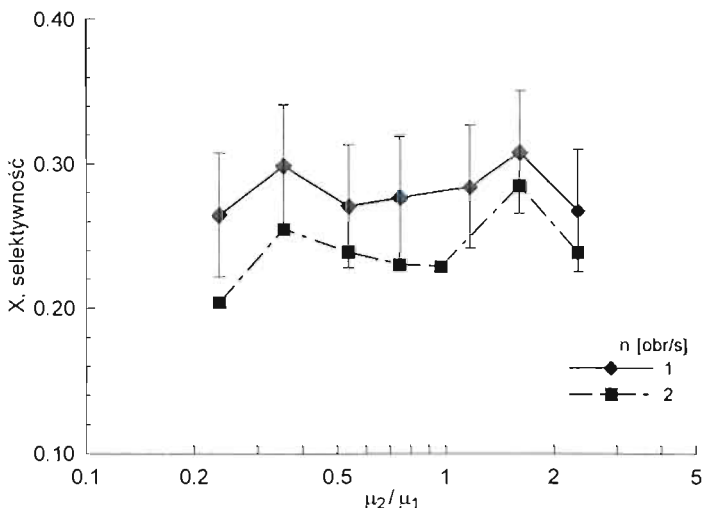
Rys. 5.20. Wpływ częstości obrotów mieszadła na selektywność (układ nr 1); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Fig. 5.20. Effect of agitator revolution frequency on selectivity (system no 1); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$



Rys. 5.21. Wpływ stosunku lepkości i szybkości dozowania NaOH na selektywność (układ nr 1); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0.5$ obr/s

Fig. 5.21. Effect of viscosity ratio and NaOH dosing rate on selectivity (system no 1); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0.5$ rps



Rys. 5.22. Wpływ stosunku lepkości i częstości obrotów na selektywność (układ nr 1); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$

Fig. 5.22. Effect of viscosity ratio and revolution frequency on selectivity (system no 1); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$

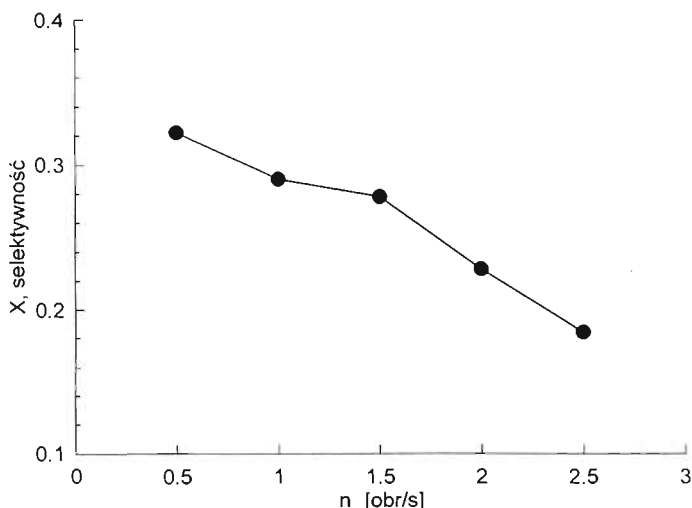
Na rysunku 5.22 zaznaczono również słupki błędów obliczone dla 3 serii pomiarów. Słupki te ilustrują błędy maksymalne, które teoretycznie mogłyby być popełnione w trakcie doświadczeń, gdyby nastąpiła kumulacja wszystkich możliwych błędów pomiarowych. Wystąpienie tego typu kumulacji jest bardzo mało prawdopodobne. Nie można jednak całkowicie wykluczyć tego, że przedstawiony na rys. 5.22 wpływ stosunku lepkości na selektywność jest częściowo spowodowany błędami pomiarowymi.

Metodę wyznaczania błędu maksymalnego i przykładowe obliczenia tego błędu przedstawiono szczegółowo w Załączniku C.

W reaktorze z mieszadłem ślimakowym o krótkim skoku uzwojenia (układ nr 2) przeprowadzono łącznie 5 serii eksperymentów z reakcjami równoległymi (5.4)–(5.5). Trzy pierwsze serie przeprowadzono, mieszając ze sobą roztwór kwasu i estru o objętości $V_1 = 1670 \text{ cm}^3$ i roztwór zasady o objętości $V_2 = 92.8 \text{ cm}^3$. Początkowe stężenie NaOH było $c_{A0} = 182.4 \text{ mol/m}^3$, a początkowe stężenia HCl i $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ były $c_{B0} = c_{C0} = 10.13 \text{ mol/m}^3$. W pozostałych dwóch seriach mieszano ze sobą roztwory reagentów o objętościach odpowiednio: $V_1 = 1680 \text{ cm}^3$ (roztwór kwasu i esteru) i $V_2 = 70 \text{ cm}^3$ (roztwór zasady). Początkowe stężenie NaOH było $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, a początkowe stężenia HCl i $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ były $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$.

W pierwszej serii doświadczeń zbadano wpływ częstości obrotów mieszadła na selektywność podczas mieszania cieczy o równych lepkościach. Wyniki

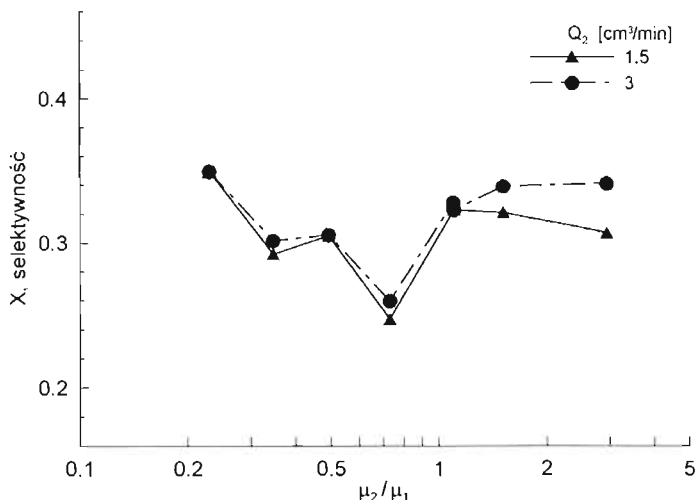
tych pomiarów, przedstawione na rys. 5.23, różnią się bardzo nieznacznie od wyników uzyskanych w układzie nr 1 i pokazanych na rys. 5.20. Nie musi to oznaczać, że skok uzwojenia ślimaka nie wpływa na średnią szybkość deformacji elementów cieczy przepływającej przez dyfuzor. Większa szybkość deformacji elementów cieczy uzyskiwana dla mieszadła o dłuższym skoku uzwojenia mogła zostać skompensowana przez dłuższy czas przebywania elementów cieczy w strefie intensywnego mieszania (dyfuzorze) dla mieszadła o krótszym skoku uzwojenia.



Rys. 5.23. Wpływ częstości obrotów mieszadła na selektywność (układ nr 2); $c_{A0} = 182.4 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.13 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 18$, $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Fig. 5.23. Effect of agitator revolution frequency on selectivity (system no 2); $c_{A0} = 182.4 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.13 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 18$, $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\mu_1 = \mu_2 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

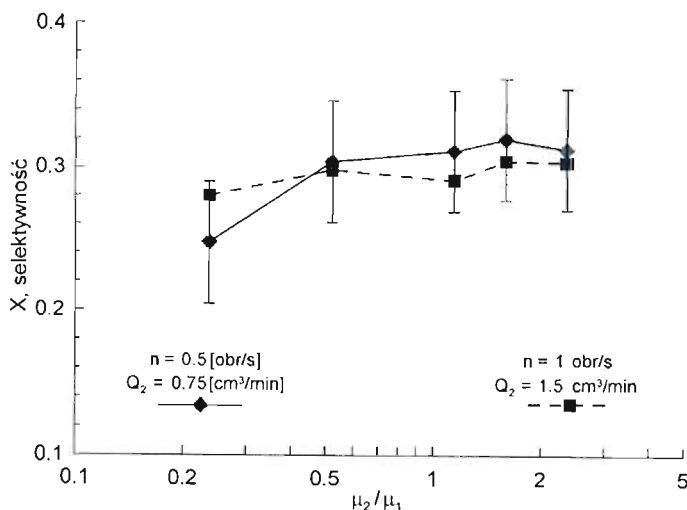
W drugiej i trzeciej serii doświadczeń zbadano wpływ stosunku lepkości mieszanych cieczy μ_2/μ_1 i szybkości dozowania roztworu zasady Q_2 na selektywność X dla częstości obrotów mieszadła $n = 0.5 \text{ obr/s}$. Pomiary te wykazały większy wpływ stosunku lepkości mieszanych cieczy na selektywność reakcji równoległych (rys. 5.24) niż to miało miejsce w przypadku układu nr 1 (rys. 5.21). Najniższą selektywność ($X \approx 0.25$), a tym samym najlepsze warunki mikromieszania, uzyskano dla stosunku lepkości $\mu_2/\mu_1 = 0.73$. Z kolei najwyższą selektywność ($X \approx 0.35$) uzyskano zmniejszając stosunek lepkości μ_2/μ_1 do poziomu 0.23. Podobnie jak w przypadku układu nr 1, stwierdzono niewielki wpływ szybkości dozowania roztworu zasady Q_2 na warunki mikromieszania. W odróżnieniu jednak od układu nr 1, gdzie wpływ czasu dozowania był niejednoznaczny, wydłużenie czasu dozowania roztworu zasady w układzie nr 2 albo obniżało selektywność końcową, albo nie wpływało na nią (rys. 5.24).



Rys. 5.24. Wpływ stosunku lepkości i szybkości dozowania NaOH na selektywność (układ nr 2); $c_{A0} = 182.4 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.13 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 18$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0.5 \text{ obr/s}$
 Fig. 5.24. Effect of viscosity ratio and NaOH dosing rate on selectivity (system no 2); $c_{A0} = 182.4 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10.13 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 18$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0.5 \text{ rps}$

W dwóch ostatnich seriach doświadczeń, przeprowadzonych w układzie nr 2, zbadano wpływ stosunku lepkości μ_2/μ_1 i częstości obrotów mieszadła na selektywność X , przy czym wzrostowi częstości obrotów mieszadła z $n = 0.5 \text{ obr/s}$ (4 seria) do 1 obr/s (5 seria) towarzyszył wzrost szybkości dozowania roztworu zasady z $Q_2 = 0.75 \text{ cm}^3/\text{min}$ do $1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Wiążąc wzrost częstości obrotów mieszadła z proporcjonalnym wzrostem szybkości dozowania można wyeliminować wpływ początkowej średnicy strumienia roztworu zasady na selektywność. Wyniki tych pomiarów, przedstawione na rys. 5.25, wskazują, że dwukrotny wzrost częstości obrotów mieszadła prowadzi do spadku selektywności końcowej, o ile stosunek lepkości μ_2/μ_1 jest większy od 0.5. Odwrócenie tej sytuacji dla stosunku lepkości $\mu_2/\mu_1 = 0.24$ mogło być wywołane błędem pomiarowym. W obu seriach najniższe selektywności uzyskano dla najmniejszego stosunku lepkości $\mu_2/\mu_1 = 0.24$. Z kolei największe selektywności w 4 i 5 serii pomiarów osiągnięto dla stosunku lepkości $\mu_2/\mu_1 = 1.6$. Dalsze zwiększenie tego stosunku wywołało nieznaczny spadek selektywności.

Podsumowując wyniki pomiarów selektywności w reaktorze z mieszadłem ślimakowym można stwierdzić, że w obu badanych układach zidentyfikowano wpływ częstości obrotów mieszadła na przebieg reakcji równoległych (5.4)–(5.5). Z drugiej strony okazało się jak skomplikowany i niejednoznaczny może być wpływ stosunku lepkości mieszanych cieczy na procesy zachodzące na poziomie molekularnym. W kolejnym podrozdziale zostanie przedstawiona interpretacja zaobserwowanych faktów doświadczalnych przy użyciu wielowymiarowego modelu mikromieszania.



Rys. 5.25. Wpływ stosunku lepkości, szybkości dozowania NaOH i częstości obrotów mieszadła na selektywność (układ nr 2); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Fig. 5.25. Effect of viscosity ratio, NaOH dosing rate and agitator revolution frequency on selectivity (system no 2); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

5.4.4. Porównanie modelu z eksperymentem

Wizualizacja mieszania przeprowadzona przy użyciu reakcji odbarwienia jodu tiosiarczanem sodu (5.1) wykazała, że prawie natychmiast po wypłynięciu z rurki dozującej cylindryczny strumień roztworu jodu był unoszony i deformowany przez strumień cieczy wpływający do dyfuzora (rys. 5.15–5.17).

Dokładna analiza filmów dokumentujących przebieg doświadczeń w obu reaktorach wykazała, że elementy cieczy wpływające do dyfuzora miały zarówno składową osiową, jak i składową obwodową prędkości. Potwierdzają to także wyniki symulacji numerycznych pola prędkości cieczy, uzyskane przez Kunczewicza i in. [153], dla mieszalnika o podobnej geometrii. Zgodnie z tymi wynikami prędkość obwodowa cieczy w dyfuzorze najpierw narasta w przybliżeniu proporcjonalnie do odległości od osi mieszadła, a następnie w połowie odległości między wałem mieszadła a wewnętrzną ścianką dyfuzora zaczyna maleć, aż osiągnie zero na ściance dyfuzora.

W obu reaktorach z mieszadłem ślimakowym wylot z rurki dozującej znajdował się kilka milimetrów nad górną krawędzią dyfuzora i dokładnie w połowie odległości między wałem mieszadła a ścianką wewnętrzną dyfuzora. Na tej podstawie przyjęto, że prędkość obwodową cieczy unoszącej strumień roztworu zasady można oszacować jako

$$v_{\theta} \approx 2\pi n R_3 \quad (5.26)$$

gdzie R_3 to odległość osi rurki dozującej od osi mieszadła równa 24 mm (rys. 5.14).

Z kolei średnią prędkość osiową cieczy wpływającej do dyfuzora można wyznaczyć, wykorzystując znajomość czasu cyrkulacji cieczy w reaktorze

$$v_z = \frac{Q}{\pi(R_2^2 - R_1^2)} = \frac{V}{\pi(R_2^2 - R_1^2)t_c} \quad (5.27)$$

gdzie R_1 i R_2 to promień zewnętrzny wału mieszadła i promień wewnętrzny dyfuzora.

Ostatecznie efektywny promień strumienia roztworu zasady tuż po wypłygnięciu z rurki dozującej można w obliczyć wykorzystując równanie ciągłości

$$a_0 = \sqrt{\frac{Q_2}{\pi \sqrt{v_\theta^2 + v_z^2}}} \quad (5.28)$$

W tabelach 5.1 oraz 5.2 przedstawiono wartości: początkowego promienia strumienia roztworu zasady, wydajności pompowania mieszadła, czasów cyrkulacji i przebywania w dyfuzorze obliczone ze wzorów (5.22)–(5.28) dla szybkości dozowania równej $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$ i objętości cieczy znajdującej się w reaktorze w połowie procesu dozowania $V = V_1 + V_2/2$.

Tabela 5.1. Wpływ częstości obrotowej mieszadła na parametry charakteryzujące makromieszanie w układzie nr 1 oraz na początkowy promień strumienia roztworu zasady

n [obr/s]	t_c [s]	t_p [s]	Q [cm^3/s]	Q_2/Q	a_0 [mm]
0.5	26.5	6.6	75.7	$6.61 \cdot 10^{-4}$	0.45
1	13.1	3.2	154.1	$3.25 \cdot 10^{-4}$	0.32
2	8.6	2.1	231.3	$2.14 \cdot 10^{-4}$	0.26
2.5	6.3	1.5	308.7	$1.58 \cdot 10^{-4}$	0.23
3	5.0	1.2	402.4	$1.24 \cdot 10^{-4}$	0.20

Tabela 5.2. Wpływ częstości obrotowej mieszadła na parametry charakteryzujące makromieszanie w układzie nr 2 oraz na początkowy promień strumienia roztworu zasady

n [obr/s]	t_c [s]	t_p [s]	Q [cm^3/s]	Q_2/Q	a_0 [mm]
0.5	67.3	15.5	25.5	$1.96 \cdot 10^{-3}$	0.46
1	33.4	7.7	51.3	$9.74 \cdot 10^{-4}$	0.32
2	22.1	5.0	77.6	$6.44 \cdot 10^{-4}$	0.26
2.5	16.4	3.8	104.4	$4.79 \cdot 10^{-4}$	0.23
3	13.0	3.0	131.8	$3.80 \cdot 10^{-4}$	0.20

Przyjęcie w obliczeniach selektywności efektywnego wlotowego i zbliżonego do rzeczywistego, promienia strumienia roztworu zasady a_0 , wyznaczonego ze wzoru (5.28), a nie promienia wylotu z rurki dozującej równego 1.2 mm (rys. 5.14), pozwoliło wyeliminować wpływ zaburzenia pola prędkości przez rurkę dozującą na obliczenia średniej szybkości deformacji elementów cieczy.

Podobnie jak w przypadku wytłaczarki do kalibracji przestrzennego modelu mikromieszania wykorzystano te wyniki pomiarów selektywności, które uzyskano podczas mieszania cieczy o równej lepkości w układzie nr 1 (rys. 5.20) i w układzie nr 2 (rys. 5.23). W odróżnieniu jednak od wytłaczarki, gdzie roztwory reagentów mieszano ze sobą w sposób ciągły, w reaktorze zbiornikowym mieszano je w sposób półokresowy, przy czym (patrz tabele 5.1 i 5.2) stosunek przepływu zasady do przepływu cyrkulacyjnego (Q_2/Q) zawierał się w przedziale od 0.00012 do 0.00066 w układzie nr 1 oraz od 0.00038 do 0.002 w układzie nr 2. Wykorzystując to, że roztwór zasady dozowano bardzo wolno do reaktora, podzielono, modelując mikromieszanie, całą objętość tego roztworu na $M = 20$ równych części, które kolejno wprowadzano do układu po całkowitym przereagowaniu uprzednio dodanej zasady i pełnej homogenizacji zawartości reaktora. Dokładny opis tej procedury obliczeniowej oraz metody doboru stopnia dyskretyzacji objętości roztworu zasady przedstawiono w rozdziale czwartym.

Modelując mikromieszanie w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem wzięto również pod uwagę, wykryte podczas wizualizacji mieszania, zjawisko zahamowania deformacji elementów cieczy poza dyfuzorem. Założono mianowicie, że szybkość deformacji elementów cieczy cyrkulujących w reaktorze podlega, statystycznie rzecz ujmując, cyklicznym zmianom zgodnie z zależnościami [154]

$$\alpha(t) = \begin{cases} \bar{\alpha}_p & kt_c \leq t \leq kt_c + t_p \\ 0 & kt_c + t_p < t < (k+1)t_c \end{cases} \quad k = \text{Int}(t/t_c) \quad (5.29)$$

gdzie $\bar{\alpha}_p$ to średnia szybkość deformacji elementów cieczy w dyfuzorze.

Dopasowując selektywności obliczone przy użyciu modelu mikromieszania do selektywności zmierzonych eksperymentalnie, wyznaczono średnie szybkości deformacji elementów cieczy w dyfuzorze dla różnych częstości obrotów mieszadła ślimakowego. Wyniki tego dopasowania przedstawiono na rys. 5.26. Analiza tego rysunku wskazuje, że mieszadło o dłuższym skoku uzwojenia ślimaka (układ nr 1) pozwala osiągnąć wyższe szybkości deformacji elementów cieczy niż mieszadło o krótszym skoku uzwojenia ślimaka (układ nr 2), przy czym różnica między szybkościami deformacji narasta w miarę wzrostu częstości obrotów mieszadła.

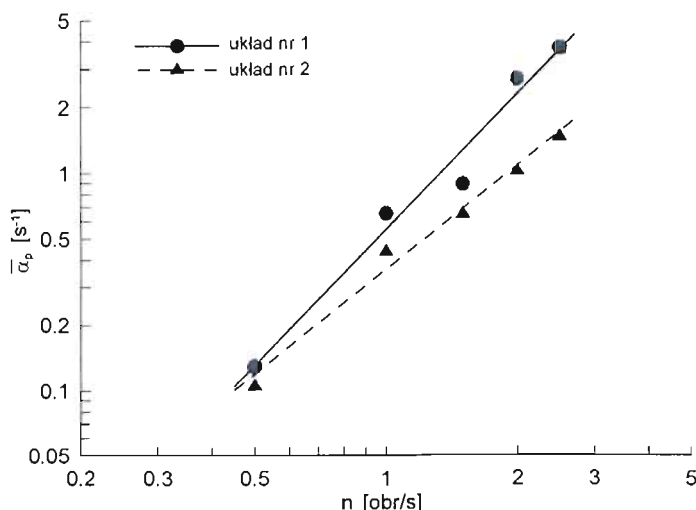
Na podstawie tych wyników wyznaczono korelacje między średnią szybkością deformacji elementów cieczy w dyfuzorze a częstością obrotów mieszadła:

a) układ nr 1 (linia ciągła na rys. 5.26)

$$\bar{\alpha}_p = 0.552n^{2.08} \quad (5.30)$$

b) układ nr 2 (linia kreskowa na rys. 5.26)

$$\bar{\alpha}_p = 0.362n^{1.60} \quad (5.31)$$



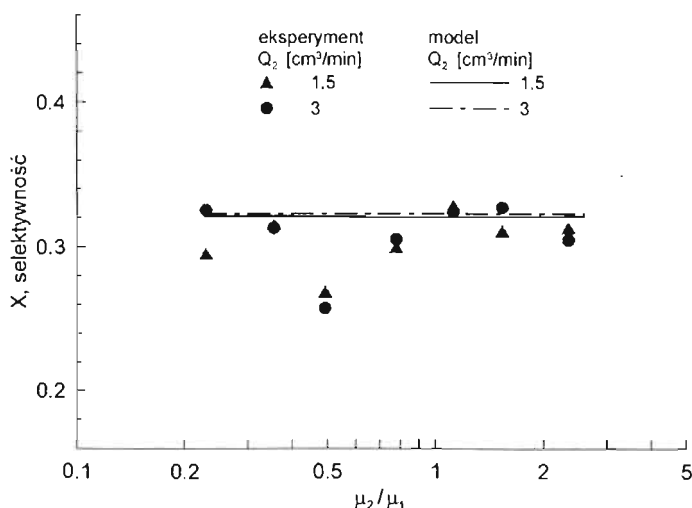
Rys. 5.26. Średnia szybkość deformacji elementów cieczy w strefie reakcji w dyfuzorze podczas mieszania płynów o równej lepkości

Fig. 5.26. Average deformation rate of liquid elements in a reaction zone in a draft tube during mixing of equally viscous liquids

Korelacje (5.30) i (5.31) wykorzystano następnie do obliczeń selektywności reakcji równoległych podczas mieszania cieczy o różnych lepkościach. Porównanie wyników tych obliczeń z eksperymentalnie wyznaczonymi wartościami selektywności było kolejnym testem poprawności przestrzennego modelu mikromieszania.

Rezultaty modelowania przebiegu reakcji testowych, wykonane dla 2 i 3 serii doświadczeń, przeprowadzonych w układzie nr 1, przedstawiono na rys. 5.27. Wyniki te wskazują na brak wpływu stosunku lepkości mieszanych cieczy i bardzo niewielki wpływ szybkości dozowania roztworu NaOH na przebieg reakcji równoległych. Sytuację tę wywołało osiągnięcie dla najniższej częstości obrotów mieszadła $n = 0.5$ obr/s maksymalnej w danych warunkach selektywności, równej w przybliżeniu 32%. Wówczas trudno jest uchwycić wpływ różnicy lepkości mieszanych cieczy na szybkości deformacji elementów płynu

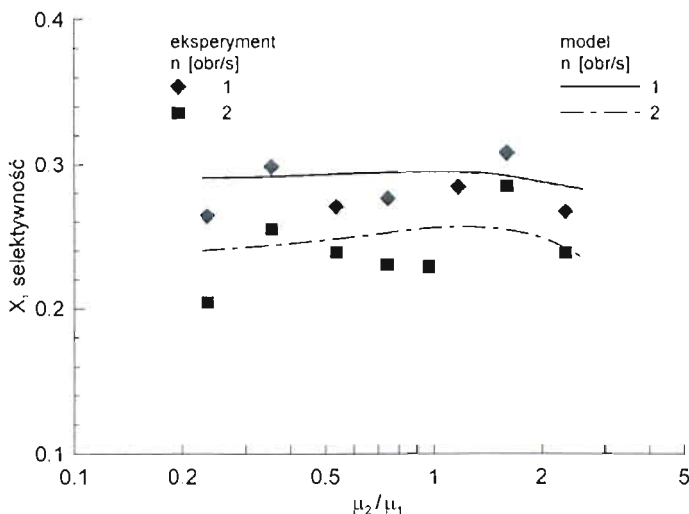
i w konsekwencji na przebieg reakcji testowych. Potwierdza to większość wyników eksperymentalnych, poza trzema przypadkami, przy czym dwa pierwsze dotyczą sytuacji, gdy stosunek lepkości μ_2/μ_1 był równy 0.49, a trzeci, gdy stosunek ten wynosił 0.23. W pierwszych dwóch przypadkach nie można jednoznacznie wyjaśnić rozbieżności, tym bardziej, że nie wystąpiły one dla wyższych częstości obrotów mieszadła. Z kolei w trzecim przypadku do powstania rozbieżności między modelem a eksperymentem mogła przyczynić się znaczna deformacja strumienia roztworu zasady już w momencie opuszczania wylotu z rurki dozującej. Świadczy o tym chociażby to, iż na skutek dwukrotnego zwiększenia szybkości dozowania Q_2 z 1.5 do 3 cm^3/min selektywności zmierzone i obliczone były praktycznie takie same.



Rys. 5.27. Porównanie modelu z eksperymentem (układ nr 1): $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0.5 \text{ obr/s}$

Fig. 5.27. Comparison of model with experiment (system no 1): $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0.5 \text{ rps}$

Kolejne rezultaty modelowania przeprowadzone dla warunków panujących w 4 i 5 serii doświadczeń, przeprowadzonych w układzie nr 1, przedstawiono na rys. 5.28. Wyniki te dowodzą, że dwukrotne zwiększenie częstości obrotów mieszadła n z 0.5 do 1 obr/s zwiększyło wpływ stosunku lepkości na selektywność do tego stopnia, że udało się przewidzieć występowanie maksimum selektywności dla $\mu_2/\mu_1 \approx 1$. Zwiększenie częstości obrotów mieszadła do $n = 2 \text{ obr/s}$ pogłębiło jeszcze wpływ stosunku lepkości na przebieg reakcji testowych, przy czym maksimum selektywności przesunęło się do punktu $\mu_2/\mu_1 \approx 1.4$. Występowanie maksimum selektywności w zakresie $1 < \mu_2/\mu_1 < 2$, a dokładnie dla $\mu_2/\mu_1 = 1.6$, potwierdzają również wyniki 4 i 5 serii testów, wykonanych w układzie nr 1.



Rys. 5.28. Porównanie modelu z eksperymentem (układ nr 1); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$

Fig. 5.28. Comparison of model with experiment (system no 1); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $Q_2 = 3 \text{ cm}^3/\text{min}$

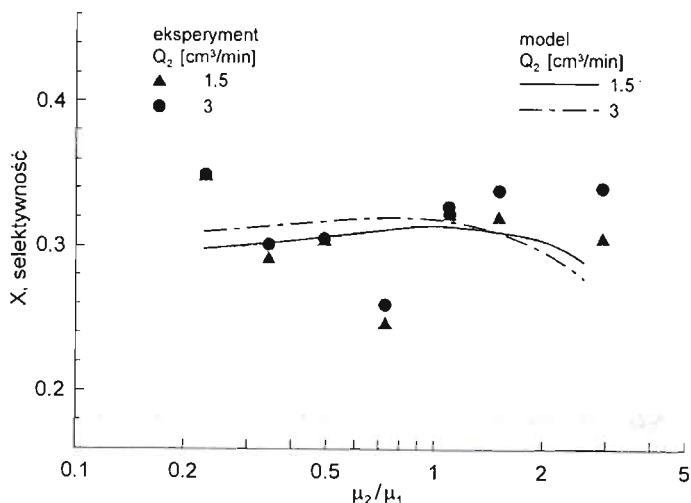
Podstawową przyczyną, dla której zaobserwowano pojawienie się maksimum selektywności dla wyższych częstotliwości obrotów mieszadła w układzie nr 1, była poprawa warunków mieszania konwekcyjnego, przejawiająca się zarówno wzrostem szybkości deformacji elementów płynu, jak i skróceniem średniego czasu cyrkulacji elementów cieczy w reaktorze. W efekcie nastąpił spadek selektywności, który stworzył margines niezbędny do uchwycenia jednego z dwóch efektów wywołanych zmianą lepkości roztworu zasady: zmiany szybkości deformacji elementów płynu tworzących strumień roztworu NaOH oraz zmiany wartości i wzajemnych relacji między współczynnikami dyfuzji molekularnej reagentów. Ten pierwszy efekt powinien powodować spadek selektywności wraz ze spadkiem lepkości roztworu zasady i taka sytuacja istotnie miała miejsce. Dowodzą tego wyniki modelowania dla $\mu_2/\mu_1 < 1$ i częściowo wyniki pomiarów dla $\mu_2/\mu_1 < 1.6$ (rys. 5.28). Ten drugi efekt powinien spowodować spadek selektywności wraz ze wzrostem lepkości roztworu zasady. Taki spadek potwierdzają zarówno doświadczenia wykonane dla $\mu_2/\mu_1 > 2$ jak i wyniki modelowania uzyskane dla $\mu_2/\mu_1 > 1.4$ (rys. 5.28).

Rozbieżność między przewidywaniami modelu a wynikami 4 i 5 serii pomiarów zaobserwowano, podobnie jak to miało miejsce w 2 serii pomiarów, dla najmniejszego stosunku $\mu_2/\mu_1 = 0.23$, kiedy to spadek selektywności był większy niż przewidywał to model mikromieszania. Przyczyna tej niezgodności była prawdopodobnie taka sama, jak to już wyjaśniono w przypadku 1 serii pomiarów.

Porównanie rezultatów modelowania przebiegu reakcji równoległych z wynikami 2 i 3 oraz 4 i 5 serii doświadczeń, wykonanych w układzie nr 2, przedstawiono na rys. 5.29–5.30. Jak widać w drugim układzie, model mikromieszania przewidział występowanie maksimum selektywności we wszystkich seriach doświadczeń. Znalazło to swoje potwierdzenie w wynikach drugiej ($n = 0.5$ obr/s, $Q_2 = 1.5$ cm³/min, $V_1/V_2 = 18$) i czwartej ($n = 0.5$ obr/s, $Q_2 = 0.75$ cm³/min, $V_1/V_2 = 24$) serii pomiarów. Natomiast wyniki uzyskane w trzeciej ($n = 0.5$ obr/s, $Q_2 = 3$ cm³/min, $V_1/V_2 = 18$) i piątej ($n = 1$ obr/s, $Q_2 = 1.5$ cm³/min, $V_1/V_2 = 24$) serii pomiarów wykazują już tylko wzrost selektywności dla $\mu_2/\mu_1 > 1$, chociaż w przypadku tej ostatniej serii testów rozbieżność między modelem a doświadczeniem jest mała.

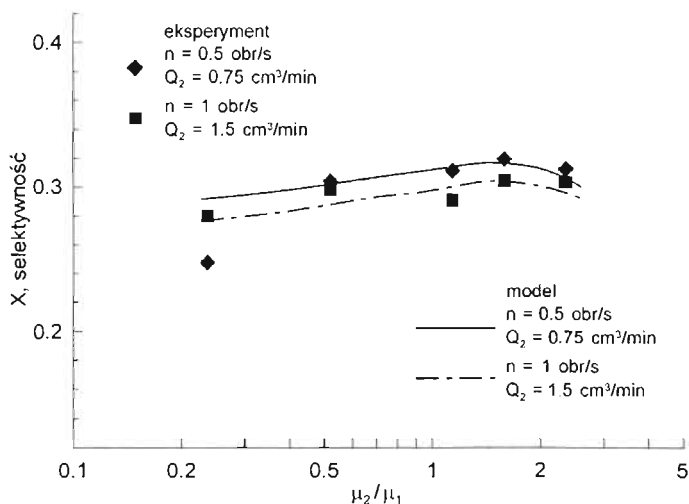
To, że w drugim reaktorze model przewiduje występowanie maksimum selektywności już dla najniższej częstości obrotów mieszadła, wynika z małej wydajności pompowania mieszadła, a tym samym dłuższego niż pierwszym reaktorze czasu przebywania elementów cieczy w strefie intensywnego mieszania w dyfuzorze.

Kilka wyników pomiarów wykonanych w ramach 2 i 3 serii doświadczeń wyraźnie odbiega od przewidywań modelu mikromieszania (rys. 5.29), ale punkty te odbiegają również od ogólnej tendencji zmian selektywności pod wpływem zmian stosunku lepkości mieszanych cieczy, zaobserwowanej w pozostałych seriach doświadczeń.



Rys. 5.29. Porównanie modelu z eksperymentem (układ nr 2); $c_{A0} = 182.4$ mol/m³, $c_{B0} = c_{C0} = 10.13$ mol/m³, $V_1/V_2 = 18$, $\mu_1 = 0.33$ Pa·s, $n = 0.5$ obr/s

Fig. 5.29. Comparison of model with experiment (system no 2); $c_{A0} = 182.4$ mol/m³, $c_{B0} = c_{C0} = 10.13$ mol/m³, $V_1/V_2 = 18$, $\mu_1 = 0.33$ Pa·s, $n = 0.5$ rps



Rys. 5.30. Porównanie modelu z eksperymentem (układ nr 2); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Fig. 5.30. Comparison of model with experiment (system no 2); $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$, $c_{B0} = c_{C0} = 10 \text{ mol/m}^3$, $V_1/V_2 = 24$, $\mu_1 = 0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Podsumowując wyniki porównania ze sobą rezultatów doświadczeń i modelowania, można stwierdzić, że nawet w tak złożonym, niestacjonarnym i wysoce niejednorodnym polu przepływu cieczy, jaki występował w obu reaktorach z mieszadłem ślimakowym i dyfuzorem, udało się w większości przypadków właściwie określić wpływ warunków procesowych na selektywność. Zrobiono to, łącząc przestrzenny model mikromieszania z bardzo prostym opisem makromieszania w badanym układzie, przy jednoczesnym braku dokładnych danych o historii deformacji elementów cieczy w strefie reakcji. Wykorzystując wyniki pomiarów selektywności, uzyskanych podczas mieszania cieczy o równych lepkościach, wyznaczono zależność między średnią szybkością deformacji elementów cieczy w dyfuzorze a częstością obrotów mieszadła. Następnie poprawnie przewidziano, że wzrost intensywności mieszania w układzie zwiększa wpływ różnicy lepkości mieszanych cieczy na przebieg mikromieszania. Na koniec przewidziano i wyjaśniono, dlaczego wzrost stosunku lepkości mieszanych cieczy do pewnego momentu pogarsza a później nieoczekiwanie poprawia warunki mikromieszania.

6. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono rozwój wiedzy na temat mechanizmów na poziomie molekularnym płynów (mikromieszania) w przepływie laminarnym, tj.:

deformacji elementów płynu, dyfuzji molekularnej i erozji. Omówiono modele, które pozwalają przewidzieć, jak różnica lepkości mieszanych płynów oraz napięcie międzyfazowe oddziałują na: zmiany kształtu elementów płynu, tworzenie się nowej powierzchni kontaktu płynów i stabilność hydrodynamiczną przepływu. Przeprowadzono krytyczną analizę dostępnych w literaturze koncepcji modelowania mikromieszania z reakcją chemiczną w przepływie laminarnym pod kątem ich wykorzystania do opisu mieszania płynów różniących się lepkością. Przedyskutowano również przydatność różnych metod symulacji numerycznej kinematyki mieszania w przepływie laminarnym oraz teorii chaosu deterministycznego do opisu procesu deformacji elementów płynu w mieszalnikach.

Na podstawie przeglądu literatury wykazano, że większość modeli, opisujących mikromieszanie w przestrzeni czasu (ujęcie Lagrange'a), bazuje na jednowymiarowym opisie transportu masy. Ten uproszczony sposób opisu mikromieszania nie pozwala uchwycić wpływu kształtu elementów płynu i różnic lepkości na przebieg mikromieszania i reakcji chemicznych, co może prowadzić to błędnemu wyznaczeniu np. czasu mieszania lub stopnia konwersji reagentów. Z kolei istniejące już wielowymiarowe modele mikromieszania stwarzają poważne trudności natury matematycznej, uniemożliwiające ich praktyczne zastosowanie do opisu mieszania płynów o różnej lepkości.

Metody obliczeniowej mechaniki płynów pozwalają na uzyskanie poprawnego opisu kinematyki mieszania laminarnego płynów w przestrzeni fizycznej (ujęcie Eulera), zwłaszcza dla krótkich czasów mieszania. Jednak w przypadku symulacji mieszania płynów o różnej lepkości obserwuje się szybką kumulację błędów obliczeniowych dla długich czasów mieszania. Metody obliczeniowej mechaniki płynów nie wymagają aproksymacji składu otoczeń poszczególnych elementów płynu i teoretycznie mogłyby być szeroko zastosowane do symulacji mikromieszania z reakcją chemiczną, gdyby nie bardzo małe rozmiary obszarów, w których efektywnie zachodzi mikromieszanie, w stosunku do skali całego układu.

Kompromisowym rozwiązaniem problemu modelowania mieszania płynów jest powiązanie ze sobą obu sposobów opisu mieszania. Po to jednak, aby takie połączenie odniosło sukces, model opisujący mikromieszanie w przestrzeni czasu, musi uwzględniać wpływ kształtu niewymieszanych pakietów płynu i różnicy lepkości płynów na deformację i dyfuzję molekularną składników mieszaniny. I dlatego, następnie zajęto się zagadnieniami, których rozwiązanie doprowadziło do stworzenia właśnie takiego modelu mikromieszania.

Po pierwsze, skorygowano obowiązującą w literaturze koncepcję efektywności energetycznej mieszania kinematycznego i pokazano jak ją wykorzystać do wyznaczania wpływu kształtu deformowanych elementów płynu i typu lokalnego pola prędkości na szybkość tworzenia się nowej powierzchni kontaktu mieszanych płynów. W efekcie stworzono metodę pozwalającą określić, kiedy zastosowanie jednowymiarowego modelu mikromieszania do opisu

mieszania płynów o równej lepkości jest dopuszczalne oraz jaki typ lokalnego pola prędkości gwarantuje uzyskanie w danych warunkach procesowych największej szybkości tworzenia nowej powierzchni kontaktu.

Po drugie, wykorzystując teorię odkształcenia sprężystego Eshelby'ego, wyznaczono skalę i ramy czasowe wpływu różnicy lepkości mieszanych płynów na przebieg deformacji elementów płynu o różnych kształtach początkowych i tworzenia się nowej powierzchni kontaktu płynów. Biorąc pod uwagę te dane można, jednoznacznie zidentyfikować skalę przyspieszenia lub opóźnienia przebiegu procesu deformacji elementów płynu wywołaną różnicą lepkości.

Po trzecie, opracowano wielowymiarowy model mikromieszania, bazujący na równaniu bilansu materiałowego składników mieszaniny (inertnych i/lub reagujących), opisującym trójwymiarowy transport masy wewnątrz i na zewnątrz deformowanego elementu płynu o lepkości równej lub różnej od otoczenia. Praktyczne wykorzystanie tego modelu do opisu mieszania płynów o różnej lepkości nie nastęrcza już większych trudności, w odróżnieniu od wcześniejszych modeli wielowymiarowych, pod warunkiem zastosowania odpowiedniej transformacji współrzędnych czasoprzestrzennych.

Po czwarte, wykorzystując opracowany model mikromieszania, zaproponowano i przetestowano metodę identyfikującą zakres charakterystycznych skal czasowych procesu mikromieszania, w którym można bezpiecznie stosować jednowymiarowy opis mikromieszania. Główną zaletą tej metody jest jej elastyczność, polegająca na możliwości wyboru własnej definicji czasu mieszania, dostosowanej do realizacji konkretnego celu operacji mieszania.

Wreszcie po piąte, zweryfikowano przestrzenny model mikromieszania przez porównanie wyników obliczeń z wynikami pomiarów selektywności reakcji równoległych podczas mieszania cieczy o równej i różnej lepkości w dwóch różnych układach: wytłaczarce dwuśrubowej o działaniu ciągłym i reaktorze zbiornikowym z mieszadłem ślimakowym i dyfuzorem o działaniu półokresowym. Porównanie to przebiegło w większości przypadków pozytywnie.

ZAŁĄCZNIK A

Składowe pierwszego tensora Eshelby'ego wyznaczają się z zależności [36]

$$S_{iii} = \frac{3}{4\pi} a_i^2 I_{ii} \quad (A1)$$

$$S_{ijj} = \frac{3}{4\pi} a_j^2 I_{ij} \quad \text{dla } i \neq j \quad (A2)$$

$$S_{ijj} = \frac{3}{8\pi} (a_i^2 + a_j^2) I_{ij} \quad \text{dla } i \neq j \quad (A3)$$

We wzorach (A1)–(A3) symbole I_i i I_{ij} oznaczają całki

$$I_i = 2\pi a_1 a_2 a_3 \int_0^{+\infty} \frac{du}{(a_i^2 + u)\Delta(u)} \quad (\text{A4})$$

$$I_{ii} = 2\pi a_1 a_2 a_3 \int_0^{+\infty} \frac{du}{(a_i^2 + u)^2 \Delta(u)} \quad (\text{A5})$$

$$I_{ij} = \frac{2}{3} \pi a_1 a_2 a_3 \int_0^{+\infty} \frac{du}{(a_i^2 + u)(a_j^2 + u)\Delta(u)} \quad \text{dla } i \neq j \quad (\text{A6})$$

gdzie

$$\Delta(u) = \sqrt{(a_1^2 + u)(a_2^2 + u)(a_3^2 + u)} \quad (\text{A7})$$

Całki te spełniają następujące równości

$$\sum_{i=1}^3 I_i = 4\pi \quad (\text{A8})$$

$$\sum_{j=1}^3 I_{ij} = \frac{4\pi}{3a_i^2} \quad (\text{A9})$$

$$\sum_{j=1}^3 a_j^2 I_{ij} = I_i \quad (\text{A10})$$

Pozostałe niezerowe składowe pierwszego tensora Eshelby'ego można wyznaczyć, wykorzystując jego symetrię względem obu par wskaźników

$$S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{jilk} = S_{ijlk} \quad (\text{A11})$$

Zerowe składowe pierwszego tensora Eshelby'ego to te, w których przynajmniej jeden ze wskaźników występuje nieparzystą liczbę razy, np. S_{1112} lub S_{1223} .

Składowe drugiego tensora Eshelby'ego wyznacza się z zależności [36, 49]

$$\Pi_{ijij} = \frac{1}{2}(S_{jiii} - S_{ijij}) \quad \text{dla } i \neq j \quad (\text{A12})$$

Pozostałe niezerowe składowe tego tensora oblicza się wykorzystując jego symetrię względem drugiej pary wskaźników i antysymetrię względem pierwszej pary wskaźników

$$\Pi_{ijij} = \Pi_{jiij} = -\Pi_{jiji} = -\Pi_{ijji} \quad \text{dla } i \neq j \quad (\text{A13})$$

Te składowe drugiego tensora Eshelby'ego, których nie można wyznaczyć ze wzorów (A12)–(A13), są równe zeru, np.: Π_{1111} , Π_{1122} lub Π_{1123} .

Dalej zestawiono całki niezbędne do obliczeń tensorów Eshelby'ego dla kilku reprezentatywnych kształtów elementów płynu.

1. Kula o promieniu a_0

$$I_1 = \frac{4\pi}{3}, \quad I_{12} = \frac{4\pi}{15a_0^2}, \quad I_{11} = 3I_{12} \quad (\text{A14})$$

2. Elipsoida obrotowa spłaszczona o półosiach $a_1 = a_2 > a_3$

$$I_1 = \frac{2\pi a_1^2 a_3}{(a_1^2 - a_3^2)^{3/2}} \left[\arccos\left(\frac{a_3}{a_1}\right) - \frac{a_3}{a_1} \sqrt{1 - \frac{a_3^2}{a_1^2}} \right], \quad I_3 = 4\pi - 2I_1 \quad (\text{A15})$$

$$I_{13} = \frac{1}{3} \frac{4\pi - 3I_1}{a_1^2 - a_3^2}, \quad I_{12} = \frac{\pi}{3a_1^2} - \frac{1}{4} I_{13}, \quad I_{11} = 3I_{12}, \quad I_{33} = \frac{4}{3} \frac{\pi}{a_3^2} - 2I_{13} \quad (\text{A16})$$

3. Elipsoida obrotowa wydłużona o półosiach $a_1 = a_2 < a_3$

$$I_1 = \frac{2\pi a_1^2 a_3}{(a_3^2 - a_1^2)^{3/2}} \left[\frac{a_3}{a_1} \sqrt{\frac{a_3^2}{a_1^2} - 1} - \operatorname{arccch}\left(\frac{a_3}{a_1}\right) \right] \quad (\text{A17})$$

4. Elipsoida o różnych długościach półosi $a_1 > a_3 > a_2$

$$I_1 = \frac{4\pi a_1 a_2 a_3}{(a_1^2 - a_3^2)(a_1^2 - a_2^2)^{1/2}} [F(\theta, k) - E(\theta, k)] \quad (\text{A18})$$

$$I_2 = \frac{4\pi a_1 a_2 a_3}{(a_3^2 - a_2^2)(a_1^2 - a_2^2)^{1/2}} \left[\frac{a_3}{a_1 a_2} \sqrt{a_1^2 - a_2^2} - E(\theta, k) \right] \quad (\text{A19})$$

$$I_3 = 4\pi - I_1 - I_2 \quad (\text{A20})$$

$$I_{12} = \frac{1}{3} \frac{I_2 - I_1}{a_1^2 - a_2^2}, \quad I_{13} = \frac{1}{3} \frac{I_3 - I_1}{a_1^2 - a_3^2}, \quad I_{23} = \frac{1}{3} \frac{I_3 - I_2}{a_2^2 - a_3^2} \quad (\text{A21})$$

$$I_{11} = \frac{4\pi}{3a_1^2} - I_{12} - I_{13}, \quad I_{22} = \frac{4\pi}{3a_2^2} - I_{12} - I_{23}, \quad I_{33} = \frac{4\pi}{3a_3^2} - I_{13} - I_{23} \quad (\text{A22})$$

5. Włókno eliptyczne o półosiach a_1 , a_2 oraz $a_3 \longrightarrow +\infty$

$$I_1 = \frac{4\pi a_1}{a_1 + a_2}, \quad I_2 = \frac{4\pi a_2}{a_1 + a_2}, \quad I_3 = 0 \quad (\text{A23})$$

$$I_{12} = \frac{4\pi}{3(a_1 + a_2)^2}, \quad I_{11} = \frac{4\pi}{3a_1^2} - I_{12}, \quad I_{22} = \frac{4\pi}{3a_2^2} - I_{12} \quad (\text{A24})$$

$$\lim_{a_3 \rightarrow \infty} a_3^2 I_{13} = \frac{1}{3} I_1, \quad \lim_{a_3 \rightarrow \infty} a_3^2 I_{23} = \frac{1}{3} I_2, \quad \lim_{a_3 \rightarrow \infty} a_3^2 I_{33} = 0 \quad (\text{A25})$$

Użyte we wzorach (A18)–(A19) symbole F i E oznaczają funkcje eliptyczne, odpowiednio pierwszego i drugiego rodzaju

$$F(\theta, k) = \int_0^{\sin \theta} \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}} \quad (\text{A26})$$

$$E(\theta, k) = \int_0^{\sin \theta} \sqrt{\frac{1-k^2x^2}{1-x^2}} dx \quad (\text{A27})$$

Argumenty tych funkcji to

$$\theta = \arcsin \sqrt{\frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2}}, \quad k = \sqrt{\frac{a_1^2 - a_3^2}{a_1^2 - a_2^2}} \quad (\text{A28})$$

ZAŁĄCZNIK B

Funkcja potencjału harmonicznego dla elipsoidy jest równa [78]

$$\Phi(x_1, x_2, x_3) = \pi a_1 a_2 a_3 \int_{\lambda}^{+\infty} \frac{U(u) du}{\Delta(u)} \quad (\text{B1})$$

gdzie funkcja $\Delta(u)$ dana jest wzorem (A7), a funkcja $U(u)$ ma postać

$$U(u) = 1 - \sum_{i=1}^3 \frac{x_i^2}{a_i^2 + u} \quad (\text{B2})$$

Dolna granica całkowania λ we wzorze (B1) to najmniejszy pierwiastek równania $U(\lambda) = 0$.

Pochodne funkcji potencjału harmonicznego ϕ wynoszą odpowiednio

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_i} = -2\pi a_1 a_2 a_3 x_i \int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_i^2 + u)\Delta(u)} \quad (\text{B3})$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{2\pi a_1 a_2 a_3 x_i}{(a_i^2 + \lambda)\Delta(\lambda)} \frac{\partial \lambda}{\partial x_j} \quad \text{dla } i \neq j \quad (\text{B4})$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} = 2\pi a_1 a_2 a_3 \left[\frac{x_i}{(a_i^2 + \lambda)\Delta(\lambda)} \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} - \int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_i^2 + u)\Delta(u)} \right] \quad (\text{B5})$$

Funkcja potencjału biharmonicznego dla elipsoidy jest [78]

$$\psi(x_1, x_2, x_3) = \pi a_1 a_2 a_3 \int_{\lambda}^{\infty} \left[\frac{1}{2} \frac{d}{du} \left(\frac{u^2 U^2(u)}{\Delta(u)} \right) - \frac{1}{4} \frac{u U^2(u)}{\Delta(u)} \right] du \quad (\text{B6})$$

Pochodne funkcji potencjału biharmonicznego ψ wynoszą odpowiednio

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_i} = \pi a_1 a_2 a_3 x_i \int_{\lambda}^{\infty} \frac{u U(u) du}{(a_i^2 + u)\Delta(u)} \quad (\text{B7})$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_j} = -2\pi a_1 a_2 a_3 x_i x_j \int_{\lambda}^{\infty} \frac{u du}{(a_i^2 + u)(a_j^2 + u)\Delta(u)} \quad \text{dla } i \neq j \quad (\text{B8})$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} = \pi a_1 a_2 a_3 \left[\int_{\lambda}^{\infty} \frac{u U(u) du}{(a_i^2 + u)\Delta(u)} - 2x_i^2 \int_{\lambda}^{\infty} \frac{u du}{(a_i^2 + u)^2 \Delta(u)} \right] \quad (\text{B9})$$

$$\frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^3} = -2\pi a_1 a_2 a_3 x_i \left[2 \int_{\lambda}^{\infty} \frac{u du}{(a_i^2 + u)^2 \Delta(u)} - x_i \frac{\lambda}{(a_i^2 + \lambda)^2 \Delta(\lambda)} \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} \right] \quad (\text{B10})$$

$$\frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} = -2\pi a_1 a_2 a_3 x_j \left[\int_{\lambda}^{\infty} \frac{u du}{(a_i^2 + u)(a_j^2 + u)\Delta(u)} - \frac{x_i \lambda}{(a_i^2 + \lambda)(a_j^2 + \lambda)\Delta(\lambda)} \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} \right] \quad (\text{B11})$$

$$\frac{\partial^3 \psi}{\partial x_1 \partial x_2 \partial x_3} = 2\pi a_1 a_2 a_3 \frac{x_2 x_3 \lambda}{(a_2^2 + \lambda)(a_3^2 + \lambda)\Delta(\lambda)} \frac{\partial \lambda}{\partial x_1} \quad (\text{B12})$$

Do wyznaczania pochodnych drugiego i trzeciego rzędu funkcji biharmonicznej ψ można również wykorzystać równanie (3.60).

Pochodne parametru λ wyznacza się różniczkując równanie $U(\lambda) = 0$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial x_i} = \frac{2x_i}{a_i^2 + \lambda} \left[\sum_{j=1}^3 \frac{x_j^2}{(a_j^2 + \lambda)^2} \right]^{-1} \quad (\text{B13})$$

Dalej zestawiono całki niezbędne do obliczeń pochodnych funkcji ϕ i ψ dla kilku reprezentatywnych kształtów elementów płynu.

1. Kula o promieniu a_0

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_0^2 + u)\Delta(u)} = \frac{2}{3(a_0^2 + \lambda)^{3/2}} \quad (\text{B14})$$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_0^2 + u)^2 \Delta(u)} = \frac{2}{5(a_0^2 + \lambda)^{5/2}} \quad (\text{B15})$$

2. Elipsoida obrotowa spłaszczona o półosiach $a_1 = a_2 > a_3$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_1^2 + u)\Delta(u)} = \frac{1}{(a_1^2 - a_3^2)^{3/2}} \left[\frac{\pi}{2} - \frac{\sqrt{(a_1^2 - a_3^2)(a_3^2 + \lambda)}}{a_1^2 + \lambda} - \arctg \sqrt{\frac{a_3^2 + \lambda}{a_1^2 - a_3^2}} \right] \quad (\text{B16})$$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_3^2 + u)\Delta(u)} = \frac{1}{(a_1^2 - a_3^2)^{3/2}} \left[-\frac{\pi}{2} + \frac{\sqrt{a_1^2 - a_3^2}}{\sqrt{a_3^2 + \lambda}} + \arctg \sqrt{\frac{a_3^2 + \lambda}{a_1^2 - a_3^2}} \right] \quad (\text{B17})$$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_1^2 + u)^2 \Delta(u)} = \frac{3}{4(a_1^2 - a_3^2)^{5/2}} \left[\frac{\pi}{2} - \arctg \sqrt{\frac{a_3^2 + \lambda}{a_1^2 - a_3^2}} - \frac{(a_3^2 + \lambda)^{1/2}(5a_1^2 - 2a_3^2 + 3\lambda)}{4(a_1^2 - a_3^2)^2(a_1^2 + \lambda)^2} \right] \quad (\text{B18})$$

3. Elipsoida obrotowa wydłużona o półosiach $a_1 = a_2 < a_3$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_1^2 + u)\Delta(u)} = \frac{1}{(a_3^2 - a_1^2)^{3/2}} \left[\frac{\sqrt{(a_3^2 - a_1^2)(a_3^2 + \lambda)}}{a_1^2 + \lambda} - \operatorname{arctgh} \sqrt{\frac{a_3^2 - a_1^2}{a_3^2 + \lambda}} \right] \quad (\text{B19})$$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_3^2 + u)\Delta(u)} = \frac{1}{(a_3^2 - a_1^2)^{3/2}} \left[-\frac{\sqrt{a_3^2 - a_1^2}}{\sqrt{a_3^2 + \lambda}} + \operatorname{arctgh} \sqrt{\frac{a_3^2 - a_1^2}{a_3^2 + \lambda}} \right] \quad (\text{B20})$$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_1^2 + u)^2 \Delta(u)} = \frac{3}{4(a_3^2 - a_1^2)^{5/2}} \operatorname{arctgh} \sqrt{\frac{a_3^2 - a_1^2}{a_3^2 + \lambda}} - \frac{(a_3^2 + \lambda)^{1/2}(5a_1^2 - 2a_3^2 + 3\lambda)}{4(a_3^2 - a_1^2)^2(a_1^2 + \lambda)^2} \quad (\text{B21})$$

4. Elipsoidal o różnych długościach półosi $a_1 > a_3 > a_2$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_1^2 + u)\Delta(u)} = \frac{2}{(a_1^2 - a_3^2)(a_1^2 - a_2^2)^{1/2}} [F(\theta, k) - E(\theta, k)] \quad (\text{B22})$$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_2^2 + u)\Delta(u)} = \frac{2}{(a_3^2 - a_2^2)} \sqrt{\frac{a_3^2 + \lambda}{(a_1^2 + \lambda)(a_2^2 + \lambda)}} - \frac{2}{(a_3^2 - a_2^2)(a_1^2 - a_2^2)^{1/2}} E(\theta, k) \quad (\text{B23})$$

$$\int_{\lambda}^{\infty} \frac{du}{(a_3^2 + u)\Delta(u)} = \frac{2(a_1^2 - a_2^2)^{1/2} E(\theta, k)}{(a_1^2 - a_3^2)(a_3^2 - a_2^2)^{1/2}} - \frac{2F(\theta, k)}{(a_1^2 - a_3^2)(a_1^2 - a_2^2)^{1/2}} - \frac{2}{(a_3^2 - a_2^2)} \sqrt{\frac{a_2^2 + \lambda}{(a_1^2 + \lambda)(a_3^2 + \lambda)}} \quad (\text{B24})$$

5. Włókno cylindryczne o półosiach $a_1 = a_2 = a_0$ oraz $a_3 \rightarrow +\infty$

$$\lim_{a_3 \rightarrow \infty} \int_{\lambda}^{\infty} \frac{a_3 du}{(a_0^2 + u)\Delta(u)} = \frac{1}{a_0^2 + \lambda} \quad (\text{B25})$$

$$\lim_{a_3 \rightarrow \infty} \int_{\lambda}^{\infty} \frac{a_3 du}{(a_0^2 + u)^2 \Delta(u)} = \frac{1}{2(a_0^2 + \lambda)^2} \quad (\text{B26})$$

6. Włókno eliptyczne o półosiach a_1, a_2 oraz $a_3 \rightarrow +\infty$

$$\lim_{a_3 \rightarrow \infty} \int_{\lambda}^{\infty} \frac{a_3 du}{(a_1^2 + u)\Delta(u)} = \frac{2}{a_1^2 - a_2^2} \left(1 - \sqrt{\frac{a_2^2 + \lambda}{a_1^2 + \lambda}} \right) \quad (\text{B27})$$

$$\lim_{a_3 \rightarrow \infty} \int_{\lambda}^{\infty} \frac{a_3 du}{(a_2^2 + u)\Delta(u)} = \frac{2}{a_1^2 - a_2^2} \left(\sqrt{\frac{a_1^2 + \lambda}{a_2^2 + \lambda}} - 1 \right) \quad (\text{B28})$$

Argumenty funkcji eliptycznych występujących we wzorach (B22)–(B24) F i E są następujące

$$\theta = \arcsin \sqrt{\frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2 + \lambda}}, \quad k = \sqrt{\frac{a_1^2 - a_3^2}{a_1^2 - a_2^2}} \quad (\text{B29})$$

ZAŁĄCZNIK C

Dokładność pomiaru selektywności końcowej układu reakcji równoległych (5.4)–(5.5) zależy od precyzji wyznaczenia początkowej i końcowej liczby moli reagentów. W załączniku tym przedstawiono metodę wyznaczania

błędu pomiaru selektywności dla doświadczeń prowadzonych w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem, zawierającym w chwili początkowej roztwór kwasu i estru, do którego dozowano w sposób półokresowy roztwór zasady. Rozważania teoretyczne uzupełniono przykładowymi obliczeniami błędu pomiaru selektywności w układzie nr 1 (rys. 5.13).

Początkowa ilość wodorotlenku sodu N_{A0} to iloczyn początkowego stężenia zasady c_{A0} i całkowitej objętości roztworu zasady V_2 wprowadzonej w sposób półokresowy do reaktora

$$N_{A0} = c_{A0}V_2 \quad (C1)$$

Stężenie NaOH wyznaczano, miareczkując pH-metryczne 0.1 N roztworem HCl kilkugramowe odważki roztworu zasady, rozcieńczone w około 100 cm³ wody. Wzór służący do obliczenia tego stężenia ma postać

$$c_{A0} = \frac{\rho_2 c_t V_t}{m} \quad (C2)$$

gdzie: ρ_2 to gęstość roztworu zasady, c_t to stężenie titranta, V_t to objętość titranta użytego do zobojętnienia zasady, a m to masa próbki roztworu zasady.

W doświadczeniach prowadzonych w układzie nr 1 używano roztworu zasady o stężeniu $c_{A0} = 240 \text{ mol/m}^3$ i gęstości $\rho_2 = 1060\text{--}1080 \text{ kg/m}^3$. Do miareczkowania pobierano $m = 4\text{--}5$ gramów tego roztworu. Dokładną masę próbki wyznaczano na wadze o dokładności 0.001 g. Roztwór titranta sporządzano z odważki analitycznej kwasu solnego z dokładnością 0.2%. Do miareczkowania używano około 10 cm³ titranta, przy czym biureta, stosowana do miareczkowania, umożliwiała odczytanie objętości użytego titranta z dokładnością do 0.05 cm³.

Gęstość mieszanych roztworów zasady oraz kwasu i estru wyznaczano metodą wagową

$$\rho = \frac{m_{p+r} - m_p}{V_p} \quad (C3)$$

gdzie m_p to masa piknomietru, m_{p+r} to masa piknomietru z roztworem, a V_p to objętość piknomietru, równa w przybliżeniu 25 cm³. Do wyznaczenia objętości piknomietru wykorzystano wodą redestylowaną. Podczas pomiarów gęstości piknometr termostatowano w temperaturze $298 \pm 0.1 \text{ K}$. W tej temperaturze niedokładność rzędu 0.1 K wywołuje zmianę gęstości wody o 0.025 kg/m³. Piknometr ważono z dokładnością 0.001 g. Wtedy maksymalny błąd kalibracji piknomietru jest

$$\frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{\Delta(m_{p+w} - m_p)}{m_{p+w} - m_p} + \frac{\Delta \rho_w}{\rho_w} = \frac{2 \cdot 0.001}{25} + \frac{0.025}{1000} = 1.05 \cdot 10^{-4} \quad (C4)$$

gdzie m_{p+w} to masa piknomietru z wodą, a ρ_w to gęstość wody. W efekcie, maksymalny błąd pomiaru gęstości roztworów kwasu i estru (ρ_1) lub zasady (ρ_2) jest

$$\frac{\Delta \rho_i}{\rho_i} = \frac{\Delta(m_{p+r} - m_r)}{m_{p+r} - m_p} + \frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{2 \cdot 0.001}{25} + 1.05 \cdot 10^{-4} = 1.85 \cdot 10^{-4} \quad (C5)$$

Wobec tego maksymalny błąd pomiaru stężenia zasady jest

$$\frac{\Delta c_{A0}}{c_{A0}} = \frac{\Delta \rho_2}{\rho_2} + \frac{\Delta c_t}{c_t} + \frac{\Delta V_t}{V_t} + \frac{\Delta m}{m} = 1.85 \cdot 10^{-4} + 0.002 + \frac{0.05}{10} + \frac{0.001}{4} \approx 0.0075 \quad (C6)$$

Roztwór NaOH dozowano do reaktora za pomocą pompy strzykawkowej, wyposażonej w dwie strzykawki o średnicy wewnętrznej $d = 34.95 \pm 0.05$ mm. Tłoki obu strzykawków przesuwane były przez silnik krokowy tak, że długość pojedynczego skoku tłoka była równa $1.32 \mu\text{m}$. W doświadczeniach prowadzonych w układzie nr 1 objętość roztworu zasady dozowanego do reaktora była $V_2 = 82 \text{ cm}^3$. Do przepompowania takiej objętości potrzebne było przesunięcie tłoków obu strzykawków na odległość $l = 42.74$ mm. Stąd maksymalny błąd, który można było popełnić podczas dozowania roztworu zasady do reaktora wynosi

$$\frac{\Delta V_2}{V_2} = 2 \left(\frac{2\Delta d}{d} + \frac{\Delta l}{l} \right) = 2 \left(\frac{2 \cdot 0.05}{34.95} + \frac{1.32 \cdot 10^{-3}}{42.74} \right) \approx 0.0058 \quad (C7)$$

przy czym liczba 2 przed nawiasem okrągłym bierze się stąd, że dozowanie prowadzono jednocześnie z obu strzykawków, a dopiero później dwa strumienie cieczy łączono w jeden strumień zasilający reaktor.

Wykorzystując wyniki (C6)–(C7) można oszacować błąd maksymalny, z którym wyznacza się całkowitą liczbę moli NaOH

$$\frac{\Delta N_{A0}}{N_A} = \frac{\Delta c_{A0}}{c_{A0}} + \frac{\Delta V_2}{V_2} = 0.0075 + 0.0058 = 0.0133 \quad (C8)$$

Początkowa liczba moli chlorooctanu etylu N_{C0} jest równa iloczynowi początkowego stężenia estru \tilde{c}_{C0} oraz masy roztworu kwasu i estru m_1 wprowadzonej do reaktora

$$N_{C0} = \tilde{c}_{C0} m_1 \quad (C9)$$

zaś końcowa liczba moli chlorooctanu etylu N_C jest równa iloczynowi końcowego stężenia estru \tilde{c}_C i masy mieszaniny poreakcyjnej $m_1 + m_2$

$$N_C = \tilde{c}_C (m_1 + m_2) \quad (C10)$$

Stężenie chlorooctanu etylu \tilde{c}_C [mol/kg] wyznaczano za pomocą chromatografii cieczowej. W trakcie analizy kilkunastogramowe próbki badanego roztworu rozcieńczano wodą do objętości 200 cm³, poddawano chromatografowaniu, a uzyskany wynik przeliczano na stężenie wyjściowe estru wg następującego wzoru

$$\tilde{c}_C = \frac{m_r w}{Mm} \cdot 10^{-6} \quad (C11)$$

gdzie m to masa próbki wyjściowego roztworu, m_r to masa roztworu uzyskanego po rozcieńczeniu próbki wodą, w to ułamek masowy estru wyrażony w ppm w rozcieńczonym roztworze, a M to masa molowa chlorooctanu etylu równa 0.12255 kg/mol.

Próbki wyjściowego roztworu rozcieńczano tak, aby końcowe stężenie estru było zbliżone do 70 ppm. Na przykład, jeżeli przewidywane stężenie estru w próbce wyjściowej wynosiło $\tilde{c}_C = 7 \cdot 10^{-3}$ mol/kg, to w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³ rozcieńczano próbkę o masie $m = 16$ g, co dawało roztwór estru o stężeniu $w = 68.6$ ppm. Masy próbek i ich roztworów określano z dokładnością 0.001 g. Zatem maksymalny błąd związany z rozcieńczeniem to

$$\frac{\Delta m_r}{m_r} + \frac{\Delta m}{m} = \frac{0.001}{200} + \frac{0.001}{16} = 6.75 \cdot 10^{-5} \quad (C12)$$

Zanim przystąpiono do właściwej analizy próbek, wyznaczano stałą proporcjonalności między stężeniem estru a polem powierzchni jego piksu na chromatogramie, poddając chromatografii próbki o znanym stężeniu chlorooctanu etylu. Analiza statystyczna wyników uzyskanych dla 36 próbek wzorcowych wykazała, że względne odchylenie standartowe stałej proporcjonalności, a tym samym ułamka masowego estru, jest

$$\frac{\sigma_w}{w} = 0.0105 \quad (C13)$$

Porównanie wyników (C12) i (C13) wskazuje, że błąd spowodowany przez rozcieńczenie próbki jest bardzo mały w stosunku do rozrzutu charakteryzującego wyniki analizy chromatograficznej. Stąd w dalszych obliczeniach założono, że wartość wyjściowego stężenia estru w roztworze jest obciążona tylko błędem statystycznym, przy czym charakteryzujące ten błąd względne odchylenie standartowe jest

$$\frac{\sigma_{\tilde{c}_C}}{\tilde{c}_C} = \frac{\sigma_{\tilde{c}_C}}{\tilde{c}_C} = 0.0105 \quad (C14)$$

W doświadczeniach prowadzonych w układzie nr 1 do mieszalnika wprowadzano $V_1 = 1968$ cm³ roztworu kwasu i estru, co przy gęstości roztworu $\rho_1 = 1070$ kg/m³, dawało masę roztworu $m_1 = 2.106$ kg. Masę tę wyzna-

czano metodą wagową z dokładnością 0.001 kg, zaś masę mieszaniny po reakcyjnej obliczano ze wzoru

$$m_1 + m_2 = m_1 + \rho_2 V_2 \quad (\text{C15})$$

Stąd maksymalny błąd pomiaru masy roztworu kwasu i estru to

$$\frac{\Delta m_1}{m_1} = \frac{0.001}{2.106} \approx 4.75 \cdot 10^{-4} \quad (\text{C16})$$

a maksymalny błąd pomiaru masy mieszaniny po reakcyjnej to

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(m_1 + m_2)}{m_1 + m_2} &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{\Delta \rho_2}{\rho_2} + \frac{\Delta V_2}{V_2} \right) = \\ &= \frac{24}{25} \cdot 4.75 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{25} (1.85 \cdot 10^{-4} + 0.0058) \approx 6.95 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \quad (\text{C17})$$

Porównanie wyników (C15) i (C16) z wynikiem (C14) wskazuje, że można zaniedbać w dalszych obliczeniach wpływ błędu pomiaru masy roztworu na całkowity błąd pomiaru liczby moli reagentów. Zatem względne odchylenie standardowe początkowej i końcowej liczby moli chlorooctanu etylu jest

$$\frac{\sigma_{N_{\text{Co}}}}{N_{\text{Co}}} = \frac{\sigma_{N_{\text{C}}}}{N_{\text{C}}} = 0.0105 \quad (\text{C18})$$

Początkowa i końcowa liczba moli estru, wyznaczone dzięki niezależnym pomiarom stężenia estru, nie są ze sobą skorelowane, a więc można obliczyć odchylenie standardowe ich różnicy, wykorzystując wzór na niepewność złożoną

$$\sigma_{N_{\text{Co}} - N_{\text{C}}} = \sqrt{\sigma_{N_{\text{Co}}}^2 + \sigma_{N_{\text{C}}}^2} \quad (\text{C19})$$

Dzieląc obustronnie równanie (C19) przez różnicę początkowej i końcowej liczby moli estru oraz wykorzystując to, iż w doświadczeniach z reakcjami równoległymi (5.4)–(5.5) mieszano ze sobą równe liczby moli reagentów $N_{A0} = N_{B0} = N_{\text{Co}}$, uzyskuje się

$$\frac{\sigma_{N_{\text{Co}} - N_{\text{C}}}}{N_{\text{Co}} - N_{\text{C}}} = \sqrt{\frac{1}{X^2} \frac{\sigma_{N_{\text{Co}}}^2}{N_{\text{Co}}^2} + \left(\frac{1-X}{X} \right)^2 \frac{\sigma_{N_{\text{C}}}^2}{N_{\text{C}}^2}} \quad (\text{C20})$$

Symbol X w równaniu (C20) oznacza selektywność końcową układu reakcji równoległych (5.4)–(5.5), zdefiniowana wzorem (4.13).

Wykorzystując tzw. regułę trzech sigm oraz równanie (C18), można określić maksymalny błąd względny, którym obciążona jest różnica początkowej i końcowej liczby moli estru

$$\frac{\Delta(N_{\text{Co}} - N_{\text{C}})}{N_{\text{Co}} - N_{\text{C}}} = 3 \sqrt{\frac{1}{X^2} + \left(\frac{1-X}{X} \right)^2} \left(\frac{\sigma_{N_{\text{Co}}}}{N_{\text{Co}}} \right) \quad (\text{C21})$$

Wobec zależności (C8), (C18) i (C21) oraz definicji (4.13), maksymalny błąd pomiaru selektywności końcowej reakcji równoległych dany jest równaniem

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta N_{A0}}{N_{A0}} + \frac{\Delta(N_{C0} - N_C)}{N_{C0} - N_C} = 0.0133 + \frac{0.0315}{X} \sqrt{1 + (1 - X)^2} \quad (C22)$$

Na przykład błąd maksymalny wyznaczony ze wzoru (C22) dla $X = 0.3$ jest $\Delta X = 0.0424$.

Podsumowując te obliczenia, można stwierdzić, że o wielkości błędu popełnianego podczas pomiaru selektywności decydują w istocie dwa czynniki: dokładność analizy chromatograficznej i selektywności końcowa. Im mniejsza jest spodziewana wartość selektywności końcowej, tym większa powinna być dokładność analizy chromatograficznej, aby utrzymać względny błąd pomiaru selektywności na stałym poziomie.

BIBLIOGRAFIA

1. Nagata S., *Mixing. Principles and applications*, Kodansha Ltd., Tokio, John Wiley & Sons, New York, 1975.
2. Peña C., Galindo E., Díaz M., *Effectiveness factor in biological external convection: study in high viscosity systems*, J. Biotechnol., 2002, **95**, 1–12.
3. Ranz W.E., *Mixing and Fluid Dispersion of Viscous Liquids*, AIChE J., 1982, **28**, 91–96.
4. Meijer H.E.H., Janssen J.M.H., *Mixing of Immiscible Liquids*, Mixing and Compounding of Polymers – Theory and Practice (eds Manas-Zloczower I., Tadmor Z.), Hanser Publishers, Munich, 1994, 85–131.
5. Baldyga J., Bourne J.R., *Principles of Micromixing*, Encyclopedia of Fluid Mechanics (ed. Cheremisinoff N.P.), Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1986, **1**, 147–201.
6. Baldyga J., Bourne J.R., *Turbulent mixing and chemical reactions*, John Wiley and Sons, Chichester, 1999.
7. Mohr W.D., *Mixing and Dispersing*, Processing of Thermoplastic Materials (ed. Bernhardt E.C.), Reinhold Publishing Company, New York, 1959, 117–152.
8. Ranz W.E., *Application of a Stretch Model to Mixing, Diffusion, and Reaction in Laminar and Turbulent Flows*, AIChE J., 1979, **25**, 41–47.
9. Baldyga J., Rozeń A., Mostert F., *A model of laminar micromixing with application to parallel chemical reactions*, Chem. Eng. J., 1998, **69**, 7–20.
10. Ottino J.M., Ranz W.E., Macosko C.W., *A lamellar model for analysis of liquid-liquid mixing*, Chem. Eng. Sci., 1979, **34**, 877–890.
11. Muzzio F.J., Ottino J.M., *Diffusion and reaction in a lamellar system: Self-similarity with finite rates of reaction*, Physical Review A, 1990, **42**, 5873–5884.
12. Bigg D., Middleman S., *Laminar Mixing of a Pair of Fluids in a Rectangular Cavity*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1974, **13**, 184–190.
13. Rozeń A., Baldyga J., *Influence of viscosity difference on the instability of the core-annular flow*, Task Quarterly, 2003, **7**, 425–438.
14. Todd D.B., *Mixing of Highly Viscous Fluids, Polymers, and Pastes*, Handbook of Industrial Mixing. Science and Practice (eds Paul E.L., Atiemo-Obeng V.A., Kresta S.M.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2004, 987–1024.

15. Rozeń A., Bałdyga J., *Instability of Couette flow of two liquids differing in viscosity*, Inż. Chem. Proc., 2004, **25**, 439–454.
16. Bałdyga J., Bourne J.R., *Interactions between mixing on various scales in stirred tank reactors*, Chem. Eng. Sci., 1992, **8**, 1839–1848.
17. McKelvey J.M., *Polymer processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
18. Danckwerts P.V., *The Definition and Measurement of Some Characteristics of Mixtures*, Appl. Sci. Res. A, 1952, **3**, 279–296.
19. Danckwerts P.V., *The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions*, Chem. Eng. Sci., 1958, **8**, 93–102.
20. Nauman E.B., Buffham B.A., *Mixing in Continuous Flow Systems*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
21. Toor H.L., *Intensity of Segregation Revisited*, AIChEJ, 1997, **43**, 263–264.
22. Hill J.C., *Homogenous turbulent mixing with chemical reaction*, Ann. Rev. Fluid Mech., 1976, **8**, 135–199.
23. Danckwerts P.V., *Measurement of molecular homogeneity in a mixture*, Chem. Eng. Sci., 1957, **7**, 116–117.
24. Tucker III C.L., *Sample variance measurement of mixing*, Chem. Eng. Sci., 1981, **36**, 1829–1839.
25. Spencer R.S., Wiley R.M., *The mixing of very viscous liquids*, J. Colloid Sci., 1951, **6**, 133–145.
26. Mohr W.D., Saxton R.L., Jepson C.H., *Mixing in Laminar-Flow Systems*, Ind. Eng. Chem., 1957, **49**, 1855–1856.
27. Nadav N., Tadmor Z., *Quantitative characterization of extruded film texture*, Chem. Eng. Sci., 1973, **28**, 2115–2126.
28. Erwin L., *Theory of Mixing Sections in Single Screw Extruders*, Polym. Eng. Sci., 1978, **18**, 572–576.
29. Erwin L., *Theory of Laminar Mixing*, Polym. Eng. Sci., 1978, **18**, 1044–1048.
30. Aris R., *Vectors, Tensors, and the Basic Equations of Fluid Mechanics*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, 1962.
31. Heller J.P., *An Unmixing Demonstration*, Am. J. Phys., 1960, **28**, 348–353.
32. Mitsubishi N., Nakano K., Ide Y., *Mixing and reaction in highly viscous liquid*, J. Chem. Eng. Japan., 1972, **5**, 407–412.
33. Bilby B.A., Eshelby J.D., Kundu A.K., *The Change of Shape of a Viscous Ellipsoidal Region Embedded in a Slowly Deforming Matrix Having a Different Viscosity*, Tectonophysics, 1975, **28**, 265–274.
34. Bilby B.A., Kolbuszewski M.L., *The finite deformation of an inhomogeneity in two-dimensional slow viscous incompressible flow*, Proc. R. Soc. Lond. A, 1977, **355**, 335–353.
35. Howard I.C., Brierley P., *On the finite deformation of an inhomogeneity in a viscous liquid*, Int. J. Eng. Sci., 1976, **14**, 1151–1159.
36. Eshelby J.D., *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems*, Proc. R. Soc. Lond., 1957, **241**, 376–396.
37. Kalb B., Cox R. G., Manley R. St. J., *Hydrodynamically Induced Formation of Cellulose Fibers*, J. Colloid Interface Sci., 1981, **82**, 286–297.
38. Murakami Y., Fujimoto K., Uotani S., *The homogenizing process in high viscosity materials having different viscosities*, J. Chem. Eng. Japan, 1972, **5**, 85–86.
39. Bałdyga J., Rozeń A., *Investigation of micromixing in very viscous liquids*, Proceedings of 8th European Conference on Mixing, Cambridge, England, 1994, 267–274.
40. Rozeń A., *Investigation of laminar micromixing of liquids differing in viscosity*, Inż. Chem. Proc., 2005, **26**, 649–670.
41. da Silva M.A.J., Rielly C.D., Baker M.R., *Mixing miscible liquids with a large viscosity difference in constrained channel flow*, Proceedings of 9th European Conference on Mixing, Paris, France, Récent Progrès en Génie des Procédés, 1997, **11(51)**, 59–66.

42. Hickox C.E., *Instability due to Viscosity and Density Stratification in Axisymmetric Pipe Flow*, Phys. Fluids, 1971, **14**, 251–262.
43. Joseph D.D., Renardy Y.Y., *Fundamentals of two-fluid dynamics*, Springer-Verlag, New York, 1993.
44. Burch H.E., Scott C.E., *Effect of viscosity ratio on structure evolution in miscible polymer blends*, Polymer, 2001, **42**, 7313–7325.
45. Baim W., Bigio D., *The effect of viscosity ratio and volume fraction on the distributive mixing of two miscible fluids in the NITSE*, SPE Antec, 1994, **40**, 266–269.
46. Ventresca A.L., Cao Q., Prasad A.K., *The influence of Viscosity Ratio on Mixing Effectiveness in a Two-fluid Laminar Motionless Mixer*, Can. J. Chem. Eng., 2002, **80**, 614–620.
47. Smith J.M., Schoenmakers A.W., *Blending of liquids of differing viscosity*, Chem. Eng. Res. Des., 1988, **66**, 16–21.
48. Bouwmans I., Bakker A., van den Akker H.E.A., *Blending liquids of differing viscosities and densities in stirred vessels*, Trans IChemE, 1997, **75A**, 777–783.
49. Wetzel E.D., Tucker III C.L., *Droplet deformation in dispersions with unequal viscosities and zero interfacial tension*, J. Fluid Mech., 2001, **426**, 199–228.
50. Jackson N.E., Tucker III C.L., *A model for large deformation of an ellipsoidal droplet with interfacial tension*, J. Rheol., 2003, **47**, 659–682.
51. Maffettone P.L., Minale M., *Equation of change of ellipsoidal drops in viscous flow*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1998, **78**, 227–241.
52. Almusallam A.S., Larson R.G., Solomon M.J., *A constitutive model for the prediction of ellipsoidal droplet shapes and stresses in immiscible blends*, J. Rheol., 2000, **44**, 1055–1083.
53. Wu Y., Zinchenko A.Z., Davis R.H., *General Ellipsoidal Model for Deformable Drops in Viscous Flows*, Ind. Eng. Chem. Res., 2002, **41**, 6270–6278.
54. Taylor G.I., *The formation of emulsions in definable fields of flow*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 1934, **146**, 501–523.
55. Tomotika S., *On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid surrounded by Another Viscous Fluid*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 1935, **150**, 322–337.
56. Tomotika S., *Breaking of a Drop of Viscous Liquid Immersed in Another Viscous Fluid Which is Extending at a Uniform Rate*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 1936, **153**, 302–318.
57. Grace H.P., *Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems*, 3rd Eng. Found. Res. Conf. Mixing, Andover, N.H., 1971, Chem. Eng. Commun., 1982, **14**, 225–277.
58. Bentley B.J., Leal L.G., *An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows*, J. Fluid Mech., 1986, **167**, 241–283.
59. Lindt J.T., Ghosh A.K., *Fluid Mechanics of the Formation of Polymer Blends. Part I: Formation of Lamellar Structures*, Polym. Eng. Sci., 1992, **32**, 1802–1813.
60. Scott C.E., Macosko C.W., *Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending*, Polymer, 1995, **36**, 461–470.
61. Tyagi S., Ghosh A.K., *Morphology Development During Blending of Immiscible Polymers in Screw Extruders*, Polym. Eng. Sci., 2002, **42**, 1309–1321.
62. Favis B.D., Chalifoux J.P., *The Effect of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends During Processing*, Polym. Eng. Sci., 1987, **27**, 1591–1600.
63. Huneault M.A., Mighri F., Ko G.H., Watanabe F., *Dispersion in High Viscosity Ratio Polyolefin Blends*, Polym. Eng. Sci., 2001, **41**, 672–683.
64. Jana S.C., Sau M., *Effects of viscosity ratio and composition on development of morphology in chaotic mixing of polymers*, Polymer, 2004, **45**, 1665–1678.
65. Lin B., Sundararaj U., Frej M., Huneault M.A., *Erosion and Breakup of Polymer Drops Under Simple Shear in High Viscosity Ratio Systems*, Polym. Eng. Sci., 2003, **43**, 891–904.
66. Chen H., Sundararaj U., Nandakumar K., *Modeling of Polymer Melting, Drop Deformation, and Breakup Under Shear Flow*, Polym. Eng. Sci., 2004, **44**, 1258–1266.

67. Ottino J.M., *Lamellar mixing models for structured chemical reactions and their relationship to statistical models; macro- and micromixing and the problem of averages*, Chem. Eng. Sci., 1980, **35**, 1377–1391.
68. Ottino J.M., *Efficiency of Mixing from Data on Fast Reactions in Multi-Jet Reactors and Stirred Tanks*, AIChE J., 1981, **27**, 184–192.
69. Chella R., Ottino J.M., *Conversion and selectivity modifications due to mixing in unpremixed reactors*, Chem. Eng. Sci., 1984, **39**, 551–567.
70. Fields S.D., Ottino J.M., *Effect of Segregation on the Course of Unpremixed Polymerizations*, AIChE J., 1987, **33**, 959–975.
71. Kusch H.A., Ottino J.M., Shannon D.M., *Analysis of Impingement Mixing-Reaction Data: Use of a Lamellar Model To Generate Fluid Mixing Information*, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, **28**, 302–315.
72. Sokolov I.M., Blumen A., *Distribution of striation thickness in reacting lamellar systems*, Phys. Rev. A, 1991, **43**, 2714–2719.
73. Baldyga J., Bourne J.R., *A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction. Part I. Inadequacies of available methods*, Chem. Eng. Commun., 1984, **28**, 231–241.
74. Bennett C.O., Myers J.E., *Momentum, heat, and mass transfer*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962, New York.
75. Tryggvason G., Dahm W.J.A., *An Integral Method for Mixing, Chemical Reactions, and Extinction in Unsteady Strained Diffusion Layers*, Combustion and Flame, 1991, **83**, 207–220.
76. Chang C.H.H., Dahm W.J.A., Tryggvason G., *Lagrangian model simulations of molecular mixing, including finite rate chemical reactions, in a temporally developing shear layer*, Phys. Fluids A, 1991, **3**, 1300–1311.
77. Rozeń A., Bakker R.A., Baldyga J., *Application of an integral method to modelling of laminar micromixing*, Chem. Eng. J., 2001, **84**, 413–428.
78. Eshelby J.D., *The elastic field outside an ellipsoidal inclusion*, Proc. R. Soc. Lond. A, 1959, **252**, 561–569.
79. Villiermaux J., Falk L., *A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids*, Chem. Eng. Sci., 1994, **49**, 5127–5140.
80. Guichardon P., Falk L., Villiermaux J., *Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media*, Chem. Eng. Sci., 1997, **52**, 4649–4658.
81. Baldyga J., *Turbulent mixer model with application to homogenous, instantaneous chemical reactions*, Chem. Eng. Sci., 1989, **44**, 1175–1182.
82. Rousseaux J.-M., Falk L., Muhr H., Plasari E., *Micromixing Efficiency of a Novel Sliding-surface Mixing Device*, AIChE J., 1999, **45**, 2203–2213.
83. Chakraborty S., Balakotaiach V., *Low-dimensional model describing mixing effects in laminar flow tubular reactors*, Chem. Eng. Sci., 2002, **57**, 2545–2564.
84. Chakraborty S., Balakotaiach V., *A novel approach for describing mixing effects in homogeneous reactors*, Chem. Eng. Sci., 2003, **58**, 1053–1061.
85. Adrover A., Cerbelli S., Giona M., *A spectral approach to reaction/diffusion kinetics in chaotic flow*, Computers and Chem. Eng., 2002, **26**, 125–139.
86. Giona M., Garofalo F., Cerbelli S., Adrover A., Creta F., *Foundations of mixing theory for microflow devices*, Proceedings of 12th European Conference on Mixing, Bologna, Italy, 27–30 June 2006, 100–101.
87. Hoefsloot H.C.J., Fourcade E., van Vliet G., Bunge W., Mutsers S.M.P., Iedema P.D., *The influence of mixing on molecular weight distribution during controlled polymer degradation in a static mixer reactor*, Trans IChemE, 2001, **79**, 921–926.
88. Rozeń A., van Dierendonck L.L., Janssen L.P.B.M.: *Analiza teoretyczna mikromieszania w wytłaczarce jednoślismakowej*, Politechnika Warszawska, Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej, 1999, **XXV**(1–3), 221–224.

89. Avalosse Th., Crochet M.J., *Finite-Element Simulation of Mixing: 2. Three-Dimensional Flow Through a Kenics Mixer*, AIChE J., 1997, **43**, 588–597.
90. Rauline D., Tanguy P.A., Le Blévec J.-M., Bousquet J., *Numerical Investigation of Several Static Mixers*, Can. J. Chem. Eng., 1998, **76**, 527–535.
91. Cheng H., Manas-Zloczower I., *Chaotic Features of Flow in Polymer Processing Equipment – Relevance to Distributive Mixing*, Int. Polym. Proc., 1997, **XII**, 83–91.
92. de la Villéon J., Bertrand F., Tanguy P.A., Labrie R., Bousquet J., Lebouvier D., *Numerical Investigation of Mixing Efficiency of Helical Ribbons*, AIChE J., 1998, **44**, 972–977.
93. Chakravarthy V.S., Ottino J.M., *Mixing of two viscous fluids in a rectangular cavity*, Chem. Eng. Sci., 1996, **51**, 3613–3622.
94. Hoefsloot H., Willemsen S.M., Hamersma P.J., Iedema P.D., *Mixing of two liquids with different rheological behaviour in a lid driven cavity*, Proceedings of 10th European Conference on Mixing, Delft, The Netherlands, 2000, 109–116.
95. Li J., Renardy Y., *Direct simulation of unsteady axisymmetric core-annular flow with high viscosity ratio*, J. Fluid Mech., 1999, **391**, 123–149.
96. Li J., Renardy Y.Y., Renardy M., *Numerical simulation of breakup of a viscous drop in simple shear flow through a volume-of-fluid method*, Phys. Fluids, 2000, **12**, 269–282.
97. Grosfils P., Boon J.P., *Viscous fingering in miscible, immiscible and reactive fluids*, Int. J. Mod. Phys. B, 2003, **17**, 15–20.
98. Aref H., *Stirring by chaotic advection*, J. Fluid Mech., 1984, **143**, 1–21.
99. Aref H., *The development of chaotic advection*, Phys. Fluids, 2002, **14**, 1315–1325.
100. Ottino J.M., *The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, and Transport*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1989.
101. Leong C.W., Ottino J.M., *Experiments on mixing due to chaotic advections in a cavity*, J. Fluid Mech., 1989, **209**, 463–499.
102. Leong C.W., Ottino J.M., *Increase in Regularity by Polymer Addition during Chaotic Mixing in Two-Dimensional Flows*, Phys. Rev. Lett., 1990, **64**, 874–877.
103. Anderson P.D., Galaktionov O.S., Peters G.W.M., van de Vosse F.N., Meijer H.E.H., *Chaotic fluid mixing in non-quasi-static time-periodic cavity flows*, Int. J. Heat Fluid Flow, 2000, **21**, 176–185.
104. Anderson P.D., Galaktionov O.S., Peters G.W.M., van de Vosse F.N., Meijer H.E.H., *Mixing of non-Newtonian fluids in time periodic cavity flows*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2000, **93**, 265–286.
105. Swanson P.D., Ottino J.M., *A comparative computational and experimental study of chaotic mixing of viscous fluids*, 1990, **213**, 227–249.
106. Fan Y., Tanner R.I., Phan-Thien, *A numerical study of viscoelastic effects in chaotic mixing between eccentric cylinders*, J. Fluid Mech., 2000, **412**, 197–225.
107. Florek C.F., Tucker III, C.L., *Stretching distributions in chaotic mixing of droplet dispersions with unequal viscosities*, Phys. Fluids, 2005, **17**, 053101.
108. Jana S.C., Sau M., *Effect of Waveforms on Morphology Development in Chaotic Mixing of Polymers*, AIChE J., 2004, **50**, 2346–2358.
109. Zumbrennen D.A., Chhibber C., *Morphology development in polymer blends produced by chaotic mixing at various compositions*, Polymer, 2002, **43**, 3267–3277.
110. Hobbs D.M., Muzzio F.J., *Reynolds number effects on laminar mixing in the Kenics static mixer*, Chem. Eng. J., 1998, **70**, 93–104.
111. Rauline D., le Blévec J.-M., Bousquet J., Tanguy P.A., *A comparative assessment of the performance of the Kenics and SMX static mixers*, Trans IChemE, 2000, **78**, 389–395.
112. le Guer Y., Schall É., *A mapping tool using anisotropic unstructured meshes to study mixing in periodic flows*, Chem. Eng. Sci., 2004, **59**, 1459–1472.
113. Boesinger C., le Guer Y., Mory M., *Experimental Study of Reactive Chaotic Flows in Tubular Reactors*, AIChE J., 2005, **51**, 2122–2132.

114. Yamagishi A., Inaba T., Yamaguchi Y., *Chaotic analysis of mixing enhancement in steady laminar flows through multiple pipe bends*, Int. J. Heat Mass Transfer, 2007, **50**, 1238–1247.
115. Lawal A., Kalyon D.M., *Mechanisms of Mixing in Single and Co-Rotating Twin Screw Extruders*, Polym. Eng. Sci., 1995, **35**, 1325–1338.
116. Alvarez M.M., Zalc J.M., Shinbrot T., Arratia P.E., Muzzio F.J., *Mechanisms of Mixing and Creation of Structure in Laminar Stirred Tanks*, AIChE J., 2002, **48**, 2135–2147.
117. Zalc J.M., Muzzio F.J., *Parallel-competitive reactions in a two-dimensional chaotic flow*, Chem. Eng. Sci., 1999, **54**, 1053–1069.
118. Szalai E.S., Kukura J., Arratia P.E., Muzzio F.J., *Effect of Hydrodynamics on Reactive Mixing in Laminar Flows*, AIChE J., 2003, **49**, 168–179.
119. Mićinović D.S., Pečarić J.E., Fink A.M., *Classical and New Inequalities in Analysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
120. Rozeń A., Bałdyga J.: *Mikromieszanie cieczy różniących się lepkością w reaktorze zbiornikowym z mieszałem ślimakowym i dyfuzorem*, Inż. Chem. Proc., 2004, **25**, 1575–1581.
121. Rozeń A., Bałdyga J.: *Laminar micromixing of liquids of equal and unequal viscosities. The role of characteristic time scales of the process*, Inż. Chem. Proc., 2006, **27**, 335–347.
122. Jeffery G.B.: *The motion of Ellipsoid Particles Immersed in a Viscous Fluid*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 1923, **102**, 161–179.
123. Rozeń A., Bałdyga J.: *Study of reactive micromixing of liquids differing in viscosity in laminar flows*, Proceedings of 11th European Conference on Mixing, Bamberg, Germany, October 14–17, 2003, 323–330.
124. Carslaw H.S., Jaeger J.C., *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1959.
125. Bałdyga J., Bourne J.R., *The effect of micromixing on parallel reactions*, Chem. Eng. Sci., 1990, **45**, 907–916.
126. Liu C.I., Lee D.J., *Micromixing effects in a couette flow reactor*, Chem. Eng. Sci., 1999, **54**, 2883–2888.
127. Rozeń A., Bakker R.A., Bałdyga J., *Effect of operating parameters and screw geometry on micromixing in a co-rotating twin-screw extruder*, Chem. Eng. Res. Des., 2001, **79 A**, 938–942.
128. Hessel V., Baier T., Löwe H., Löb P., Men Y., Werner B., *Determination of the segregation index to sense the mixing quality of scale-up concepts for pilot- and production-scale microstructured mixers*, Proceedings of 12th European Conference on Mixing, Bologna, Italy, 27–30 June 2006, 359–366.
129. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., *The Properties of Gases and Liquids*, The McGraw-Hill Companies Inc., Boston, 2001.
130. Bourne J.R., Toor H.L., *Simple Criteria for Mixing Effects in Complex Reactions*, AIChE J., 1977, **23**, 602–604.
131. Rys P., *The Mixing-Sensitive Product Distribution of Chemical Reactions*, Chimia, 1992, **46**, 469–476.
132. Fournier M.-C., Falk L., Villermaux J., *A new parallel competing reactions system for assessing micromixing efficiency – experimental approach*, Chem. Eng. Sci., 1996, **51**, 5053–5064.
133. Bourne J.R., *Mixing and the Selectivity of Chemical Reactions*, Org. Proc. Res. Dev., 2003, **7**, 471–508.
134. Saito F., Arai K., Kamiwano M., *An extended technique for predicting the mixing times of high-viscosity liquid in a mixer – mixing systems with molecular diffusion and reaction of solutes*, J. Chem. Eng. Japan, 1990, **23**, 222–227.
135. Frey J.H., Denson C.D., *Imidization Reaction Parameters In Molten Polymers For Micromixing Tracer Studies*, Chem. Eng. Sci., 1988, **43**, 1967–1973.
136. Meyer T., Renken A.: *Characterization of segregation in a tubular polymerization reactor by a new chemical method*, Chem. Eng. Sci., 1990, **45**, 2793–2800.
137. Yu S., *Micromixing and parallel reactions*, Dissertation, ETH Zürich, 1992.

138. Bourne J.R., Gholap R.V., Rewatkar V.B., *The influence of viscosity on the product distribution of fast parallel reactions*, Chem. Eng. J., 1995, **58**, 15–20.
139. Wilson I.R., *Comprehensive Chemical Kinetics* (ed. Bamford C.H., Tippers C.F.H.), Elsevier, Amsterdam, 1972, **6**, 363.
140. Crooks J.E., *Comprehensive Chemical Kinetics* (ed. Bamford C.H., Tippers C.F.H.), Elsevier, Amsterdam, 1977, **8**, 209.
141. Kirby A.J., *Comprehensive Chemical Kinetics* (ed. Bamford C.H., Tippers C.F.H.), Elsevier, Amsterdam, 1972, **10**, 170.
142. Rozeń A., *Investigation of Micromixing in Viscous Liquids*, rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, 1995.
143. Rozeń A., Bakker R.A., Bałdyga J., *Application of Parallel Test Reactions to Study Micromixing in a Co-Rotating Twin-Screw Extruder*, Proceedings of 10th European Conference on Mixing, Delft, The Netherlands, 2000, 85–92.
144. Elemans P.H.M., Meijer H.E.H., *Encyclopedia of Fluid Mechanics* (ed. Chermisinoff N.P.), Gulf Publishing Company, Houston, 1990, **9**, 349–371.
145. Berghaus U., Michaeli W., *Current Status of the Development of Reactive Extrusion*, Kunststoffe German Plastics, 1991, **81**, 3–6.
146. Meijer H.E.H., Elemans P.H.M., *The Modeling of Continuous Mixers. Part I: The Corotating Twin-Screw Extruder*, Polym. Eng. Sci., 1988, **28**, 275–290.
147. Sastrohartono T., Essegir M., Kwon T.H., Sernas V., *Numerical and Experimental Studies in the Nip Region of a Partially Intermeshing Co-Rotating Twin-Screw Extruder*, Polym. Eng. Sci., 1990, **30**, 1382–1398.
148. Li Y., Senouci A., La-Fook R.A., Smith A.C., *Mixing in a self-wiping co-rotating twin-screw extruder, an experimental study*, Plast. Rubb. Proc. Applns., 1989, **11**, 207–214.
149. Stręk F., *Mieszanie i mieszalniki*, WNT, Warszawa 1981.
150. Zlokarnik M., *Stirring. Theory and Practice*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
151. Chavan V.V., Ulbrecht J., *Internal Circulation in Vessels Agitated by Screw Impellers*, Chem. Eng. J., 1973, **6**, 213–223.
152. Seichter P., *Process Characteristics of Screw Impellers with a Draft Tube for Newtonian Liquids. Pumping Capacity of the Impeller*, Coll. Czech. Chem. Commun. 1981, **46**, 2021–2031.
153. Kuncwicz C., Szulc K., Kurasiński T., *Hydrodynamics of the tank with a screw impeller*, Chem. Eng. Proc., 2005, **44**, 766–774.
154. Rozeń A., *Modelling of Reactive Micromixing of Liquids Differing in Viscosity in Laminar Flows*, Proceedings of 12th European Conference on Mixing, Bologna, Italy, 2006, 375–382.

MICROMIXING OF FLUIDS DIFFERING IN VISCOSITY IN LAMINAR FLOW SYSTEMS

Summary

This paper deals with mixing on the molecular scale (micromixing) of fluids in the laminar flow regime and especially with the influence of inequalities in viscosity of the mixed fluids on the course of micromixing with fast and very fast homogenous chemical reactions.

The elementary mechanism of micromixing and a critical review of methods of modeling and simulation of micromixing processes in the laminar flow available in literature have been presented in this work. Theoretical methods have also been discussed, allowing to determine precisely the effects of difference in viscosity of the mixed fluids on the course of deformation and local velocity field.

A micromixing model has been created describing micromixing in the Lagrangian frame of reference as diffusive transport of mass accelerated by convection in fluid elements in three space dimensions. Contrary to earlier models, this multidimensional model allows to account directly for the effect of viscosity difference on the course of all these processes, which are partly or fully controlled by mixing on the molecular scale. Accuracy of the multidimensional model was positively verified by comparing its predictions with results of experiments with a reactive tracer method (two competitive-parallel chemical reactions) conducted in two different systems: a twin screw extruder working as an on-line mixer and a tank reactor, equipped with a screw agitator and a draft tube, working in a semi-batch mode. In this way, the main aim of the study was accomplished.

Other results of this study are as follows: refinement of the idea of energetic efficiency of mixing, determination of magnitude and time scale of influence of differences in viscosity of the mixed liquids on the rate of generation of new intermaterial surface area and identification of conditions of safe application of the classical one-dimensional models of micromixing.

SPIS TREŚCI

Oznaczenia – Symbols	4
1. Wprowadzenie	10
2. Stan badań nad mikromieszaniem w przepływie laminarnym	13
2.1. Podstawowe pojęcia i koncepcje	13
2.2. Elementarne mechanizmy mikromieszania	18
2.2.1. Deformacja elementów płynu	18
2.2.2. Dyfuzja molekularna	22
2.2.3. Wpływ własności fizycznych płynów na mikromieszanie	24
2.2.4. Erozja	32
2.2.5. Podsumowanie wiedzy o mechanizmach mikromieszania	33
2.3. Przegląd koncepcji modelowania mikromieszania	33
2.3.1. Modele mieszania w przestrzeni czasu	35
2.3.2. Modele mieszania w przestrzeni fizycznej	43
2.3.3. Podsumowanie wiadomości o modelach mikromieszania	48
2.4. Modelowanie kinematyki mieszania	48
2.5. Mieszanie chaotyczne	53
3. Mikromieszanie w deformowanych elementach płynu	58
3.1. Wstęp	58
3.2. Efektywność energetyczna mieszania	59
3.3. Wpływ różnicy lepkości na kinematykę deformacji i pole prędkości	66
3.4. Wpływ deformacji na dyfuzję molekularną	77
4. Wielowymiarowy model mikromieszania z reakcją chemiczną	87
4.1. Wstęp	87
4.2. Przedstawienie modelu	88
4.3. Zastosowanie modelu do opisu przebiegu reakcji równoległych	91
4.3.1. Charakterystyka układu reakcji równoległych	91
4.3.2. Selektywność reakcji równoległych w warunkach nieidealnego mieszania	94
5. Badania mikromieszania w układach złożonych	106
5.1. Wstęp	106
5.2. Metody reaktywnego znacznika	108
5.2.1. Prosta reakcja odbarwienia	108
5.2.2. Reakcje równoległe i konkurencyjne	110
5.3. Mikromieszanie w wytłaczarce dwuśrubowej	114
5.3.1. Opis układu i procedury doświadczalnej	114
5.3.2. Porównanie wyników doświadczalnych z wynikami modelowania	116
5.4. Mikromieszanie w reaktorze zbiornikowym o działaniu półokresowym	122
5.4.1. Opis układu i procedury doświadczalnej	122
5.4.2. Wizualizacja mieszania	126
5.4.3. Wyniki pomiarów selektywności reakcji równoległych	131
5.4.4. Porównanie modelu z eksperymentem	137
6. Podsumowanie	144
Załącznik A	146
Załącznik B	149
Załącznik C	152
Bibliografia	157
Summary: Micromixing of fluids differing in viscosity in laminar flow systems	163