

RYSZARD PAWEŁCZYK, JOLANTA JASCHIK

WPLYW PARAMETRÓW KONSTRUKCYJNYCH I PRĘDKOŚCI ZDERZAJĄCYCH SIĘ STRUMIENI NA CZAS MIKROMIESZANIA W DYSTRYBUTORZE DSP

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Badano intensywność mikromieszania substratów reakcji w dystrybutorze DSP (Dwa Strumienie Prostopadłe). Na podstawie zmierzonych spektrofotometrycznie stężeń produktów reakcji wyznaczono czas mikromieszania, korzystając z modelu inkorporacyjnego J.Villermaux i wsp. Określono wpływ parametrów konstrukcyjnych dystrybutora i prędkości zderzających się strumieni na czas mikromieszania.

The micromixing intensity of reacting substrates in TPJ (Two Perpendicular Jets) was investigated. Based on the concentrations of reactants products measured spectrophotometrically the values of micromixing time was evaluated using incorporating model of J.Villermaux et al. The effect of configuration parameters and stream velocities on the micromixing time was determined.

1. WPROWADZENIE

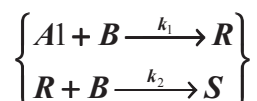
Operacje mieszania występują w wielu gałęziach przemysłu wytwarzających produkty chemiczne o podwyższonej wartości jak żywność, leki, kosmetyki, polimery, kleje, farby [1]. Ważną rolą mieszania jest poprawa kontaktu reagentów. Reakcje chemiczne (transformacje substancji) zachodzą na poziomie molekularnym i istotnie zależą od odległości kontaktujących się cząsteczek. Mieszanie jest szczególnie ważne dla reakcji szybkich jak synteza organiczna, precypitacja chemiczna, krystalizacja, polimeryzacja i reakcje jonowe. Kontrolowanie wielkości cząstek oraz rozkładu ich wielkości powinno dać istotne korzyści, zwłaszcza w przemyśle farmaceutycznym. W praktyce chemicznej precypitacji podkreśla się rolę mieszania strumieni reagentów w powstawaniu stanu przesylenia, które inicjuje nukleację i wzrost cząstek oraz aglomerację. Sposób w jaki reagenty są mieszane, jest czynnikiem decydującym o właściwościach produktu, rozmiarze cząstek i ich rozkładach. Jest też powodem, że kinetyki chemiczne precypitacji są kontrolowane przez przesylenie i pola koncentra-

cji przy czasach reakcji, które w wielu przypadkach, szczególnie w klasycznych zbiornikach z mieszadłem, są mniejsze niż charakterystyczny czas mieszania, co może wiązać się z niejednorodnością otrzymywanych kryształów. Ostatecznie cząsteczki są mieszane przez turbulентne wiry małej skali, których rozmiar i prędkość zależą od wkładu energii przekazywanej w dół do skali tych najmniejszych turbulентnych wirów, gdzie mieszanie nazwano mikromieszaniami. Aby badać zjawiska mikromieszania dla urządzeń mieszających zostały opracowane testy chemiczne charakteryzujące mikromieszanie, oparte na śladach chemicznych. Te ślady to produkty reakcji chemicznych wykazujących czułość na mikromieszanie. W prezentowanej pracy zastosowano dwa z opisanych w literaturze układów reakcyjnych do badania procesu mikromieszania [2–7]. Celem pracy było wyznaczenie wartości czasu mikromieszania w dystrybutorze DSP (Dwa Strumienie Prostopadłe) oraz określenie wpływu parametrów konstrukcyjnych dystrybutora i prędkości zderzających się strumieni reagentów na czas mikromieszania.

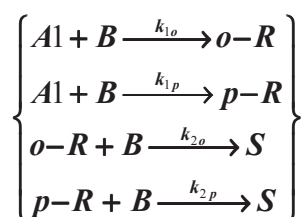
2. MODELOWE UKŁADY REAKCJI

W badaniach skuteczności mikromieszania wykorzystano dwa systemy: reakcje konkurencyjno-następcze między 1-naftolem (A1) i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (B) [2,4,5,7] oraz reakcje konkurencyjno-równoległe [3,6] zachodzące między 1-naftolem (A1), 2-naftolem (A2) i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (B). Stężenia reagentów wynosiły odpowiednio: $7 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (A1, A2) oraz $5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (B). Stężenia reagentów nie były równe, ponieważ zdiazowany kwas sulfanilowy (B) jest z założenia czynnikiem ograniczającym bieg reakcji. Roztwór naftoli buforowano węglanem sodu i kwaśnym węglanem sodu, $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3$, w celu podniesienia pH do wartości równej 10. Roztwór utrzymywano w temperaturze 25°C .

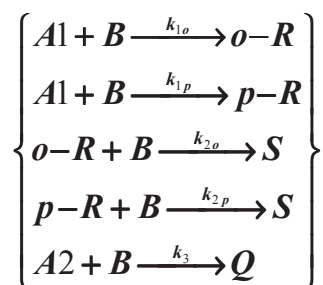
W pierwszym przypadku (A1+B) rozpatrywano mechanizmy reakcji prowadzące do powstania dwóch (R i S) lub trzech (o-R, p-R i S) produktów reakcji, zgodnie z zapisem:



lub



Przez o-R oznaczono 2-[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol, p-R to 4-[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol, a S oznacza 2,4-bis[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol. W drugim układzie (A1+A2+B) otrzymuje się 4 produkty reakcji: o-R, p-R, S i Q zgodnie z zapisem:



gdzie Q oznacza 1-[(4'-sulfofenyl)azo]-2-naftol

Stężenia wszystkich składników danego układu reakcyjnego wyznaczano na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych ekstynkcji E mieszaniny po reakcji [4], przy założeniu, że poszczególne składniki absorbują światło niezależnie i zachowane jest prawo Lamberta-Beera. Liniowa regresja dla eksperymentalnych wartości ekstynkcji całkowitej E i literaturowych wartości [3,4] molowych współczynników ekstynkcji poszczególnych produktów ϵ , dla długości fali światła 400-600 nm, pozwoliła wyznaczyć stężenia produktów.

Podział substratu B (zdziazowany kwas sulfanilowy) między produkty reakcji jest definiowany jako wskaźnik intensywności mikromieszania. Dokładny opis stosowanych w badaniach układów reakcyjnych oraz sposób wyznaczania wskaźnika intensywności mikromieszania przedstawiono w pracy [8].

3. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Dystrybutor DSP jest urządzeniem przepływowym, które wytwarza dwa strumienie reagentów rozpuszczonych w wodzie. Posiada dwa przedziały zasilane przez osobne pompy pobierające roztwory z dwóch zbiorników. Przedziały doprowadzają ciecze do wylotów z dystrybutora. Wyloty to dwie osobne dysze ustawione w ten sposób, że dwa wypływające z nich strumienie zderzają się pod kątem prostym. Dysze mają kształt szczeliny o przekroju prostokąta, co nadaje strumieniom kształt filmu cieczy. W wyniku zderzenia strumieni, natychmiast po wyjściu z dystrybutora, powstaje płaski strumień łączny. Dokładny opis konstrukcji, zasadę działania dystrybutorów i schemat instalacji badawczej przedstawiono w pracy [8].

Badania doświadczalne czasu mikromieszania wykonano niezależnie w obydwu wersjach dystrybutora: w dystrybutorze niezanurzonym, ze swobodnie przepływającym w powietrzu połączonym strumieniem reagentów, oraz zanurzonym, z ograniczonym ze względu na bliskość ściany przepływem połączzonego strumienia. Dla każdego typu dystrybutora wykonano badania doświadczalne przy zmiennych parametrach

konstrukcyjnych dystrybutora i dla różnych wartości prędkości zderzających się strumieni. W badaniach zastosowano dystrybutor z dyszami o długości równej 5 mm. Pracowano przy zastosowaniu dysz o szerokości równej 0,5 mm i odległości wzajemnej dysz 0 mm lub 1,3 mm, oraz przy szerokości dysz równej 1 mm i odległości wzajemnej dysz 0 lub 1,8 mm. Dla każdej wersji dystrybutora rozpatrzono więc 4 różne konfiguracje. Przy szerokości dysz równej 0,5 mm prędkość zderzających się strumieni wynosiła od $2,22 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $14,44 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (co odpowiada natężeniu przepływu od 20 do $130 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$), a przy szerokości dysz równej 1 mm prędkość zderzających się strumieni zmieniano od $1,67 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $11,11 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (co odpowiada natężeniu przepływu strumieni substratów od 30 do $200 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$).

Na podstawie wyznaczonych z pomiarów spektrofotometrycznych stężeń składników mieszaniny po reakcji obliczono następnie czas mikromieszania.

4. CZAS MIKROMIESZANIA

Do wyznaczania czasu mikromieszania reagentów wybrano często stosowany model inkorporacyjny. Model ten wywodzi się z wczesnych prac J. Villermaux i był uściślony przez autora i współpracowników [9–11]. Model opiera się na założeniu, że świeża substancja ciekła o odczynie kwaśnym dzieli się na agregaty, które są sukcesywnie atakowane przez otaczający płyn o odczynie zasadowym. Reakcje zachodzą w rosnących agregatach kwasu, gdzie - zakłada się - następuje mieszanie związków reagujących. Prawo wzrostu agregatów kwasu jest funkcją pewnego charakterystycznego czasu inkorporacji t_m , który - zakłada się - jest czasem mikromieszania. Proces inkorporacji zachodzi wskutek formowania się w cieczy wirów małej skali. Wir o zagarnianej objętości V [6,12] rośnie z natężeniem przepływu V/t_m przez dopływ z otoczenia:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{V}{t_m} \quad (1)$$

Ponieważ dyfuzja w obrębie deformowanej i zagarnianej struktury jest zwykle znacznie szybsza niż inkorporacja, zatem stężenie rozważanej substancji „i” wewnątrz zagarnianej struktury jest jednakowe i jest reprezentowane przez C_i . Odpowiadające stężenie w najbliższym otoczeniu rosnącego wiru jest $\langle C_i \rangle$. W reaktorze pracującym przy niskiej prędkości zasilania istnieje pewien czas niezbędny do homogenizacji przepływu i mieszania, więc $\langle C_i \rangle$ jest średnim stężeniem substancji „i” w zbiorniku (w naszym przypadku, w obszarze zderzania strumieni). Tak więc ewentualna „niehomogeniczność” występuje tylko w strefie reakcji ze względu na niewystarczające mikromieszanie. Każdy agregat może być rozpatrywany indywidualnie, bez oddziaływań z innymi. Gdy objętość wprowadzanego kwasu jest mała, $\langle C_i \rangle$ może być uważane za stałe. Równanie bilansu masy dla jednego agregatu jest reprezentatywne dla

wszystkich agregatów. Tak więc bilans masy substancji „i” w strefie reakcji przedstawia równanie:

$$\frac{d(V \cdot C_i)}{dt} = \frac{dV}{dt} \langle C_i \rangle + r_i V \quad (2)$$

gdzie r_i jest szybkością tworzenia „i” w reakcji ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Po modyfikacji [6] równanie (2) ma postać:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} (\langle C_i \rangle - C_i) + r_i \quad (3)$$

Ten bilans masy jest ważny dla burzliwego mikromieszania [6,12]. Przez podstawienie równania (1) do równania (3), autorzy [6] otrzymali:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{\langle C_i \rangle - C_i}{t_m} + r_i \quad (4)$$

Całkując równanie (4) indywidualnie, dla zestawianych parametrów procesowych i geometrycznych dystrybutora, oraz dla równań chemicznych każdego układu testującego, to znaczy odpowiednio dla 2, 3 i 4-ch produktów reakcji, zarówno dla dystrybutora zanurzonego i niezanurzonego, otrzymuje się stężenia wszystkich produktów w rosnącej strefie reakcji jako funkcji czasu t_m . Przed rozpoczęciem obliczeń wprowadzano wartości stałych szybkości reakcji oraz stężenia początkowe reagentów w chwili zetknięcia się dwu oddzielnych strumieni zawierających reagenty A1 (1-naftol) i A2 (2-naftol): stężenia początkowe równe $3,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, oraz B: stężenie początkowe równe $2,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. W temperaturze 25°C , w środowisku o $\text{pH} = 9,9$ stałe szybkości reakcji są następujące [13]: $k_{1o} - 921 \pm 31 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{1p} - 12238 \pm 446 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{2o} - 1,835 \pm 0,018 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{2p} - 22,25 \pm 0,25 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_3 - 124,5 \pm 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Procedurę obliczania stężeń zatrzymuje się, gdy ograniczający reagent, tzn. B zostanie zużyty. Proces iteracji rozpoczynano od przyjęcia wartości czasu mikromieszania $t_m = 1 \text{ ms}$, krok całkowania wynosił $0,01 \text{ ms}$. Po każdym kroku całkowania otrzymywano wartości stężeń wszystkich komponentów danego układu chemicznego, co pozwalało wyznaczyć teoretyczne wskaźniki intensywności mikromieszania. Tak obliczone wartości wskaźników porównywano z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie, na drodze pomiarów spektrofotometrycznych [8]. W chwili zgodności danych eksperymentalnych z danymi obliczeniowymi (z przyjętą w obliczeniach dokładnością, na ogół 1% w stosunku do wartości doświadczalnych), wyznaczona wartość czasu odpowiada czasowi mikromieszania strumieni t_m . Wyznaczone wartości czasów mikromieszania zestawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Wartości czasu mikromieszania dla dystrybutora niezanurzonego
 Table 1. The values of micromixing time for unimmersed distributor TPJ

Parametry dystrybutora DSP		Prędkość w dyszach (m/s)	Reagenty			
Szerokość dysz / odstęp (mm)	Parametr <i>l</i> (mm)		1 – naftol + zdiawowany kwas sulfanilowy		1-naftol + 2-naftol + zdiawowany kwas sulfanilowy	
			2 produkty	3 produkty	4 produkty	
			$t_{mXS(2)}$, s	$t_{mXS(3)}$, s	t_{mXS} , s	t_{mXQ} , s
0,5 / 0	0,707	2,22	0,3343	0,2812	0,0431	0,1170
		3,33	0,3171	0,3165	0,0450	0,1089
		4,44	0,3081	0,2992	0,0475	0,1053
		5,56	0,2839	0,2779	0,0439	0,1204
		6,67	0,3179	0,3126	0,0468	0,1066
0,5 / 1,3	1,868	2,22	0,3362	0,3826	0,0438	0,1144
		3,33	0,2709	0,3016	0,0457	0,1093
		4,44	0,2051	0,2325	0,0481	0,1030
		5,56	0,2307	0,2412	0,0470	0,1064
		6,67	0,2100	0,2355	0,0464	0,1109
1 / 0	1,414	1,67	0,3518	0,4462		
		2,22	0,1268	0,1561	0,0456	0,0922
		2,78	0,0376*	0,1294	0,0455	0,1039
		3,33			0,0453	0,1036
		4,17	0,0296*	0,1227		
		5,56	0,0494*	0,1417	0,0453	0,0998
		7,22			0,0465	0,1064
1 / 1,8	2,973	1,67	0,2594	0,2371		
		2,22	0,2568	0,2492	0,0435	0,1293
		2,78	0,1737	0,1852	0,0447	0,0910
		3,89			0,0434	0,1143
		4,17	0,2286	0,2254		
		5,56	0,2896	0,2496	0,0435	0,0952
		7,22			0,0425	0,1327

* - wartości nieuwzględnione w korelacji (6)

Tabela 2. Wartości czasu mikromieszania dla dystrybutora zanurzonego
 Table 2. The values of micromixing time for immersed distributor TPJ

Parametry dystrybutora DSP		Prędkość w dyszach (m/s)	Reagenty			
Szerokość dysz / odstęp (mm)	Parametr <i>l</i> (mm)		1 – naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy		1-naftol + 2-naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy	
			2 produkty	3 produkty	4 produkty	
			$t_{mXS(2)}$, s	$t_{mXS(3)}$, s	t_{mXS} , s	t_{mXQ} , s
0,5 / 0	0	3,33	0,0082	0,0367	0,0592	0,0510
		5,56	0,0111	0,0352	0,0560	0,0437
		7,78	0,0071	0,0304	0,0405	0,0383
		11,11	0,0062	0,0266	0,0359	0,0410
		14,44	0,0051	0,0230	0,0259	0,0263
0,5 / 1,3	1,3	3,33	0,0107	0,0381	0,0489	0,0413
		5,56	0,0052	0,1001	0,0405	0,0383
		7,78	0,0049	0,0833	0,0349	0,0184
		11,11	0,0049	0,0726	0,0366	0,0160
		14,44	0,0035	0,0590	0,0240	0,0133
1 / 0	0	3,33	0,0060	0,0308	0,0560	0,0437
		5,56	0,0062	0,0333	0,0489	0,0413
		6,67	0,0055	0,0315	0,0395	0,0399
		8,33	0,0042	0,0243	0,0359	0,0410
		11,11	0,0060	0,0225	0,0296	0,0303
1 / 1,8	1,8	3,33	0,0110	0,0384	0,0567	0,0438
		5,56	0,0052	0,0176	0,0510	0,0413
		6,67	0,0049	0,0207	0,0367	0,0390
		8,33	0,0049	0,0199	0,0328	0,0397
		11,11	0,0035	0,0208	0,0275	0,0316

5. CZAS MIKROMIESZANIA W FUNKCJI PARAMETRÓW KONSTRUKCYJNYCH DYSTRYBUTORA I PRĘDKOŚCI ZDERZAJĄCYCH SIĘ STRUMIENI REAGENTÓW

Na podstawie otrzymanych wartości określono następnie zależność czasu mikromieszania od parametrów konstrukcyjnych i prędkości zderzających się strumieni. W celu ilościowego uwzględnienia wpływu konstrukcji dystrybutora, przyjęto jako wielkość charakteryzującą geometrię dystrybutora parametr l , zdefiniowany w następujący sposób:

$$l = \sqrt{s^2 + (s + d)^2} \quad (5)$$

gdzie s oznacza szerokość dyszy, a d - odległość między dyszami. Parametr ten przyjmuje następujące wartości dla poszczególnych badanych konfiguracji dystrybutora, zarówno zanurzonego jak i niezamurzonego:

szerokość dyszy	odległość między dyszami	parametr geometryczny
0,5 mm	0 mm	0,7071 mm
0,5 mm	1,3 mm	1,8682 mm
1,0 mm	0 mm	1,4142 mm
1,0 mm	1,8 mm	2,9732 mm

5.1. DYSTRYBUTOR NIEZANURZONY

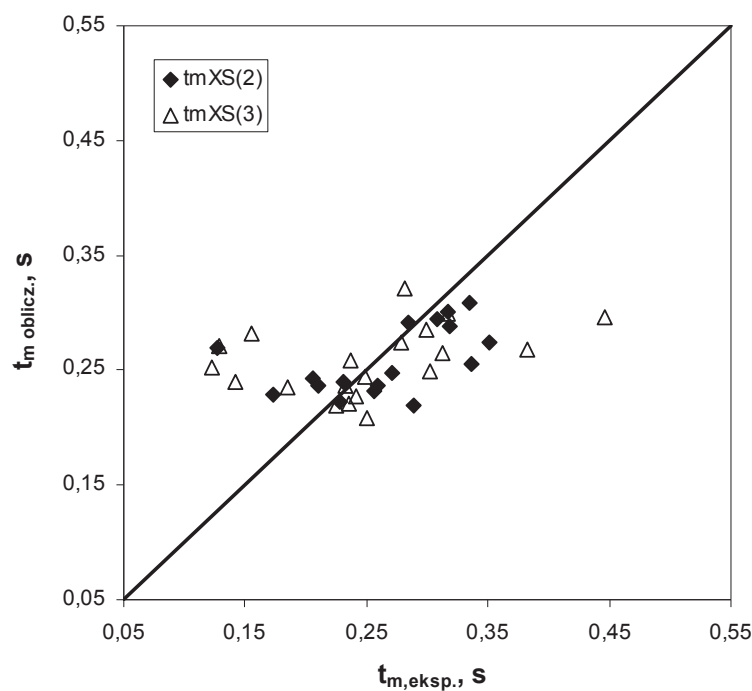
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i uzyskanych wartości czasów wyznaczono następujące korelacje, wiążące czas mikromieszania z parametrami konstrukcyjnymi dystrybutora i prędkością zderzających się strumieni reagentów. Dla układu reakcyjnego 1-naftol+zdiazowany kwas sulfanilowy w dystrybutorze niezamurzonym otrzymano następujące korelacje:

$$t_{mXS(2)} = 3,04 \cdot 10^{-1} u^{-0,065} l^{-0,20} \quad (6)$$

$$t_{mXS(3)} = 3,47 \cdot 10^{-1} u^{-0,18} l^{-0,19} \quad (7)$$

Średni błąd względny korelacji (6) wynosi 18,15 %, a korelacji (7) – 19,07 %.

Z równań (6) i (7) wynika, że dla dystrybutora niezamurzonego, w przypadku gdy reakcja zachodzi między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym, czas mikromieszania maleje wraz ze wzrostem prędkości zderzających się strumieni i ze wzrostem wartości parametru geometrycznego, aczkolwiek wpływ obu tych wielkości jest niewielki. Porównanie wartości czasów mikromieszania wyznaczonych doświadczalnie (na podstawie zmierzonych wartości stężeń składników mieszaniny) i obliczonych według korelacji (6) i (7) przedstawiono na rysunku (1).



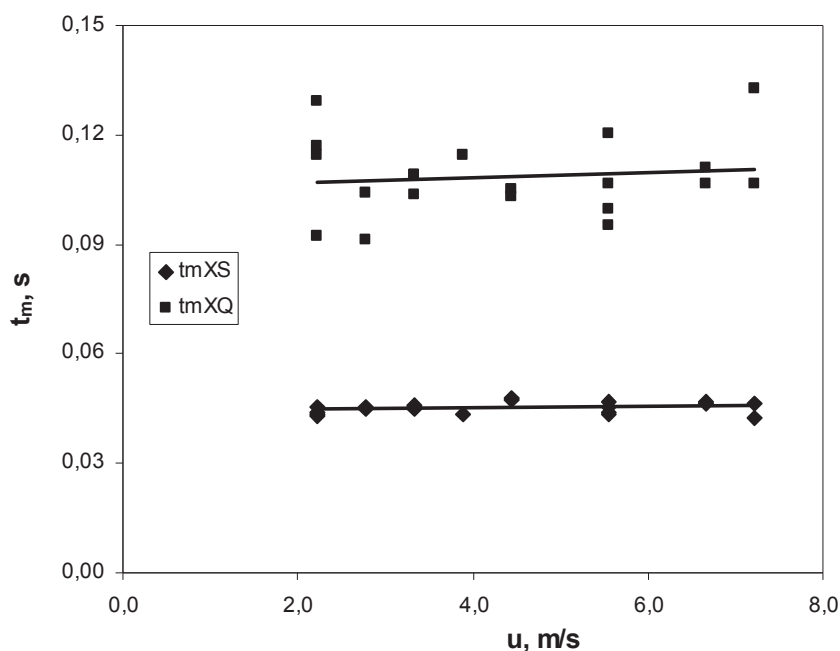
Rys. 1. Porównanie wartości czasów mikromieszania $t_{mXS(2)}$ i $t_{mXS(3)}$ wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych wg korelacji (6) i (7); dystrybutor niezanurzony
 Fig. 1. Experimental values of micromixing time $t_{mXS(2)}$ and $t_{mXS(3)}$ vs. those calculated using equation (6) and (7); unimmersed distributor

Z analizy danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że czas mikromieszania dla układu 1-naftol+2-naftol+zdiazowany kwas sulfanilowy w dystrybutorze niezanurzonym jest praktycznie stały, niezależnie od konstrukcji dystrybutora i prędkości strumieni. Jeszcze lepiej widoczne jest to na rysunku 2, na którym zebrano wszystkie punkty doświadczalne dla tego układu reakcyjnego. Dla tego układu na podstawie otrzymanych wartości czasów mikromieszania wyznaczono następujące zależności:

$$t_{mXS} = 4,41 \cdot 10^{-1} u^{0,022} l^{-0,020} \quad (8)$$

$$t_{mXQ} = 1,05 \cdot 10^{-1} u^{0,018} l^{0,002} \quad (9)$$

Jak widać, wartości wykładników potęgowych dla otrzymanych korelacji są bardzo małe, co potwierdza znikomy wpływ prędkości strumieni i konstrukcji dystrybutora na czas mikromieszania. Średni błąd względny korelacji (8) wynosi 2,58 %, a korelacji (9) – 7,42 %. Gdyby jednak wartości doświadczalne czasu mikromieszania porównać z wartością średniej arytmetycznej, to błąd takiego przybliżenia wynosi: 2,88% dla t_{mXS} i 7,38 % dla t_{mXQ} .



Rys. 2. Zależność czasu mikromieszania t_{mXS} i t_{mXQ} od prędkości zderzających się strumieni reagentów dla dystrybutora niezanurzonego

Fig. 2. The micromixing times t_{mXS} and t_{mXQ} vs. linear velocity of reagent streams in unimmersed distributor

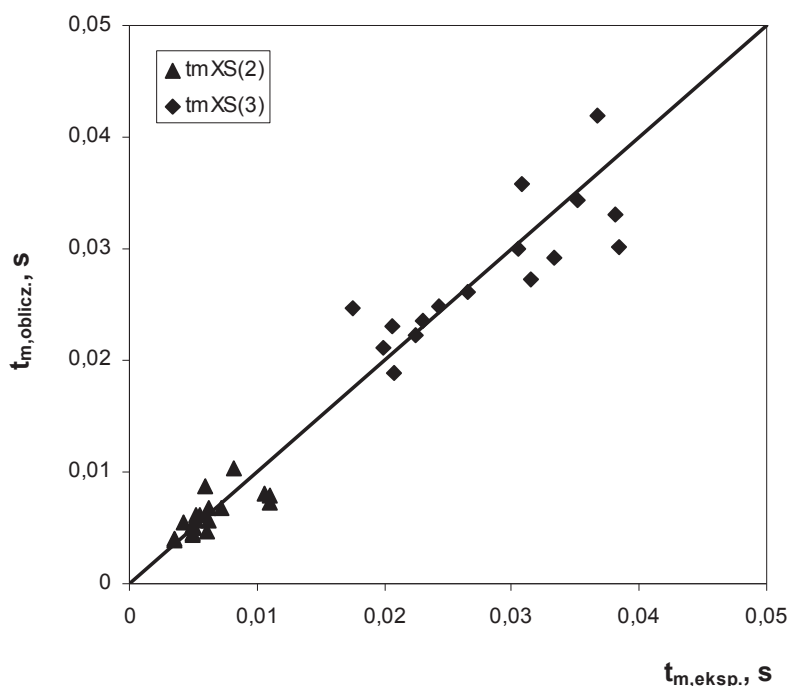
5.2. DYSTRYBUTOR ZANURZONY

Analiza danych doświadczalnych otrzymanych w dystrybutorze zanurzonej pozwala stwierdzić, że dla układu reakcyjnego 1-naftol+zdziazowany kwas sulfanilowy zarówno wzrost szerokości dyszy jak i wzrost odległości między dyszami powoduje skrócenie czasu mikromieszania. Jednocześnie dla wszystkich konfiguracji dystrybutora zanurzonego stwierdzono skrócenie czasu mikromieszania ze wzrostem prędkości zderzających się strumieni reagentów. Na podstawie danych doświadczalnych otrzymano następujące korelacje:

$$t_{mXS(2)} = 1,73 \cdot 10^{-2} u^{-0,50} l^{-0,25} \quad (10)$$

$$t_{mXS(3)} = 6,20 \cdot 10^{-2} u^{-0,39} l^{-0,23} \quad (11)$$

Średni błąd względny korelacji (10) wynosi 16,2 %, a korelacji (11) – 10,5 %. Porównanie wartości czasów mikromieszania wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych na podstawie korelacji (10) i (11) przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Porównanie wartości czasów mikromieszania $t_{mXS(2)}$ i $t_{mXS(3)}$ wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych wg korelacji (10) i (11); dystrybutor zanurzony

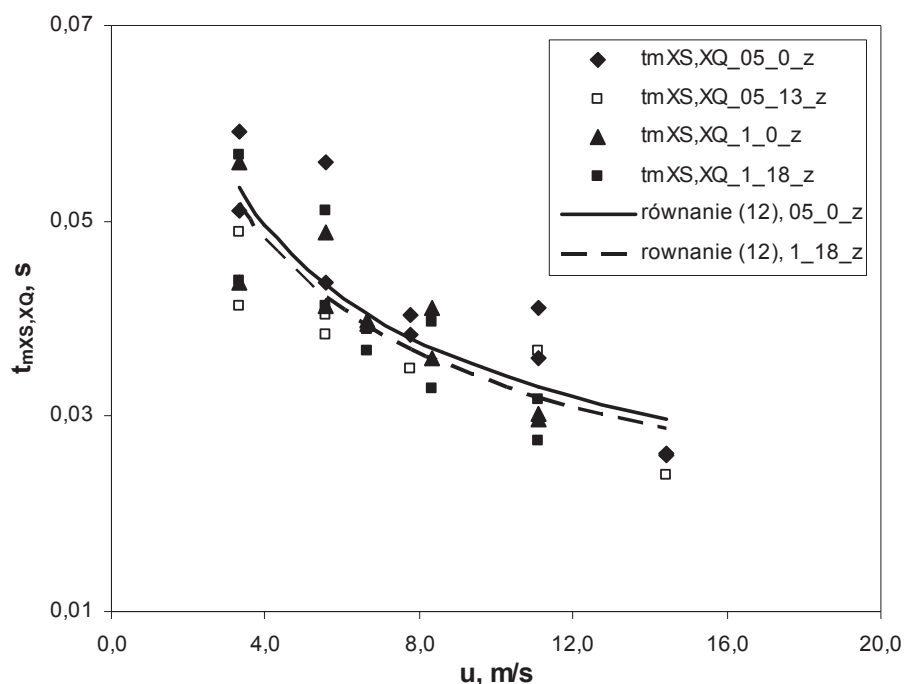
Fig. 3. Experimental values of micromixing times $t_{mXS(2)}$ and $t_{mXS(3)}$ in immersed distributor vs. those calculated using equations (10) and (11)

Dla układu reakcyjnego 1-naftol+2-naftol+zdziazowany kwas sulfanilowy czasy mikromieszania wyznaczone na podstawie współczynnika intensywności mieszania X_S i X_Q [8] miały zbliżone wartości, co pozwoliło na opracowanie jednej wspólnej korelacji dla tego układu reakcyjnego:

$$t_{mXS,XQ} = 8,59 \cdot 10^{-2} u^{-0,40} l^{-0,021} \quad (12)$$

Średni błąd względny korelacji (12) wynosi 9,0 %.

Zależność czasu mikromieszania od prędkości zderzających się strumieni reagentów dla poszczególnych konfiguracji dystrybutora zanurzonego przedstawiono na rysunku 4. Analiza danych doświadczalnych pozwala stwierdzić, że dla układu reakcyjnego 1-naftol+2-naftol+zdziazowany kwas sulfanilowy zarówno wzrost szerokości dyszy jak i wzrost odległości między dyszami powoduje skrócenie czasu mikromieszania, aczkolwiek wpływ konfiguracji dystrybutora jest tutaj słaby (wykładnik w równaniu (12) wynosi tylko -0,021). O wiele większy wpływ na czas mikromieszania ma wzrost prędkości zderzających się strumieni, który dla wszystkich konfiguracji dystrybutora zanurzonego powoduje wyraźne skrócenie czasu mikromieszania (odpowiedni wykładnik równy -0,401).



Rys. 4. Zależność czasu mikromieszania od prędkości zderzających się strumieni dla poszczególnych konfiguracji dystrybutora zanurzonego; 05_0(lub 13)_z – szerokość dysz równa 0,5 mm, odległość między dyszami 0 (lub 1,3) mm, 1_0(lub 18)_z – szerokość dysz równa 1 mm, odległość między dyszami 0 (lub 1,8) mm

Fig. 4. Micromixing time vs. linear velocity of reagent streams for different configuration of immersed distributors; 05_0(or 13)_z – width of nozzles equal to 0,5 mm, inter-nozzle spacing equal to 0 (or 1,3)mm, 1_0(or 18)_z – width of nozzle equal to 1 mm, inter-nozzle spacing equal to 0 (or 1,8) mm

WNIOSKI

Celem badań było określenie czasu mikromieszania w dystrybutorze DSP, oraz wpływu parametrów konstrukcyjnych dystrybutora i prędkości zderzających się strumieni na intensywność mieszania, wyrażoną poprzez czas mikromieszania. Badania prowadzono dla zmiennych wartości prędkości strumieni reagentów i przy różnych konfiguracjach dystrybutora. W badaniach wykorzystano modelowe reakcje chemiczne między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym oraz 1-naftolem, 2-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym. Reakcje te posłużyły jako test wpływu intensywności mieszania na kinetykę tych czułych reakcji pozostawiających ślady w postaci produktów. Stężenia reagentów wyznaczone z całkowitej ekstynkcji (spektrofotometrem UV) i literaturowych, molowych współczynników ekstynkcji produktów pozwoliły na obliczenie czasu mikromieszania, na podstawie modelu

inkorporacyjnego J.Villiermaux i wsp., opisanego w tekście. Podsumowując wyniki pomiarów można stwierdzić:

- w dystrybutorze zanurzonej czas mikromieszania zawsze maleje ze wzrostem prędkości zderzających się strumieni oraz ze wzrostem wartości parametru geometrycznego, charakteryzującego konfigurację dystrybutora, aczkolwiek wpływ konfiguracji dystrybutora jest znacznie mniejszy, aniżeli prędkości strumieni,

- w dystrybutorze niezamkniętym dla reakcji zachodzącej między 1-naftolem i zdiaktywowanym kwasem sulfanilowym wzrost prędkości i wartości parametru geometrycznego również powoduje nieznaczne skrócenie czasu mikromieszania. Natomiast dla reakcji między 1-naftolem, 2-naftolem i zdiaktywowanym kwasem sulfanilowym uzyskane wartości czasu mikromieszania wykazują bardzo słabą zależność od prędkości i konfiguracji dystrybutora,

- dane doświadczalne uzyskane w dystrybutorze niezamkniętym charakteryzują się stosunkowo dużym rozrzutem. Ponadto wartości czasów mikromieszania uzyskane w dystrybutorze zanurzonej (od 0,0035 do 0,06 s) są dużo niższe od wartości uzyskanych w dystrybutorze niezamkniętym (od 0,0425 do 0,45 s),

- duży rozrzut danych doświadczalnych uzyskanych w dystrybutorze niezamkniętym i brak stwierdzonej wyraźnej zależności czasu mikromieszania dla tej wersji dystrybutora od jego konfiguracji i prędkości strumieni powoduje, że zależności (6)-(9) są praktycznie bezużyteczne. Dla tej wersji dystrybutora można przyjąć, że czas mikromieszania jest niezależny od rozpatrywanych w pracy parametrów, a jego wartość, wyznaczona jako średnia arytmetyczna, wynosi: 0,265 s ($t_{mXS(2)}$), 0,251 s ($t_{mXS(3)}$), 0,0451 s (t_{mXS}) oraz 0,109 s (t_{mXQ}),

- dystrybutor zanurzony powinien gwarantować lepsze warunki mieszania, zarówno ze względu na krótszy czas mikromieszania jak i bardziej stabilne warunki pracy. Oznacza to, że w celu osiągnięcia jak najmniejszych wartości czasu mikromieszania, należy prowadzić reakcję w dystrybutorze zanurzonej, przy wysokich wartościach prędkości zderzających się strumieni reagentów, z zastosowaniem dyszy o szerokości równej 1 mm.

Autorzy dziękują panu dr. inż. Krystianowi Pindurowi za udział w eksperymentalnej części pracy.

OZNACZENIA - SYMBOLS

<i>C</i>	- koncentracja, mol·dm ³ concentration
<i>d</i>	- odległość między dyszami, mm inter-nozzle spacing
<i>E</i>	- ekstynkcja całkowita, – extinction
<i>l</i>	- parametr geometryczny charakteryzujący konfigurację dystrybutora, mm configuration parameter

r	- szybkość reakcji, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate
s	- szerokość dyszy, mm width of nozzle
t	- czas, s time
t_m	- czas mikromieszania, s time of micromixing
t_{mX}	- czas mikromieszania wyznaczony w oparciu o wskaźnik intensywności mieszania, s micromixing time determined based on micromixing intensity factor
u	- prędkość liniowa strumieni, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ linear stream velocity
V	- objętość, m^3 volume
X	- wskaźnik intensywności mikromieszania, - micromixing intensity factor
ϵ	- molowy współczynnik ekstynkcji, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ molar extinction coefficient

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i	- dotyczy składnika i denotes i component
Q	- dotyczy produktu Q denotes Q rproduct
S	- dotyczy produktu S denotes S product
$S(2)$	- dotyczy produktu S w układzie $A1+B$ (dwa produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme $A1+B$ (two products of reactions)
$S(3)$	- dotyczy produktu S w układzie $A2+B$ (trzy produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme $A2+B$ (three products of reactions)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] BEHR A., BREHME V.A., EWERS CH.L.J., GRÖN H., KIMMEL T., KÜPPERS S., SYMIETZ I., *New Developments in Chemical Engineering for the Production of Drug Substances*. Eng. Life Sci. 2004, 4, 15.
- [2] MAHAJAN A.J., KIRWAN D.J., *Micromixing effekte in a two-impinging-jets precipitator*. AIChEJ. 1996, 42, 1801.
- [3] GUICHARDON P., FALK L., ANDRIEU M., *Experimental comparison of the iodide-iodate and diazo coupling micromixing test reactions in stirred reactors*. Trans IChemE 2001, 79, Part A, 906.
- [4] WENGER K.S., DUNLOP E.H., MACGILP ID., *Investigation of the chemistry of a diazo micromixing test reaction*. AIChEJ. 1992, 38, 1105.
- [5] BOURNE J.R., KUT O.M., LENZNER J., *An Improved Reaction System To Investigate Micromoxing in High-Intensity Mixers*. Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 312, 949.
- [6] ROUSSEAU J.M., FALK L., MUHR H., PLASARI E., *Micromixing Efficiency of a Novel Sliding-Surface Mixing Device*. AIChEJ. 1999, 45, 2203.
- [7] BOURNE J.R., KOZICKI F., RYS P., *Mixing and fast chemical reaction-I. Test reactions to determine segregation*. Chem.Eng.Sci. 1981, 36, 1643.

- [8] PAWELCZYK R., PINDUR K., JASCHIK J., *Intensywność mieszania reagentów przez zderzanie ich strumieni w strefie reakcji*. Prace Naukowe IICh PAN 2011, 15, 107.
- [9] VILLERMAUX J., FALK L., FOURNIER M.-C., DETREZ C., *Use of parallel competing reactions to characterize micromixing efficiency*. AIChE Symp. Series 1992, 286, 6.
- [10] FOURNIER M.-C., FALK L., VILLERMAUX J., *New parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—experimental approach*. Chem. Eng. Sci. 1996, 51, 5053.
- [11] FOURNIER M.-C., FALK L., VILLERMAUX J., *New parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—determination of micromixing time by a simple model*. Chem. Eng. Sci. 1996, 51, 5187.
- [12] BALDYGA J., BOURNE J.R., *Comparison of engulfment and interaction by exchange with the mean micromixing models*. The Chem. Engng. J. 1990, 45, 25.
- [13] BOURNE J.R., KUT O.M., LENZNER J., *An Improved Reaction System To Investigate Micromixing in High-Intensity Mixers*. Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 949.

RYSZARD PAWELCZYK, JOLANTA JASCHIK

INFLUENCE OF CONSTRUCTION PARAMETER AND VELOCITY OF IMPINGING STREAMS ON MICROMIXING TIME IN TPJ-DISTRIBUTOR

Chemical reactions run within the molecular level and strongly depend on layers thicknesses of molecules, which contact with each other. It accents the meaning of the research of this scale of mixing. Results of mixing is particularly important for fast reactions like organic synthesis, chemical precipitation, crystallization and polymerization. The manner used, with which the reactants are mixed, decides of the properties of product, of size of the particles and of their distribution. In chemical practice there is a trend to shorten the mixing time through application of novel methods, e.g. impinging the streams of reactants. Such a method of mixing is presented in this article and in [8] and is named TPJ method (Two Perpendicular Jets). The TPJ-distributor generates two flat streams (in form of thin layers), containing reactants dissolved in water, which collide perpendicularly. Geometrical parameters (configuration) of the distributor are: s – the width of elongated slots of nozzle (0.5 or 1 mm), and d – nozzles mutual distance, correspondingly (0 or 1.3 mm) and (0 or 1.8 mm). Process parameter is the velocity of streams in nozzles. In micromixing research of colliding streams a chemical tests [2,5,7] were applied, which leave chemical traces i.e. products of special chemical reactions, which are sensitive to intensity of mixing energy supplied. Those reactions were carried out between 1-naphtol and diazotized sulphanilic acid and between 1-naphthol, 2-naphthol and diazotized sulphanilic acid. Reactions were executed in three groups, it is for 2, 3 and 4 reaction products. Concentrations of products were determined spectrophotometrically. On basis of concentrations, the micromixing times values were calculated, according the incorporation model, derived from earlier works of J.Villiermaux (1990) at al. [6,9], for both versions of TPJ-distributor: unimmersed and immersed. The received micromixing times values were presented in Tables 1 and 2 and on the graphs. Correlations were also calculated for micromixing time as a function of configuration parameter l and the velocity of streams in nozzles. From above results one concludes, that in immersed TPJ-distributor, the micromixing time always decreases with increasing of velocity of streams in the nozzles and with increasing of geometrical parameter of distributor, however the influence of configuration is much smaller. In unimmersed distributor, for reaction between 1-naphtol and diazotized sulphanilic acid, the increasing of velocity and geometrical parameter also causes the time reduction. Experimental data obtained in unimmersed distributor characterizes relatively large dispersion of values. Besides, the values of micromixing times in immersed distributor (0.0035 – 0.006 s) are much smaller than values obtained in unimmersed distributor (0.0425 – 0.45 s). The immersed distributor should ensure better conditions of mixing for the reason of shorter micromixing times and much stable conditions of work. It means, that for

the achievement the lowest values of micromixing time it is necessary to conduct the reactions in immersed distributor at high velocities of impinging streams of reactants, applying the nozzles of the width of 1 mm.