

УДК 532.5:541.12

## Хемоконвективное перемешивание реагирующих растворов в Y-образном проточном микроканале\*

Д.А. Брацун<sup>1</sup>, Р.Р. Сираев<sup>1</sup>, Е.А. Мошева<sup>1,2</sup>, А.В. Шмыров<sup>1,2</sup>, А.И. Мизев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

E-mail: DABracun@pstu.ru

Проточные микрореакторы, разрабатываемые для малотоннажного производства фармацевтических субстанций, имеют небольшой объем и обеспечивают непрерывность получения продукта при условии смешения реагентов неинвазивными методами. В работе экспериментально и численно исследована эффективность использования механизмов естественной конвекции для перемешивания растворов в симметричном микрореакторе Y-типа. Зона смешения сконструирована так, чтобы раскрыть потенциал конвекции. Рассмотрены случаи как химически инертной системы, так и реагирующих растворов. Модельная реакция представлена быстро протекающей нейтрализацией кислоты основанием. Теоретическая модель включает трехмерное уравнение Навье–Стокса и уравнения переноса для реагентов, записанные с учетом нелинейной диффузии. Представлено сравнение данных экспериментов и численных результатов. Установлена зависимость длины эффективного смешения от вида неустойчивости и величины расхода растворов.

**Ключевые слова:** проточные реакторы, неустойчивость, эффективность смешения, хемоконвекция.

### Введение

Микрореакторы с непрерывным потоком реагентов находятся в центре революционных изменений в химических технологиях тонкого органического синтеза. В отличие от реакторов загрузочного типа, проточные реакторы обеспечивают непрерывность производства продукта при гибкости его перенастройки [1, 2], что особенно важно при изготовлении ценных фармацевтических субстанций [3]. Характерный размер канала микрореактора может быть мал по сравнению со стандартным размером лаборатории в гидромеханике, но достаточно велик, чтобы сделать механизм диффузионного смешения неэффективным [4]. В последние годы разработка эффективных микромиксеров находится в фокусе внимания исследователей [5–7]. Сформировалось два основных направления исследований. В рамках первого предлагается разработка топологии внутреннего пространства реактора [7, 8], включая экзотические формы канала [9, 10]. В рамках второго для управления жидкостью используются внешние силовые поля [7, 11].

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (грант № 19-11-00133).

Как известно, смешивающиеся в статике растворы имеют разную плавучесть и скорость диффузии растворенных веществ, что делает их чувствительными к разным типам конвективной неустойчивости [12–14], например, конвекции Рэля–Тейлора (RT) или двойной диффузии (DD). При протекании в системе реакции в ней могут возбуждаться упомянутые выше неустойчивости, а также специфические неустойчивости, связанные с плавучестью и скоростью диффузии продукта реакции [15, 16]. Например, для реакции нейтрализации кислоты основанием, протекающей в двухслойной системе, были обнаружены неустойчивость концентрационно-зависимой диффузии (CDD) и волновой режим (SW).

В настоящей работе экспериментально и численно изучена эффективность механизмов естественной конвекции при смешении растворов в микрореакторе Y-типа. Такое соединение является простейшей деталью сложных реакторных сетей [1–4]. В последние годы миксеры подобного типа активно изучались [17–23]. В качестве модельной схемы используется реакция нейтрализации, которая имеет простую, но нелинейную кинетику.

### 1. Методика проведения эксперимента

Микрореактор Y-типа был сконструирован так, чтобы могли развиваться гравитационно-чувствительные виды неустойчивости: реакционная зона представляла собой тонкий горизонтальный канал длиной  $l = 7$  см, высотой  $d = 0,25$  см, толщиной  $h = 200$  мкм (рис. 1). Симметрично расположенные верхнее и нижнее плечи микрореактора подсоединялись к шприцевому насосу (SPLab02). Насос подавал однородные растворы с начальными концентрациями реагентов  $A_0$  (вверху) и  $B_0$  (внизу) с расходом  $q$ , мл/мин, что давало расход в канале  $Q = 2q$ . Все эксперименты проводились в условиях ламинарного течения растворов в канале (число Рейнольдса меньше 1). Список использованных растворов представлен в табл. 1.

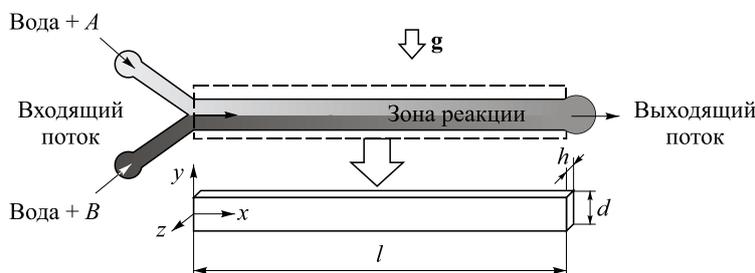


Рис. 1. Схема проточного микрореактора Y-типа с реакционной зоной в микроканале прямоугольного сечения.

Таблица 1

Использованные в экспериментах растворы и их характеристики

Режим течения	Водные растворы верхний / нижний	$A_0$ , моль/л	$B_0$ , моль/л	$\gamma = B_0/A_0$	$D_{A_0} \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{B_0} \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с	$\delta = D_{A_0} / D_{B_0}$
DD	CuSO <sub>4</sub> / KCl	0,44	2,3	5,22	0,45	2,0	4,4
RT	KCl / –	0,5	–	–	1,85	–	–
SW	HNO <sub>3</sub> / NaOH	2,0	1,7	1,18	2,75	1,87	1,48
CDD	HNO <sub>3</sub> / NaOH	2,0	2,0	1,0	2,75	1,87	1,48
D	– / KCl	–	0,5	–	–	1,85	–

Стенки канала изготовлены из прозрачного стекла, допускающего оптические методы визуализации. Для изучения структуры течений в режиме реального времени использовалась сдвиговая интерферометрия. Для получения количественной информации о степени смещения к потоку добавлялось красящее вещество. В случае химически инертной среды добавлялся флуороновый краситель родамин Б. Были получены изображения для поля концентрации родамина, отражающие поле концентрации того раствора, в который краситель был добавлен. На основании этих наблюдений вычислялась функция смещения [22]:

$$M(x) = \sqrt{1 - \frac{\sigma^2(x)}{\sigma_{\max}^2}}, \quad \text{где} \quad \sigma(x) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i - I)^2}. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma$ ,  $\sigma_{\max}$  — стандартное отклонение яркости серого в точке  $x$  и его максимальное отклонение,  $N$  — количество пикселей по наблюдаемой длине микроканала,  $I_i$  — интенсивность серого  $i$ -го пикселя,  $I$  — среднее значение серого в наблюдаемом диапазоне.

В случае реакции был использован универсальный кислотно-щелочной индикатор, который работает в широком диапазоне рН и дает однозначную информацию о положении реакционного фронта [15]. Так как реакция нейтрализации протекает фронтально, функция смещения в этом случае была определена как

$$M_{\text{chem}}(x) = 1 - \frac{d_{\text{ph}}(x)}{d - d_{\text{ph}}(x)}, \quad (2)$$

где  $d_{\text{ph}}$  — толщина нижнего (нейтрального) слоя. В обоих случаях (1), (2) значению параметра 0 отвечает начальное неразделенное состояние, значению 1 — полное смешение.

## 2. Математическая модель

Пусть водные растворы веществ  $A$  и  $B$  поступают соответственно через верхнее и нижнее плечо Y-реактора со скоростью  $u_0$  (см. рис. 1). Если растворы химически инертные, они просто смешиваются. Иначе они вступают в реакцию нейтрализации  $A + B \rightarrow S$ , протекающую со скоростью  $k$ . Используя величины  $d$ ,  $d^2/D_{A_0}$ ,  $D_{A_0}/d$ ,  $\rho_0 v D_{A_0}/d^2$ ,  $A_0$  в качестве единиц измерения длины, времени, скорости, давления и концентрации соответственно, получим безразмерные уравнения движения:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\text{Sc}} \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{6}{5} \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \nabla^2 \mathbf{u} - 12 \mathbf{u} - \text{R}(A + \alpha B + \beta S) \mathbf{n}. \quad (4)$$

Если растворы не реагируют, уравнения переноса для концентраций имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} + \mathbf{u} \cdot \nabla \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \nabla \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ \delta \end{bmatrix} \nabla \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}. \quad (5)$$

В случае реакции появляется дополнительное уравнение для продукта реакции (соли):

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} A \\ B \\ S \end{bmatrix} + \mathbf{u} \cdot \nabla \begin{bmatrix} A \\ B \\ S \end{bmatrix} = \nabla \cdot \begin{bmatrix} D_A(A) \\ D_B(B) \\ D_S(S) \end{bmatrix} \nabla \begin{bmatrix} A \\ B \\ S \end{bmatrix} + \text{Da} \begin{bmatrix} -AB \\ -AB \\ +AB \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Здесь  $\mathbf{u}$  — скорость жидкости,  $p$  — давление,  $S$  — концентрация продукта,  $\mathbf{n}$  — единичный вектор по оси  $y$ . Уравнение Навье–Стокса (4) записано в приближении Буссинеска и Хеле–Шоу [16]. Выделение тепла не учитывается из-за малой толщины реакционной зоны [15]. В случае химически инертной системы продукт  $S$  не выделяется, последнее слагаемое в (4) равно нулю. Уравнения переноса (6) учитывают эффект концентрационно-зависимой диффузии. Законы диффузии для пары  $\text{HNO}_3 / \text{NaOH}$  запишем в виде [15]:

$$D_A = 0,881 + 0,158 A, \quad D_B = 0,594 - 0,087 B, \quad D_S = 0,478 - 0,284 S. \quad (7)$$

Сформулируем граничные условия к (3)–(7) на входе и выходе из микрореактора:

$$\mathbf{u}|_{x=0} = \text{Pe}, \quad \mathbf{u}|_{x=l/d} = \text{Pe}, \quad S|_{x=0, -0,5 \leq y < 0,5} = 0, \\ A|_{x=0, -0,5 \leq y < 0} = 0, \quad A|_{x=0, 0 \leq y < 0,5} = 1, \quad B|_{x=0, -0,5 \leq y < 0} = \gamma, \quad B|_{x=0, 0 \leq y < 0,5} = 0. \quad (8)$$

На боковых границах ставятся условия прилипания для  $\mathbf{u}$  и отсутствия потоков  $A, B, S$ .

Задача (3)–(8) включает несколько безразмерных параметров:

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{A_0}}, \quad \text{R} = \frac{g\alpha A_0 d^3}{\nu D_{A_0}}, \quad \text{Da} = \frac{k A_0 d^2}{D_{A_0}}, \quad \text{Pe} = \frac{u_0 d}{D_{A_0}}, \quad \delta = \frac{D_{B_0}}{D_{A_0}}, \quad \alpha = \frac{\sigma_B}{\sigma_A}, \quad \beta = \frac{\sigma_S}{\sigma_A}, \quad \gamma = \frac{B_0}{A_0}$$

числа Шмидта, Рэлея, Дамкёлера, Пекле, отношения коэффициентов диффузии, объемного расширения, начальных концентраций соответственно.

Нестационарная задача (3)–(8) для пространственных течений решалась с помощью программы ANSYS CFX, использующей метод конечных элементов. Расчетная сетка сгущалась вблизи плоскости первоначального контакта растворов: наименьший элемент сетки по оси  $y$  имел характерный размер 5 мкм вблизи  $y = 0$ , увеличиваясь к краям до 0,125 мм. Вдоль оси  $x$  сетка была равномерная и имела размер 0,125 мм. В целом рабочая сетка имела 237300 узлов, что соответствует 560 узлам вдоль  $x$ , 53 — вдоль  $y$  и 8 — вдоль  $z$ . Верификация программы была проведена для случая  $u_0 = 0$  с возбуждением DD-неустойчивости. Все структуры имели характерный размер на порядок больше минимального расчетного элемента.

Для сравнения с экспериментом была введена функция, аналогичная (1):

$$M_A(x) = \sqrt{1 - \frac{\sigma_A^2(x)}{\sigma_{A_{\max}}^2}}, \quad \text{где} \quad \sigma_A(x) = \frac{1}{\Sigma(x)} \int_{\Sigma(x)} \sqrt{(A(x, y, z) - \langle A \rangle)^2} dydz.$$

Здесь  $\Sigma(x)$  — сечение канала на расстоянии  $x$  от точки бифуркации,  $\langle A \rangle$  — среднее значение по сечению после полного перемешивания.

### 3. Результаты для химически инертной системы

Введем безразмерную длину эффективного смешения  $L(M)$ , которая показывает, на каком расстоянии от входа в канал будет достигнут уровень смешения  $M$ . Пример развития DD-неустойчивости, возникающей из-за разности скоростей диффузии  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{KCl}$ , поступающих из верхнего и нижнего каналов, показан на рис. 2. Представлены экспериментальные (рис. 2а, 2б) и расчетные (рис. 2с) данные полей концентрации. Результат сильно зависит от скорости прокачивания растворов (рис. 3): для  $Q = 0,004$  мл/мин

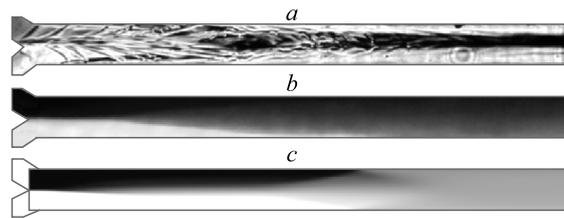


Рис. 2. Развитие неустойчивости двойной диффузии в Y-канале при смешении водных растворов  $\text{CuSO}_4 / \text{KCl}$  (см. табл. 1, случай DD) при  $Q = 0,02$  мл/мин.  $a$  — интерферограмма течения, полученная в эксперименте,  $b$  — распределение родамина вдоль канала,  $c$  — численно полученное поле концентрации  $\text{CuSO}_4$ .

Таблица 2  
Эффективность смешения для разных режимов и интенсивности течения

Режим течения	Растворы верх / низ	Эксперимент:	Расчет:	Эксперимент:	Расчет:
		$L(0,7)$	$L(0,7)$	$L(0,7)$	$L(0,7)$
		$Q = 0,004$ мл/мин		$Q = 0,02$ мл/мин	
DD	$\text{CuSO}_4 / \text{KCl}$	1,8	2,0	7,5	9,0
RT	$\text{KCl} / -$	2,0	0,5	18,0	14,0
D	$- / \text{KCl}$	$> l/d$	7,0	$> l/d$	$> l/d$

уровень  $M = 0,75$  достигается уже при  $L = 1,8$ , тогда как для  $Q = 0,03$  мл/мин он достигается при  $L = 16$ . Полученные результаты приведены в табл. 2. Наблюдается удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных. При сравнении необходимо учитывать, что поле концентрации в эксперименте определяется косвенно — по полю родамина.

#### 4. Результаты для случая реакции

В случае реагирующих растворов в канале могут возникать новые типы неустойчивостей, связанные со сложным перераспределением поля плотности из-за влияния продуктов реакции. В [15, 16] было показано, что режим протекания реакции сильно зависит от соотношения начальных концентраций реагентов, а скорость ее протекания может

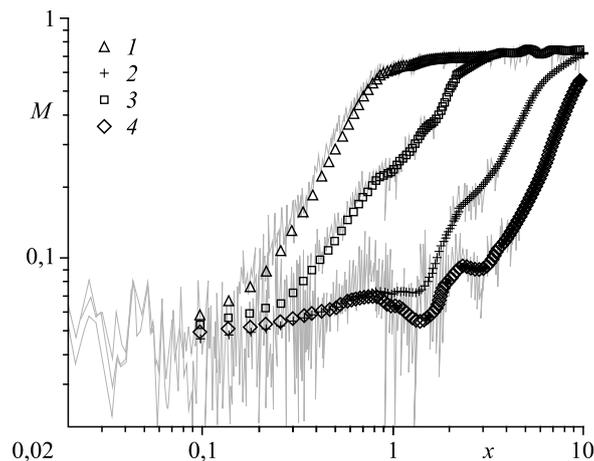


Рис. 3. Экспериментально измеренные изменения функции смешения  $M(1)$  с расстоянием  $x$  от входа в микрореактор для разных значений расхода.  $Q = 0,004$  (1), 0,01 (2), 0,02 (3), 0,03 (4) мл/мин.

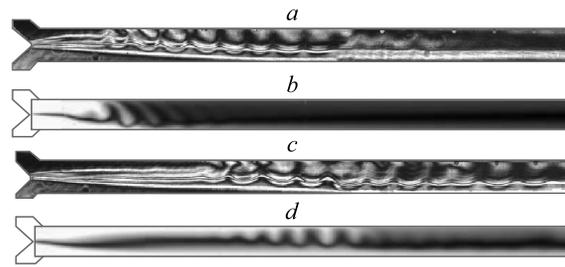


Рис. 4. Развитие волнового режима неустойчивости в Y-канале при смешении реагирующих водных растворов  $\text{HNO}_3 / \text{NaOH}$  (см. табл. 1, случай SW) при разных скоростях прокачки растворов.

$a, b$  — интерферограммы течения, полученные в эксперименте,  
 $b, d$  — поле концентрации продукта реакции  $\text{NaNO}_3$ , полученное численно;  
 $Q = 0,01$  ( $a, b$ ) и  $0,02$  ( $c, d$ ) мл/мин.

различаться на два порядка. Был исследован волновой режим протекания реакции в двухслойной системе без прокачки, при котором наблюдается возбуждение интенсивной хемоконвекции. Волна возникает за счет обрушения потенциального барьера в профиле плотности, что выражается в быстром распространении скачка плотности в направлении действия силы тяжести [15]. На рис. 4 показано, как этот процесс протекает в Y-миксере. Между экспериментальными данными и результатами расчетов наблюдается удовлетворительное согласование. Видно, что на некотором расстоянии от точки входа в системе развиваются интенсивные вихревые движения, которые приводят к быстрому перемешиванию реагентов (см. рис. 4b, 4d). Это результат вторичной неустойчивости волны плотности в условиях течения в канале.

Эффективная длина смешения зависит от уровня расхода растворов (рис. 5), так как каждая неустойчивость имеет характерное время развития возмущений. При сравнении результатов необходимо учитывать, что реакция нейтрализации имеет высокую скорость. Поэтому ее протекание в среде происходит фронтальным образом, что создает сильно неоднородное распределение концентраций. То есть достижение состояния

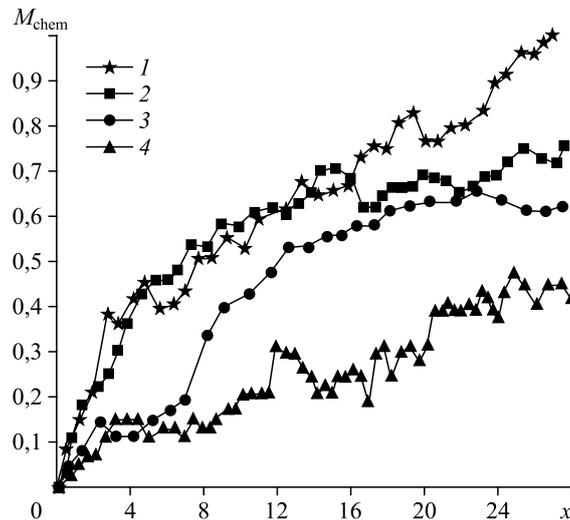


Рис. 5. Экспериментально полученные изменения функции  $M_{\text{chem}}(2)$  с расстоянием  $x$  от входа в микрореактор для разных значений расхода.  
 $Q = 0,004$  (1),  $0,01$  (2),  $0,02$  (3),  $0,03$  (4) мл/мин.

полного смешения  $M_{\text{chem}} = 1$  является непростой задачей. Такая цель достигается при  $Q = 0,004$  мл/мин на расстоянии  $L = 27$  от входа в микроканал (см. рис. 5, кривая 1).

### Заключение

Как известно, пассивный метод смешения в микромиксерах подразумевает разработку более сложной топологии камеры, где встречаются растворы, вызывающие образование вихрей вынужденной конвекции. Общим недостатком такой схемы являются энергетические затраты на преодоление гидродинамического сопротивления при прокачке растворов. Активный метод смешения подразумевает внешнее воздействие на микроканал с помощью силовых полей различной природы либо искусственное ускорение входящих потоков. Этот подход также требует дополнительных энергозатрат.

В работе исследована возможность использования механизмов естественной конвекции, чувствительных к полю тяжести, для смешения растворов в микрореакторе Y-типа. Идея интересна тем, что используется естественная энергия гравитационного поля, и при этом не требуется усложнение топологии микроканала. Зона смешивания входящих растворов сконструирована в виде вытянутого в вертикальном направлении параллелепипеда, что дает возможность развиваться механизмам естественной конвекции. Рассмотрено несколько видов неустойчивостей, которые проявляют себя как в случае химически инертной среды, так и в случае реакции. Показано, что предложенный метод хорошо работает, позволяя перемешивать растворы при приемлемых значениях длины микроканала, отсчитываемой от точки бифуркации Y-миксера. Недостатком методики является невозможность масштабирования эффекта до размеров канала реальной микрофлюидики ( $\sim 1$  мкм). Оценки показывают, что схема работает при вертикальном размере микроканала не менее 300 мкм. Кроме того, предлагаемая методика исключает стандартизацию подхода, так как каждая новая пара растворов требует индивидуальных оценок характеристик входящих потоков для определения скорости роста неустойчивости.

### Список литературы

1. Reschetilowski W. Microreactors in preparative chemistry: practical aspects in bioprocessing, nanotechnology, catalysis and more. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, 2013. 352 p.
2. Jensen K.F. Microreaction engineering — is small better? // Chem. Engng Sci. 2001. Vol. 56. P. 293–303.
3. Baumann M., Baxendale I.R. The synthesis of active pharmaceutical ingredients (APIs) using continuous flow chemistry // Beilstein J. Org. Chem. 2015. Vol. 11. P. 1194–1219.
4. Nieves-Remacha M.J., Kulkarni A.A., Jensen K.F. Hydrodynamics of liquid-liquid dispersion in an advanced-flow reactor // Ind. Engng Chem. Res. 2012. Vol. 51. P. 16251–16262.
5. Hessel V.L., Holger-Schönfeld F. Micromixers – a review on passive and active mixing principles // Chem. Engng Sci. 2005. Vol. 60. P. 2479–2501.
6. Рудяк В.Я., Минаков А.В., Гаврилов А.А., Дектерев А.А. Моделирование течений в микромиксерах // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 4. С. 601–612.
7. Cai G., Xue L., Zhang H., Lin J. A review on micromixers // Micromachines. 2017. Vol. 8, No. 9. P. 274–1–274–27.
8. Рудяк В.Я., Анискин В.М., Кузнецов В.В., Маслов А.А., Минаков А.В., Миронов С.Г. Моделирование микро- и нанотечений. Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2014. 340 с.
9. Tian Y., Chen X., Zhang S. Numerical study on bilateral Koch fractal baffles micromixer // Microgravity Sci. Technol. 2019. Vol. 31. P. 833–843.
10. Bratsun D., Kostarev K., Mizev A., Aland S., Mokbel M., Schwarzenberger K., Eckert K. Adaptive micromixer based on the solutocapillary Marangoni effect in a continuous-flow microreactor // Micromachines. 2014. Vol. 9, No. 11. P. 600–1–600–15.
11. Siraev R., Iyushin P., Bratsun D. Mixing control in a continuous-flow microreactor using electro-osmotic flow // Math. Model. Nat. Phenom. 2021. Vol. 16. P. 49–1–49–16.
12. Turner J.S. Double-diffusive phenomena // Annu. Rev. Fluid Mech. 1974. Vol. 6, No. 1. P. 37–54.
13. Trevelyan M.J., Almarcha C., De Wit A. Buoyancy-driven instabilities of miscible two-layer stratifications in porous media and Hele-Shaw cells // J. Fluid Mech. 2011. Vol. 670. P. 38–65.

14. **Bratsun D.A., Oschepkov V.O., Mosheva E.A., Siraev R.R.** The effect of concentration-dependent diffusion on double-diffusive instability // *Phys. Fluids*. 2022. Vol. 34. P. 034112-1–034112-17.
15. **Mizev A., Mosheva E., Bratsun D.** Extended classification of the buoyancy-driven flows induced by a neutralization reaction in miscible fluids. Part 1. Experimental study // *J. Fluid Mech.* 2021. Vol. 916. P. A22-1–A22-28.
16. **Bratsun D., Mizev A., Mosheva E.** Extended classification of the buoyancy-driven flows induced by a neutralization reaction in miscible fluids. Part 2. Theoretical study // *J. Fluid Mech.* 2021. Vol. 916. P. A23-1–A22-34.
17. **Kim B.J., Liu Y.Z., Sung H.J.** Micro PIV measurement of two-fluid flow with different refraction indices // *Meas. Sci. Technol.* 2004. Vol. 15, No. 6. P. 1097–1103.
18. **Лобасов А.С., Минаков А.В., Рудяк В.Я.** Изучение режимов смешения жидкости и наножидкости в Т-образном микромиксере // *Инж.-физ. журн.* 2018. Т. 91, № 1. С. 133–145.
19. **Rudyak V., Minakov A.** Modeling and optimization of Y-type micromixers // *Micromachines*. 2014. Vol. 5, No. 4. P. 886–912.
20. **Xia Q., Zhong S.** Liquid mixing enhanced by pulse width modulation in a Y-shaped jet configuration // *Fluid Dyn. Res.* 2013. Vol. 45, No. 2. P. 025504-1–025504-20.
21. **Arias S., Montlaur A.** Influence of contact angle boundary condition on CFD simulation of T-junction // *Microgravity Sci. Technol.* 2018. Vol. 30. P. 435–443.
22. **Stroock A.D., Dertinger S.K.W., Ajdari A., Mezić I., Stone H.A., Whitesides G.M.** Chaotic mixer for microchannels // *Science*. 2002. Vol. 295. P. 647–651.
23. **Minakov A.V., Lobasov A.S., Shebeleva A.A., Shebelev A.V.** Analysis of hydraulic mixing efficiency in widespread models of micromixers // *Fluids*. 2020. Vol. 5, No. 4. Art. 211.

*Статья поступила в редакцию 20 июня 2022 г.,  
после доработки — 25 июля 2022 г.,  
принята к публикации 2 сентября 2022 г.*