

УДК 66.021.3+621.69;54.052;546.06

О ВЛИЯНИИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА МИКРОСМЕШЕНИЕ В МИКРОРЕАКТОРАХ СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

© 2022 г. Р. Ш. Абиев^{a, b, *}, А. А. Сироткин^a

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт Петербург, Россия

^bИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт Петербург, Россия

*e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Поступила в редакцию 14.09.2021 г.

После доработки 19.09.2021 г.

Принята к публикации 23.09.2021 г.

Выполнено экспериментальное исследование микросмешения (при помощи йодид-иодатной методики) в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями (МРСС) с дифференцированным отбором проб, а также в лабораторном реакторе с магнитной мешалкой. В последнем случае качество микросмешения оказалось крайне низким (индекс сегрегации $X_s = 0.52 \pm 0.03$). В МРСС проведены исследования микросмешения при различных диаметрах струй ($d_j = 0.55, 1.0$ и 2.0 мм) и расстояниях от среза сопла до точки столкновения ($L = 5, 20, 40$ мм), для различных расходов жидкости. Диаметр струй и расстояние от среза сопла до точки столкновения оказывают существенное влияние на качество микросмешения. При относительно низких числах Вебера ($We < 2000$) и при $L/d_j \approx 73$ возникает так называемая “варикозная” неустойчивость струй, в результате чего происходит их распад на капли до момента столкновения. При $We > 2000$ за счет увеличения кинетической энергии струя стабилизируется, и при $We = 6000$ значение X_s для $L = 40$ мм становится таким же, как и для $L = 5$ мм. Для водных растворов оптимальным является диаметр 1 мм, поскольку он позволяет обеспечить относительно высокую производительность при высоком качестве микросмешения, при этом разлет капель и филаментов на периферию минимален (или почти отсутствует).

Ключевые слова: микрореактор, микросмешение, сталкивающиеся струи, йодид-иодатная методика, индекс сегрегации, синтез наночастиц

DOI: 10.31857/S0040357122010018

ВВЕДЕНИЕ

Микрореакторы в целом, и микрореакторы со сталкивающимися струями, в частности, стали предметом пристального внимания в последние десятилетия, поскольку они способны обеспечить интенсификацию различных гидродинамических, тепло- и массообменных процессов [1, 2]. Микрореакторы активно исследуются, в частности, как устройства для синтеза микронных, субмикронных и наноразмерных частиц в однофазных [3–5] и в двухфазных потоках [6, 7].

Известны микрореакторы с затопленными и со свободными сталкивающимися струями [8]. Нами разработан микрореактор со сталкивающимися струями, в котором возможно смешение двух и более растворов: при столкновении двух струй под углом формируется жидкостная пелена, имеющая форму, схожую с эллипсом в первом приближении. Еще две или более струй могут быть направлены непосредственно в сформированную пелену [9],

например, для ввода допирующих элементов или иных целей.

В одной из недавних работ предложено смешение трех потоков, сталкивающихся под углом 120° в горизонтальной плоскости [10]. Здесь, по существу, реализован принцип, похожий на предложенный нами; отличие в том, что импульс третьей струи компенсирует проекции импульсов двух других струй.

Для микрореакторов, предназначенных для синтеза наноразмерных частиц, принципиальным является обеспечение высокого качества микросмешения [11–17]. В последние 3–4 г. в результате возросшего интереса к МРСС опубликовано несколько работ, в которых представлен синтез наноразмерных частиц сложных оксидов и других неорганических веществ [18–25].

В работе [26] исследованы четыре варианта синтеза нанокристаллического BiFeO_3 методом осаждения нитратов железа и висмута раствором

NaOH, с последующей термообработкой аморфных продуктов: 1) в микрореакторе с двумя затопленными струями (МРЗС), подаваемыми под слой раствора NaOH; 2) в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями (МРСС); 3) в микрореакторе со струей раствора нитратов, подаваемой на поверхность раствора NaOH под углом 30° к горизонту (МРПС); 4) с использованием ультразвукового диспергатора И100-6/1 (частота колебаний 23 кГц) при обратном соосаждении (УЗВ).

У образцов МРПС и УЗВ по данным рентгеновской дифрактометрии выявлена заметная доля аморфной фазы и следовые количества примесей кристаллических фаз ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$). Сделан вывод о том, что для быстрой дегидратации смеси гидроксидов и их последующей трансформации в кристаллический ортоферрит висмута целесообразно использовать методы свободно сталкивающихся струй или затопленных струй, которые обеспечивают высокое качество микросмешения, необходимое для получения наноразмерных частиц.

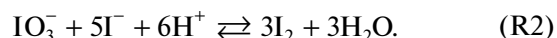
В работах [27–29] исследован синтез в МРСС феррита гадолиния GdFeO_3 , который представляет интерес как основа материалов для газовых сенсоров, устройств хранения данных, а также в качестве контрастного агента для магнитно-резонансной томографии. Полученные наночастицы ортоферрита гадолиния имеют изометрическую морфологию и средний размер кристаллитов 27 ± 3 нм с узким распределением по размерам. В работе [29] проанализировано влияние нескольких факторов на размер образующихся наночастиц ортоферрита гадолиния: температура растворов, концентрация нитратов в растворе, расход жидкостей, угол между струями. Оптимальными (для синтеза частиц с минимальным размером) оказались параметры: температура 0°C, концентрации 0.001 М–0.01 М, расход 200 мл/мин, угол между струями $2\theta = 90^\circ$. Определены мессбауэровские спектры полученных образцов, ширина запрещенной зоны [29].

В публикации [28] проведено сравнение методов прямого и обратного осаждения с методом МРСС, с использованием масштабного исследования полученных продуктов. Показано, что порошки GdFeO_3 , полученные в микрореакторе со сталкивающимися струями, обладают наименьшими показателями коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, а также наименьшей склонностью к образованию агрегатов (6 частиц на агрегат, тогда как для обратного и прямого осаждения это значение составляет 31 и 160 соответственно). Характерный размер агрегатов для метода МРСС составил 78.5 нм, что примерно в 2 и в 2.5 раза меньше, чем для частиц, полученных обратным и прямым осаждением. Удельная поверхность частиц (по БЭТ) и общий объем пор, по-

лученных методом МРСС, оказались примерно в 2 и в 2.5 раза больше, чем для частиц, полученных обратным и прямым осаждением.

В экспериментальной части приведено описание установки, использованной в данном исследовании.

Иодид-йодатная методика определения качества микросмешения. Выбор оптимальных концентраций. Йодид-йодатная методика, предложенная в 1990-х [30], подробнее описана в работах [31–35] и основана на параллельных конкурирующих реакциях Виллермо–Душмана – реакции нейтрализации (R1) и окислительно-восстановительной (R2):



Метод основан на измерении чувствительного к перемешиванию выхода йода, который зависит от конкуренции между нейтрализацией кислоты, и ее ролью в освобождении йода в реакции Душмана.

Реакция (R2) быстрая, имеет тот же порядок времени, что и микросмешение, но гораздо медленней реакции (R1).

Йодид-йодатная методика заключается в следующем [32, 34]:

Предварительно готовится смесь растворов йодида I^- и йодата IO_3^- в буферном растворе $\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{H}_3\text{BO}_3$, а также раствор серной кислоты, который является поставщиком протонов H^+ в реакции (R1) и (R2). Концентрация кислоты должна быть фиксированной, чтобы обеспечить стехиометрический недостаток протонов по отношению к ионам бората.

В случае идеального перемешивания, кислота расходуется только первой реакцией (R1), которая протекает существенно быстрее окислительно-восстановительной реакцией (R2). Вторая реакция при этом не может протекать в силу стехиометрического недостатка серной кислоты.

В случае плохого перемешивания время распределения серной кислоты может оказаться больше характерного времени окислительно-восстановительной реакции. В результате возникает локальное пересыщение некоторых объемов реактора серной кислотой, которая, после участия в реакции (R1) с ионами бората, способна реагировать с ионами йодида и йодата, с образованием йода I_2 .

Таким образом, образование йода является мерой сегрегации жидкости. В этой системе йод может далее реагировать с йодидом, формируя ионы трийодида I_3^- :



Таблица 1. Рекомендованные комбинации концентраций реагентов для экспериментального определения качества микросмешения в микрореакторах [34]

Концентрация, моль/л	Номер комбинации концентраций реагентов					
	1	1b	1c	2	2b	2c
[H ⁻]	0.03	0.06	0.04	0.015	0.03	0.02
[KI]	0.032	0.032	0.032	0.016	0.016	0.016
[KIO ₃]	0.006	0.006	0.006	0.003	0.003	0.003
[NaOH]	0.09	0.09	0.09	0.045	0.045	0.045
[H ₃ BO ₃]	0.09	0.09	0.09	0.045	0.045	0.045

Данные о скоростях реакций и другие подробности экспериментальной процедуры приведены в [32, 34, 35].

Концентрация трийодида может быть легко измерена при помощи UV/vis-спектрофотометрии на длине волны 353 нм и определена по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$[I_3^-] = \frac{OD}{\epsilon_{353} L_{\text{opt}}}, \quad (1)$$

где OD – оптическая плотность, отн. ед.; ϵ_{353} – коэффициент затухания волн в трийодиде на длине волны 353 нм ($\epsilon_{353} = 26047$ л/(моль см)); L_{opt} – длина оптического пути измерительной ячейки, м.

Одним из ограничений, связанных со спектрофотометрическими измерениями, является применимость (линейность) закона Бугера–Ламберта–Бера, который связывает измеренную оптическую плотность с концентрацией трийодида (см. уравнение (1)). Измеряемая оптическая плотность должна находиться в допустимом интервале значений (для спектрофотометра СФ-2000 $OD = 0.3–3.15$) для заданного диапазона режимов работы лабораторной установки.

Наиболее подходящий набор концентраций для использования зависит не только от ранее оцененного времени смешивания, но и от максимальной величины оптической плотности, полученной при минимальных режимах работы установки. В табл. 1 представлены шесть различных возможных наборов концентраций, которые должны использоваться для наиболее распространенных микросмесителей, работающих при эквимольном расходе реагентов (растворов кислоты и бората, йодата калия, йодида калия), и не должны использоваться для других значений отношения потоков. Экспериментальным способом было определено, что для исследованного микрореактора со свободно сталкивающимися струями подходит набор концентраций № 2 из табл. 1.

В качестве показателя качества микроперемешивания используется индекс сегрегации X_S [34], значения которого могут варьироваться от $X_S = 0$ (идеальное микросмешение) до $X_S = 1$ (полная сегрегация).

В общем случае индекс сегрегации рассчитывают по формуле

$$X_S = \frac{Y}{Y_{ST}}, \quad (2)$$

где Y – селективность по определяемому веществу (в данном случае – йоду), индекс “ST” соответствует полной сегрегации.

Для йодид-йодатной методики значения селективности определяют по следующим формулам:

$$Y = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H_3O^+}} = \frac{2V_r([I_2] + [I_3^-])}{V_{inj}[H_3O^+]}, \quad (3)$$

$$Y_{ST} = \frac{6[IO_3^-]}{6[IO_3^-]_0 + [H_2BO_3^-]_0}, \quad (4)$$

где V_r – объем реактора, м³; V_{inj} – объем инжектируемого раствора кислоты, м³.

Поскольку в данном случае процесс непрерывный, за время контакта Δt в зону смешения струй поступает раствор А (раствор серной кислоты) с расходом Q_1 и раствор В (боратный буферный раствор) с расходом Q_2 . Поскольку во всех исследованиях $Q_1 = Q_2 = Q$, и при этом расход инжектируемой кислоты равен Q_1 , в формуле (3) отношение $2V_r/V_{inj} = 2(Q_1 + Q_2)/Q_1 = 4$.

В числителе формулы (3) – количество молей, соответствующее числу молей кислоты, потребленной в реакции (R2) (с учетом той части I_2 , которая преобразовалась в I_3^- в реакции (R3)), в знаменателе – общее число молей кислоты, инжектированной в аппарат.

В числителе формулы (4) – количество молей, соответствующее числу молей кислоты, потребленной в реакции (R2), в знаменателе – общее число молей кислоты, потребленных в реакциях (R2) и (R1).

По существу, индекс сегрегации X_S отражает конверсию кислоты, инжектированной в реактор, с учетом ее участия в реакциях (R2) и (R3), выраженную через концентрацию йода и трийодида I_3^- .

Иногда дополнительно используют показатель качества микросмешения – относительный объем идеального смешения [36]:

$$\alpha = \frac{V_{PM}}{V_{ST}} = \frac{1 - X_S}{X_S}, \quad (5)$$

где V_{PM} – объем зоны идеального смешения, м^3 ; V_{ST} – объем зоны полной сегрегации, м^3 ($V_{PM} + V_{ST} = V_r$).

Очевидно, что по мере приближения к идеальному микросмешению $\alpha \rightarrow \infty$, для полной сегрегации $\alpha = 0$.

Данная статья имеет следующую структуру: в теоретической части описана модель гидродинамики жидкостной пелены, образующейся в МРСС при столкновении вертикальных струй, позволяющая оценить основные параметры ее геометрии; далее описана экспериментальная установка и условия проведения экспериментов (включая фотографии и характеристики жидкостной пелены и йодид-иодатную методику). В частности, выполнены исследования по дифференциальному отбору проб в центральной зоне и на периферии аппарата. Далее приведены результаты экспериментов по микросмешению и их анализ на основе макрофотографий струй и пелены, сделанных с короткой выдержкой. Для всего исследованного диапазона расходов струй (от 100 до 400 мл/мин для всех диаметров струй, до 3200 мл/мин для $d_j = 2.0$ мм) построены зависимости индекса сегрегации от струйного числа Вебера, полученные данные сопоставлены с результатами для реактора с магнитной мешалкой.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работах Ашгрица [37, 38] представлен обзор современных методов расчета геометрии пелены. В недавних работах [2, 25] даны количественные оценки объема зоны столкновения, объема жидкостной пелены, а также удельной скорости диссипации.

Здесь важно напомнить о теоретических работах Дж. Тейлора [39, 40], а также о базирующихся на них количественных характеристиках горизонтальной (осесимметричной) жидкостной пелены, образующейся при столкновении двух струй. Ниже представлено развитие модели Тейлора, позволяющее связать размер и толщину пелены с числом Вебера.

В соответствии с моделью расширения плоской горизонтальной жидкостной пелены толщиной 2δ , описанной в [39, 40], по всему ее контуру образуется жидкостной валик. При движении валика с радиальной компонентой скорости w_r баланс массы в пелене (рис. 1) представлен в форме

$$\frac{dm}{dt} = 2\delta L_s \rho w_r, \quad (6)$$

где L_s – длина контура пелены, м (для пелены круглой формы радиусом R периметр $L_s = 2\pi R$); ρ – плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для того же валика закон сохранения количества движения, с учетом действия поверхностного натяжения с двух сторон пелены:

$$\frac{d(mw_r)}{dt} = m \frac{dw_r}{dt} + w_r \frac{dm}{dt} = 2L_s \sigma. \quad (7)$$

После подстановки (6) в (7) получим

$$m \frac{dw_r}{dt} = 2L_s \sigma - 2\delta L_s \rho w_r^2. \quad (8)$$

Остановка расширения пелены, т.е. остановка жидкостного валика (и его последующее разрушение из-за роста “варикозной” неустойчивости) произойдет при $dw_r/dt = 0$, откуда легко получить радиальную скорость в пелене в момент остановки и распада валика, т.е. при достижении им максимального радиуса пелены R (и минимальной толщины пелены):

$$w_{r,\text{desint}} = w_r(r = R) = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \delta_{\min}}}. \quad (9)$$

Баланс массы в струях и пелене:

$$2U_j A_j = 2\pi r (2\delta) w_r. \quad (10)$$

Учитывая, что давление в любой точке жидкостной пелены (исключая зону столкновения струй) равно атмосферному, из теоремы Бернулли следует, что радиальная скорость в пелене будет равна скорости в струе, т.е.

$$w_r = U_j, \quad (11)$$

что с достаточной степенью точности подтверждено экспериментально в работах [41, 42].

Исходя из закона сохранения массы, легко получить связь между толщиной пелены для произвольного радиуса r и площадью струй A_j :

$$\delta = \frac{A_j}{2\pi r}. \quad (12)$$

Из уравнения (9) с учетом равенства скоростей (11) найдем минимальную толщину пелены по контуру пелены, при которой происходит распад валика:

$$\delta_{\min} = \frac{\sigma}{\rho U_j^2}. \quad (13)$$

Из уравнения (12) легко получить максимальный радиус пелены R

$$R = \frac{A_j}{2\pi \delta_{\min}}. \quad (14)$$

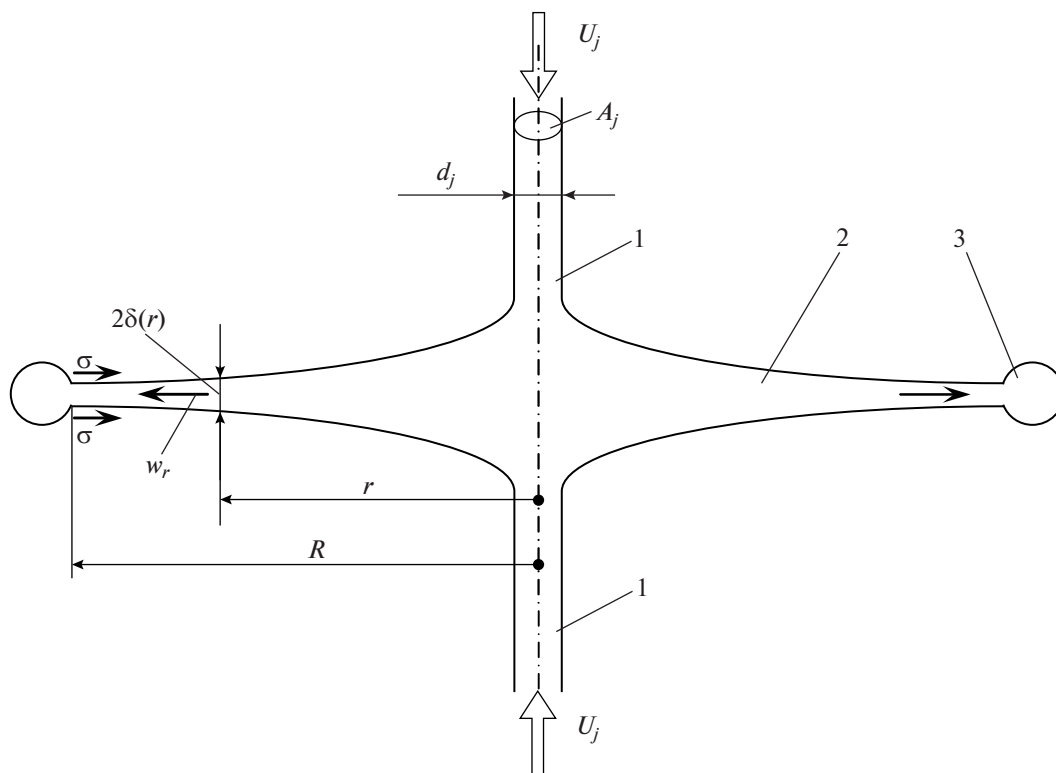


Рис. 1. Схема к расчету предельного размера R и толщины жидкостной пелены. 1 – сталкивающиеся струи; 2 – жидкостная пелена; 3 – жидкостной валик на контуре пелены.

Для цилиндрической струи диаметром d_j площадь струи $A_j = \pi d_j^2/4$, тогда

$$R = \frac{d_j^2}{8\delta_{\min}}. \tag{15}$$

Подставляя в (15) выражение (13), получим

$$R = \frac{d_j^2 \rho U_j^2}{8\sigma} = d_j \frac{We_j}{8}, \tag{16a}$$

или

$$\frac{R}{R_j} = \frac{We_j}{4}. \tag{16b}$$

Соотношение (16б) демонстрирует связь отношения радиуса пелены R и струи R_j со струйным числом Вебера

$$We_j = \frac{d_j \rho U_j^2}{\sigma}. \tag{17}$$

Отсюда следует (довольно очевидный) вывод о том, что струйное число Вебера является одним из определяющих критериев, характеризующих гидродинамику жидкостной пелены.

Интересно отметить связь струйного числа Вебера с диаметром струи d_j при заданном расходе $Q_j = U_j A_j$ жидкости в струе:

$$We_j = \frac{d_j \rho U_j^2}{\sigma} = \frac{\rho 16 Q_j^2}{\sigma \pi d_j^3}. \tag{18}$$

Этим объясняется эффект снижения числа Вебера при фиксированном интервале расходов через сопла, обеспечиваемых имеющимся в распоряжении исследователей насосом, при увеличении диаметра сопла (см. графики ниже).

Еще одним ключевым гидродинамическим параметром является “струйное” число Рейнольдса

$$Re_j = \frac{\rho U_j d_j}{\mu}. \tag{19}$$

Поскольку при турбулентном режиме (а режим в большинстве рассмотренных случаев был турбулентным) роль вязкости снижается, основным определяющим критерием становится число Вебера.

Некоторые геометрические и гидродинамические параметры исследованных сопел микрореактора со сталкивающимися струями представлены в табл. 2.

В последующем изложении для краткости запиши индекс “ j ” у струйного числа Вебера опущен.

Таблица 2. Геометрические и гидродинамические характеристики исследованных сопел микрореактора со сталкивающимися струями

d_j , мм	Q_j , мл/мин	U_j , м/с	We_j	Re_j
0.55	100–400	7.015–28.06	375–6000	3835–15340
1.0	100–400	2.12– 8.49	62.3–998	2109–8438
2.0	2800–3200	14.85–16.98	6114–7986	29530–33750

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование микросмешения в емкости с магнитной мешалкой. Для проведения сравнительного анализа эффективности традиционных способов перемешивания были проведены опыты на магнитной мешалке ULAB, модель US-1500S с регулировкой частоты вращения. Исследование проводилось в конической колбе объемом 250 мл из стекла пирекс (размеры колбы: внутренний диаметр нижней части 82 мм, верхней части 47 мм, высота 147 мм), с магнитным якорем длиной 25 мм и диаметром 7 мм. Для определения качества микросмешения использована йодид-иодатная методика с концентрациями, описанными в [33].

Лабораторный стакан заполняли раствором боратного буфера с солями йодида калия KI и йодата калия KIO₃. Над емкостью помещали сопло, выполненное из стекла марки пирекс длиной $L_n = 50$ мм и внутренним диаметром $d_n = 1$ мм, раствор серной кислоты подавался в центральную часть стакана с помощью перистальтического насоса Heidolph-5201, как показано на рис. 2. Пода-

ча раствора серной кислоты осуществлялась с постоянным расходом 100 мл/мин.

После окончания подачи раствора серной кислоты, отбирали пробу и анализировали на спектрофотометре СФ-2000. Процедура измерений на каждом режиме и анализ проб повторялись трижды.

Исследование микросмешения в микрореакторе со сталкивающимися струями. На кафедре оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры СПбГТИ(ТУ) для изучения процессов микросмешения и синтеза наноразмерных частиц в микрореакторе со сталкивающимися струями (МРСС) разработана лабораторная установка [30], в составе которой использовались МРСС нескольких модификаций: 1) для проведения синтеза оксидных материалов [18–29] и параметров микросмешения – с цельным стеклянным корпусом; 2) для исследования геометрии и условий формирования и распада жидкостной пленки – “бескорпусной” МРСС (рис. 3), в котором сопла закреплялись с заданным углом 2θ на металлической рамке (рис. 4), или на рамке, оснащенной механи-

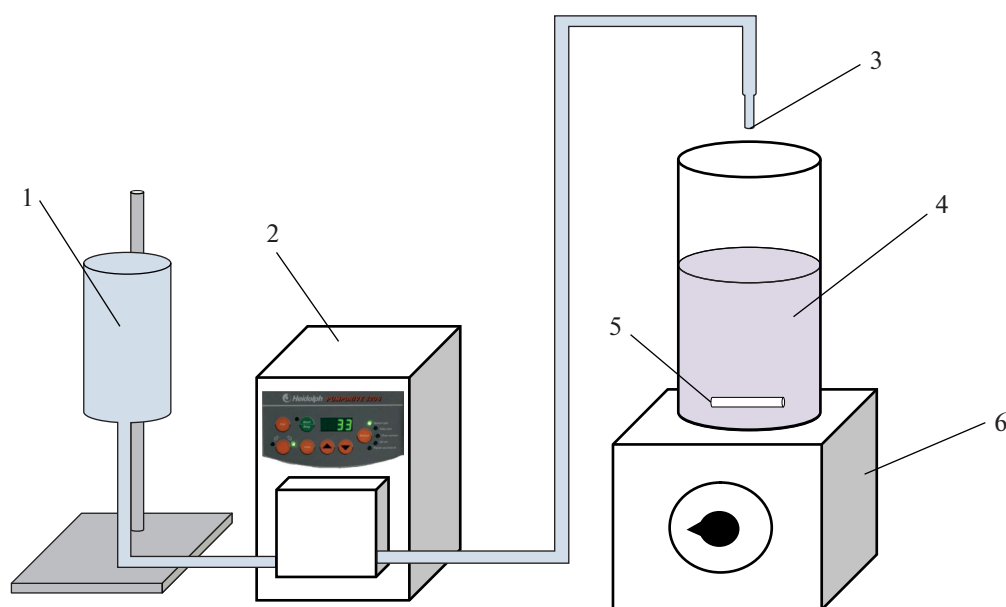


Рис. 2. Схема лабораторной установки для исследования микросмешивания в емкости с магнитной мешалкой: 1 – емкость с раствором серной кислоты; 2 – перистальтический насос Heidolph-5201; 3 – сопло для подачи раствора кислоты; 4 – стакан с раствором боратного буфера и солей йода; 5 – магнитный якорь, 6 – магнитная мешалка.

ческим угломером, для быстрого определения угла между соплами (рис. 5). Эксперименты по определению параметров микросмешения с использованием йодид-иодатной методики проводились с применением дифференциального отбора продуктов реакции: непосредственно под зоной столкновения струй и на периферии (рис. 3).

Подача растворов осуществляется двумя шестеренчатыми насосами фирмы TOPSFLO Micro Pump Technology (модель MG213XKDC24WI, КНР) с номинальной производительностью до 3500 мл/мин и рабочим давлением до 7 бар. Материал внутренней части корпуса – хромоникелевая сталь марки AISI 316L, шестерен – PEEK, уплотнений – PTFE.

Для определения объемных расходов растворов использовались турбинные расходомеры VISION® 1005 2F66 с диаметром проходного сечения 5 мм, пределами измерений расхода 100–2500 мл/мин, с погрешностью измерений $\pm 3\%$, оборудованных электронными цифровыми показывающими блоками ILR750T 56704 с унифицированным токовым выходом.

Принцип действия МРСС (рис. 3) заключается в следующем: смешиваемые растворы подаются в виде тонких струй 5, вытекающих из сопел 2. Сопла расположены в вертикальной плоскости с углом между ними 2θ . Скорость струй должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить хорошее качество микросмешения, определяемое удельной скоростью диссипации энергии. При столкновении струй образуется зона 5 активного перемешивания, которая при расширении формирует жидкостную плену 7. Часть жидкости из пленки стекает вниз, в стакан 8 (центральная зона отбора проб), остальная жидкость разлетается в виде филаментов и капель на периферии пленки и собирается в кольцевой камере 9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микросмешение в реакторе с магнитной мешалкой. Результаты исследования микросмешения в 250 мл колбе представлены на рис. 6. Как видно из графика, индекс сегрегации практически не зависит от частоты вращения якоря, и равен 0.52 ± 0.03 . Напомним, что при $X_s = 1$ в аппарате имеет место полная сегрегация, т.е. проведенные эксперименты выявили крайне низкое качество микросмешения в данном устройстве.

Таким образом, привычная для использования в лабораторных условиях магнитная мешалка, имеющая удовлетворительные показатели по макросмешению, совершенно непригодна для микросмешения. Этот результат может показаться неожиданным для многих исследователей, но он позволяет ответить на многие вопросы, связанные с широким распределением размеров наночастиц, синтезируемых прямым или обратным соосажде-

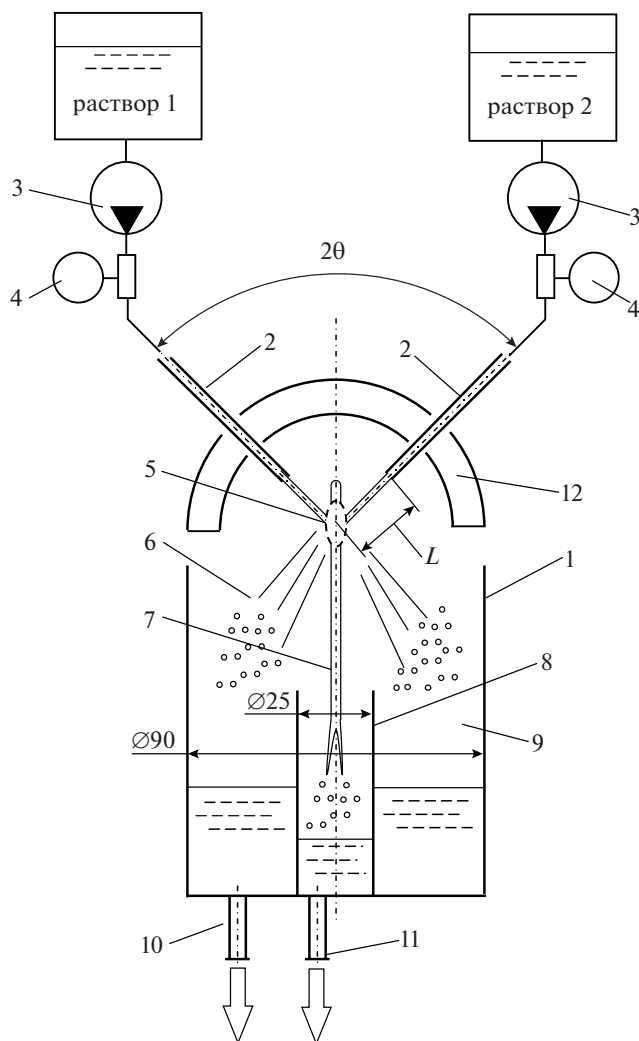


Рис. 3. Лабораторная установка для исследования микросмешивания с дифференциальным отбором продуктов реакции: непосредственно под зоной столкновения струй и на периферии: 1 – емкости для приема продуктов; 2 – сопла; 3 – шестеренчатые насосы TOPSFLO; 4 – расходомеры VISION® 1005 2F66 с блоком ILR750T 56704; 5 – зона столкновения струй; 6 – зона разлета филаментов и капель к стенкам реактора; 7 – жидкостная пленка; 8 – стакан для сбора жидкости из центральной зоны (зоны столкновения струй); 9 – кольцевая камера для сбора жидкости из зоны разлета филаментов и капель; 10, 11 – патрубки для отвода продуктов реакции; 12 – рама для фиксации сопел.

нием, а также наличием больших концентраций побочных продуктов. Подробный анализ влияния условий гидродинамических условий синтеза неорганических наноразмерных материалов будет изложен в нашей следующей работе (направлена в журнал).

Дополнительно в той же конической колбе нами был проведен следующий эксперимент: в 0.05 М раствор щелочи (NaOH), подкрашенной фенол-

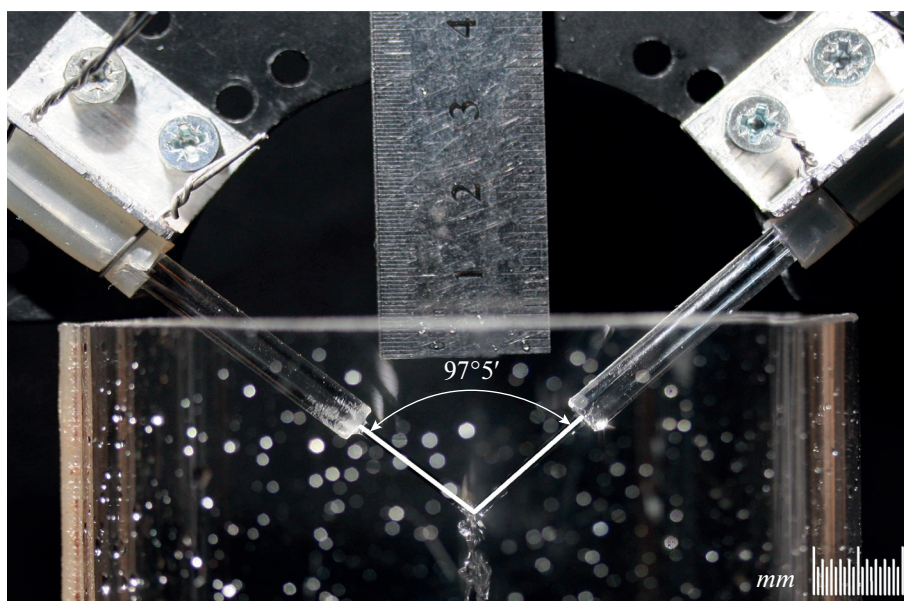


Рис. 4. Фото зоны столкновения струй в микрореакторе со сталкивающимися струями, оснащенного металлической рамкой с дискретными значениями угла 2θ (на фото $2\theta = 97.5^\circ$).

фталеином, при помощи шприца вводили концентрированный раствор HCl , при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Произво-

дилась видеозапись процесса, из которой хорошо видно, что изменение окраски раствора (с малиновой на бесцветную) происходило не мгновенно во всем объеме аппарата, а в течение 3–5 с, в крупных вихрях, масштаб которых сопоставим с линейными размерами аппарата. Очевидно, для процессов синтеза соосаждением, длительность которых оценивается миллисекундами, столь высокая неравномерность распределения реагентов в растворе неприемлема.

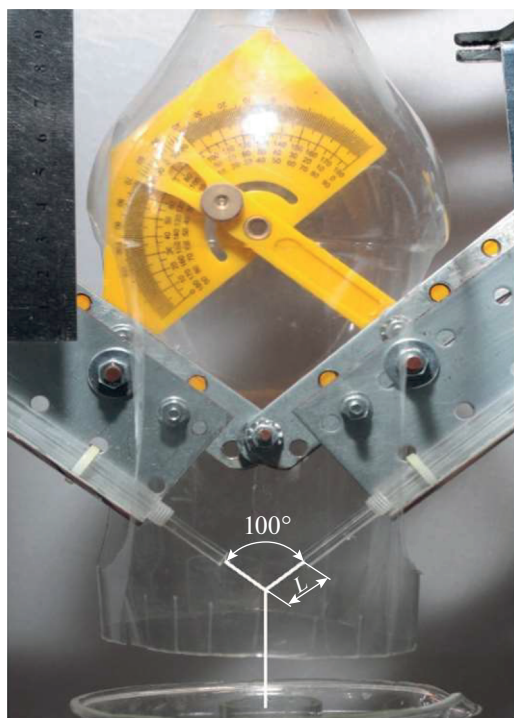


Рис. 5. Фото верхней части лабораторной установки для исследования геометрии и условий формирования и распада жидкостной пленки с “бескорпусным” МРСС; $2\theta = 100^\circ$, $d_j = 1.0$ мм. Расстояние от выхода из сопла до точки столкновения $L = 17$ мм.

Характер течения жидкостной пленки при различных расстояниях до точки столкновения струй. В табл. 3 и 4 представлены фотографии жидкостной пленки, образованной при столкновении водяных струй при 24°C , при диаметре сопла $d_j =$

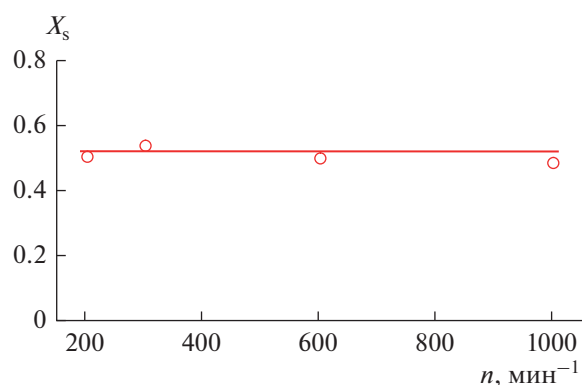

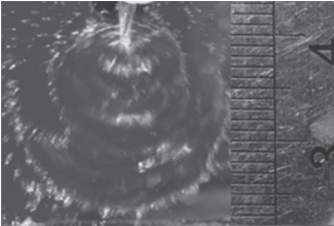

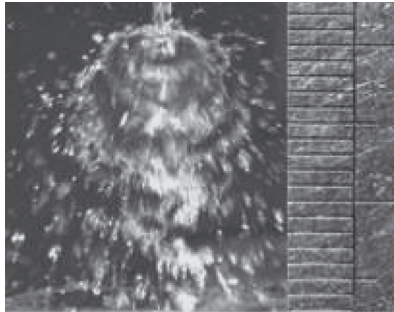


Рис. 6. Зависимость индекса сегрегации X_s от частоты вращения якоря магнитной мешалки n (об/мин). Реактор – коническая колба объемом 250 мл.

Таблица 3. Фотографии жидкостной пелены при диаметре сопла $d_j = 0.55$ мм. Жидкость – вода при 24°C . Ось объектива нормальна к плоскости пелены.

Q , мл/мин	$L = 5$ мм	$L = 20$ мм	$L = 40$ мм
100	н/д		н/д
200			

$= 0.55$ мм и 1.0 мм, и различных расстояниях L между срезом сопла и плоскостью столкновения струй ($L = 5, 20, 40$ мм), ось объектива нормальна к плоскости пелены; в табл. 5 – фотографии струй при диаметре сопла $d_j = 0.55$ мм, ось объектива нормальна к плоскости струй. Снимки производились при помощи цифровой фотокамеры Canon EOS 40D со специализированным макрообъективом Canon EF-S 60 mm f/2.8 macro, с выдержкой 1.25×10^{-4} с и диафрагмой 4.5.

По фотографиям, представленным в табл. 3 и 4, виден ожидаемый результат: с увеличением расхода жидкости в струях (при прочих равных условиях) ускоряется распад пелены (см. формулу (16a)), что связано с увеличением кинетической энергии, вводимой пелену [2, 25, 37].

Влияние числа Вебера на качество микросмешения. На рис. 7 показаны зависимости индекса сегрегации X_s от струйного числа Вебера We для различных диаметров струй: $d_j = 0.55, 1.0$ и 2.0 мм; и для различных расстояний от среза сопла до точки столкновения струй: $L = 5, 20, 40$ мм.

Проанализируем кривые, представленные на рис. 6, с учетом характера течения в пелене и формы струй, представленных в табл. 3–5.

1) Для $d_j = 0.55$ мм анализ ситуации удобно проводить, ориентируясь на характер течения, представленный в табл. 3 и 5.

При $We < 2000$ наихудшее микросмешение оказалось для $L = 40$ мм. Это объясняется тем, что для струй столь малого диаметра при $L/d = 40/0.55 =$

$= 72.7$ возникает капиллярная (так называемая “варикозная”) неустойчивость струй, в результате чего происходит их распад до момента столкновения (см. фото в табл. 5, правый столбец). При несинхронизированном столкновении капель микросмешение ухудшается.

При $We > 2000$ за счет увеличения кинетической энергии струя стабилизируется, и при $We = 6000$ значение X_s для $L = 40$ мм становится таким же, как и для $L = 5$ мм.

Ожидается наиболее высокое качество микросмешения для $We < 2000$ получено для $L = 5$ мм, несколько ниже для $L = 20$ мм. Как следует из фотографий в табл. 5, при $L = 5$ мм меньше разлет капель, пелена более компактная. При этом стоит отметить, что для $L = 20$ мм уже наблюдаются некоторые признаки варикозной неустойчивости, что также может являться причиной увеличения значения X_s по сравнению с $L = 5$ мм.

2) Для $d_j = 1.0$ мм наилучшими являются расстояния $L = 20$ мм и $L = 5$ мм при $We < 50$. При $We > 500$ значение L практически не влияет – это связано с тем, что струя не распадается. А для $L = 40$ мм струя успевает распасться на капли. Наличие максимума на кривой связано, по-видимому, с тем, что при малых числах Вебера ($We \approx 50$) формируется стабильная жидкостная пелена, с незначительным разлетом капель на периферию, а при $We \approx 230$ начинается распад пелены, при этом уровень кинетической энергии струй еще недостаточно высок для обеспечения высокого

Таблица 4. Фотографии жидкостной пелены при диаметре сопла $d_j = 1.0$ мм. Жидкость – вода при 24°C . Ось объектива нормальна к плоскости пелены




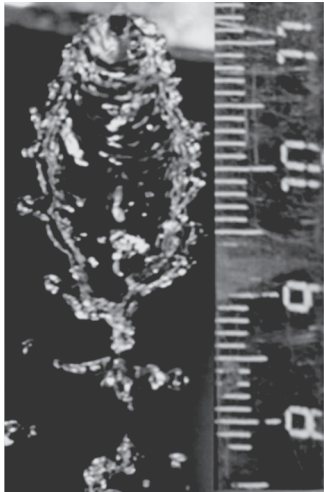
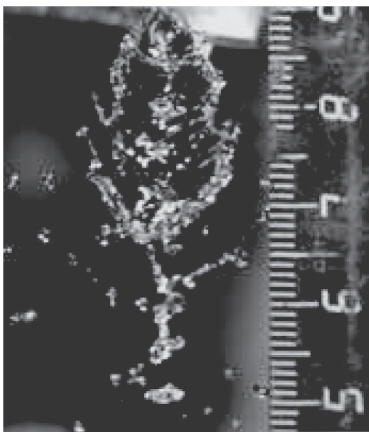
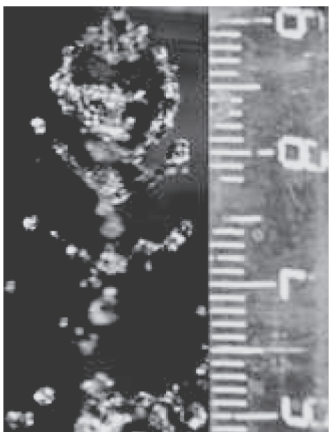
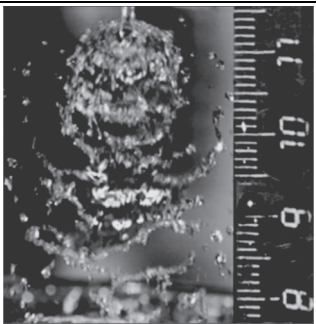
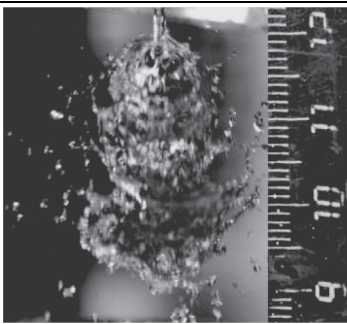
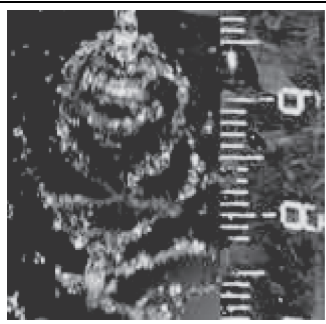
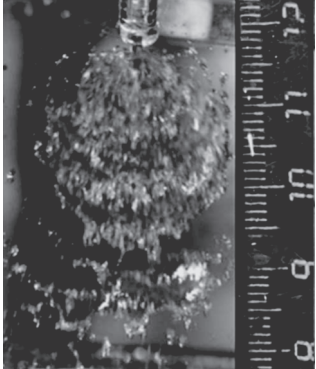
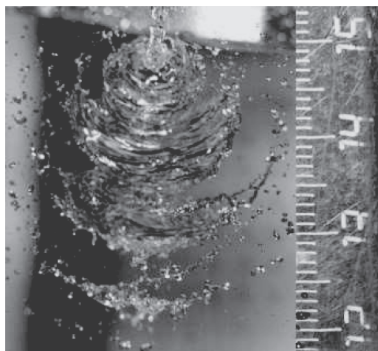
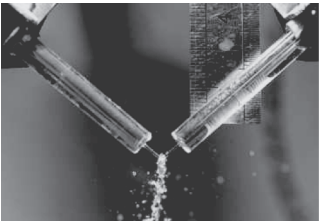
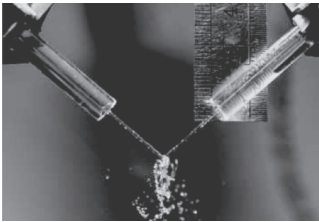
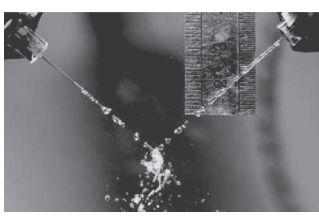
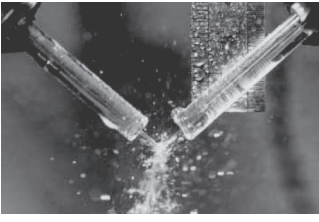

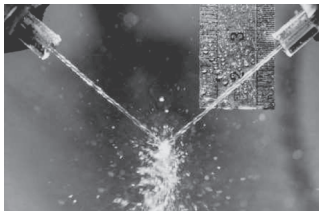
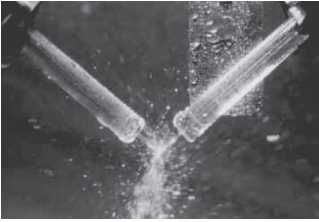
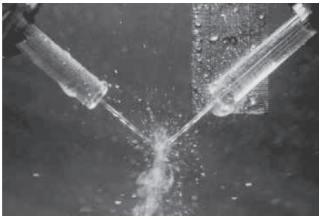
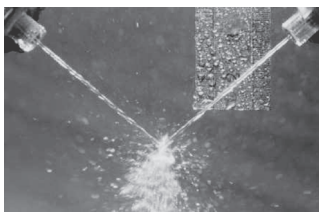



Q , мл/мин	$L = 5$ мм	$L = 20$ мм	$L = 40$ мм
100			
200			
300			
400			н/д

Таблица 5. Фотографии струй и пелены при диаметре сопла $d_j = 0.55$ мм. Жидкость – вода при 24°C . Ось объектива нормальна к плоскости струй

Q , мл/мин	$L = 5$ мм	$L = 20$ мм	$L = 40$ мм
100			
200			
300			
400			

качества микросмешения. По мере дальнейшего увеличения скорости струй ($We > 500$) кинетическая энергия струй возрастает, а пелена (см. табл. 4) становится более компактной, т.е. растет и удельная скорость диссипации энергии ϵ , поскольку на меньший объем приходится больше энергии. В итоге при $We \approx 1000$ (при отборе проб в центральной части аппарата) достигаются примерно такие же значения индекса сегрегации, как и при $We \approx 50$ ($X_s \approx 0.01-0.02$). Отметим, что для $d_j = 1.0$ мм при $L = 5$ мм и $L = 20$ мм в исследованном диапазоне расходов (100–400 мл/мин) разлет капель и филаментов на периферию минимален (или почти отсутствует).

3) Для $d_j = 2.0$ мм вариант $L = 20$ мм существенно лучше, чем $L = 5$ мм и $L = 40$ мм. При $We < 6500$ варианты $L = 5$ мм и $L = 40$ мм мало отличаются друг от друга, но по мере роста числа Вебера отли-

чие между ними немного возрастает. Для всех случаев при увеличении числа Вебера качество микросмешения слабо, но монотонно снижается. Это связано с тем, что при большом диаметре струи расстояние, которое должны преодолеть ионы реагентов, увеличивается.

Резюме: наилучшее качество микросмешения достигается для $d_j = 0.55$ мм, при $L = 5$ мм и $We < 500$. Сопоставимые результаты получены для $d_j = 1.0$ мм, $We \approx 50$, $L = 20$ мм и $L = 5$ мм.

При дальнейшем увеличении диаметра струй (более 1 мм) микросмешение ухудшается, даже при больших числах Вебера (см. рис. 6в).

Отсюда следует вывод об ограничениях на диаметр струй и скорость потока в них. А это ограничивает производительность аппарата в целом. Так,

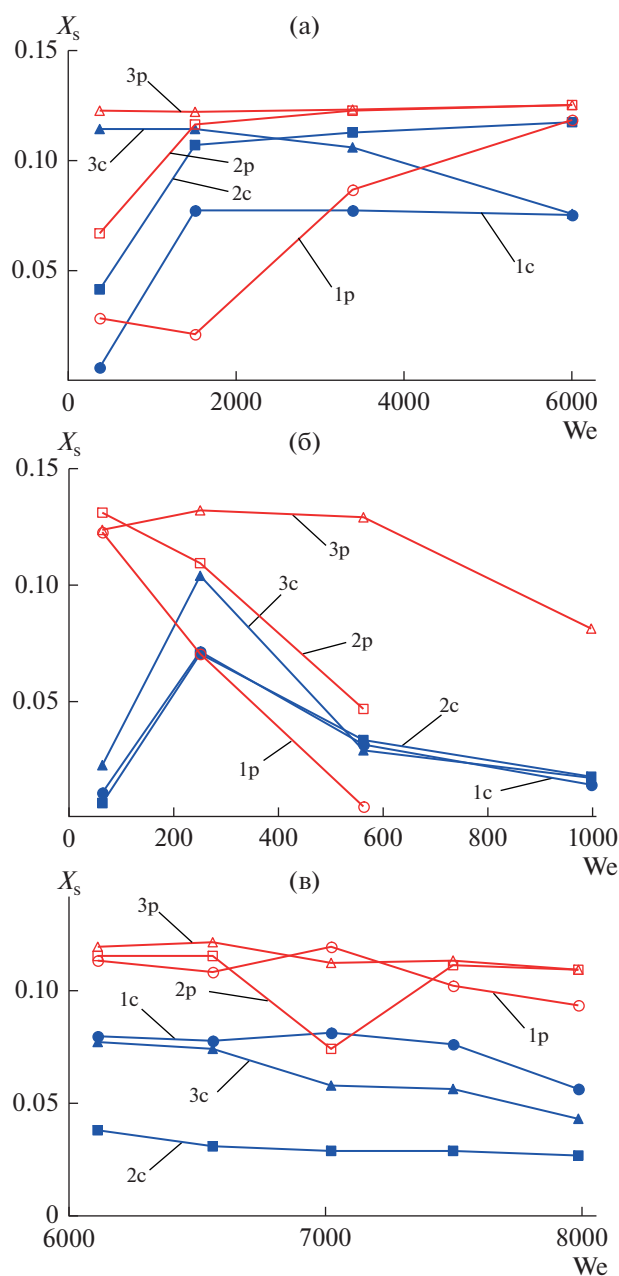


Рис. 7. Зависимость индекса сегрегации от струйного числа Вебера для различных диаметров струй: а – $d_j = 0.55$ мм; б – $d_j = 1.0$ мм; в – $d_j = 2.0$ мм; Линии: 1 – $L = 5$ мм; 2 – $L = 20$ мм; 3 – $L = 40$ мм; заполненные точки (индекс “с”) – центральная зона отбора проб, контурные точки (индекс “р”) – периферийная зона отбора проб.

для $d_j = 0.55$ мм оптимальной является производительность 100 мл/мин.

А для $d_j = 1.0$ мм, вследствие того, что риск распада струй до момента их столкновения снижается (см. ниспадающую ветвь на рис. 6б), в лабораторной и промышленной практике целесообразно использовать большие расходы ($We \approx 1000$),

при этом расстояние L практически не влияет на индекс сегрегации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретический анализ на основе модели Тейлора позволил выявить определяющее число для течения в жидкостной пелене – струйное число Вебера. С учетом турбулентного характера течения струйное число Рейнольдса перестает играть определяющую роль. Сделана оценка минимальной толщины пелены и ее размера, а также связь отношения радиуса пелены R и струи R_j со струйным числом Вебера We_j .

Экспериментально (при помощи йодид-иодатной методики) исследована эффективность микросмешения в лабораторном реакторе с магнитной мешалкой, а также в микрореакторе со сталкивающимися струями (МРСС), при различных диаметрах струй ($d_j = 0.55, 1.0$ и 2.0 мм) и расстояниях от среза сопла до точки столкновения ($L = 5, 20, 40$ мм), для различных расходов жидкости. Качество микросмешения в реакторе с магнитной мешалкой оказалось крайне низким (индекс сегрегации $X_s = 0.52 \pm 0.03$). Этим объясняется низкое качество получаемых продуктов при синтезе наноразмерных частиц при соосаждении в реакторе с магнитной мешалкой. Диаметр струй и расстояние от среза сопла до точки столкновения оказывают существенное влияние на качество микросмешения. Наилучшее качество микросмешения достигается для $d_j = 0.55$ мм, при $L = 5$ мм и $We < 500$. Сопоставимые результаты получены для $d_j = 1.0$ мм, $We \approx 50$, $L = 20$ мм и $L = 5$ мм. Индекс сегрегации при этом в десятки раз ниже ($X_s \approx 0.01–0.02$), чем в реакторе с магнитной мешалкой. Анализ макрофотографий струй и пелены, выполненных с короткой выдержкой (1.25×10^{-4} с) позволил выявить причины влияния расстояния L на индекс сегрегации: при относительно низких числах Вебера ($We < 2000$) и при $L/d_j \approx 73$ возникает капиллярная (так называемая “варикозная”) неустойчивость струй, в результате чего происходит их распад на капли до момента столкновения. При несинхронизированном столкновении капля микросмешения ухудшается. При $We > 2000$ за счет увеличения кинетической энергии струя стабилизируется, и при $We = 6000$ значение X_s для $L = 40$ мм становится таким же, как и для $L = 5$ мм.

Сделан вывод об ограничениях на диаметр струй и скорость потока в них. Для водных растворов оптимальным является диаметр 1 мм, поскольку он позволяет обеспечить относительно высокую производительность при высоком качестве микросмешения, при этом разлет капель и филаментов на периферию минимален (или почти отсутствует). При диаметре струй 0.55 мм хорошее качество микросмешения получено только при минимальном

расходе (100 мл/мин), а для диаметра струй 2 мм минимальный индекс сегрегации ($X_s \approx 0.03$) может быть достигнут при больших скоростях струй (15–17 м/с), но только в центральной зоне.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90299 “Аспиранты”.

Авторы признательны И.В. Макушевой за помощь в проведении исследований микросмешения в лабораторном реакторе в виде конической колбы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_j	площадь поперечного сечения струи, м ²
d_j	диаметр струи, м
L_s	длина контура пелены, м
L	расстояние от среза сопла до точки столкновения струй, м
$L_{\text{опт}}$	длина оптического пути измерительной ячейки, м
m	масса, кг
n	частота вращения якоря магнитной мешалки, об/мин
OD	оптическая плотность, отн. ед.
P	скорость диссипации механической энергии, Вт
Q_j	расход жидкости в струе, м ³ /с
r	радиальная координата, м
R	радиус жидкостной пелены, м
R_j	радиус струи, м
U_j	скорость жидкости в струе, м/с
V_i	объем зоны столкновения струй, м ³
V_{inj}	объем инжектируемого раствора кислоты, м ³
V_r	объем реактора, м ³
V_{PM}	объем зоны идеального смешения, м ³ ;
V_{ST}	объем зоны полной сегрегации, м ³
w_r	радиальная компонента скорости в жидкостной пелене, м/с
X_s	индекс сегрегации
Y	селективность по определяемому веществу
α	относительный объем идеального смешения
δ	полутолщина жидкостной пелены, м
ϵ	удельная скорость диссипации энергии, Вт/кг
ϵ_{353}	коэффициент затухания волн в триодиде на длине волны 353 нм ($\epsilon_{353} = 26047$ л/(моль см))

μ	вязкость жидкости, Па с
ρ	плотность жидкости, кг/м ³
σ	коэффициент поверхностного натяжения, Н/м
Re_j	струйное число Рейнольдса
We_j	струйное число Вебера

ИНДЕКСЫ:

min	минимальный
PM	идеальное смешение
s	жидкостная пелена
ST	полная сегрегация

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stankiewicz A.I., Moulijn J.A.* Process intensification: Transforming chemical engineering. Chem. Eng. Progress. 2000. V. 96(1). P. 22–33.
2. *Абиев Р.Ш.* Микросмесители и микрореакторы со сталкивающимися струями: современное состояние и перспективы применения в химической технологии наноматериалов (обзор) // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 6. С. 668–686. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0040357120060019> (*Abiev R.S.* Impinging-Jets Micromixers and Microreactors: State of Art and Prospects for Use in the Chemical Technology of Nanomaterials (Review) // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 6. P. 1131–1147. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579520060019>)
3. *Ravi Kumar D.V., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A.* Impinging Jet Micromixer for Flow Synthesis of Nanocrystalline MgO: Role of Mixing/Impingement Zone // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 17376. <https://doi.org/10.1021/ie402012x>
4. *Liu Y., Cheng C., Liu Y., Prud'homme R.K., Fox R.O.* Mixing in a multi-inlet vortex mixer (MIVM) for flash nano-precipitation, Chem Eng Sci. 2008. V. 63. P. 2829–2842. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.10.020>
5. *Pal S., Madane K., Kulkarni A.A.* Antisolvent based precipitation: Batch, capillary flow reactor and impinging jet reactor. Chemical Engineering J. 2019. V. 369. P. 1161–1171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.107>
6. *Nightingale A.M., deMello J.C.* Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis. Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 1813–1821. <https://doi.org/10.1002/adma.201203252>
7. *Kurt S.K., Akhtar M., Nigam K.D.P., Kockmann N.* Continuous Reactive Precipitation in a Coiled Flow Inverter: Inert Particle Tracking, Modular Design, and Production of Uniform CaCO₃ Particles. Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 39. P. 11320–11335. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02240>
8. *Johnson B.K., Prud'homme R.K.* Chemical Processing and Micromixing in Confined Impinging Jets, AIChE

- J. 2003. V. 49(9). P. 2264.
<https://doi.org/10.1002/aic.690490905>
9. Патент РФ № 2625981, Б.И. 20, 2017. Способ получения нанопорошков феррита кобальта и микро-реактор для его реализации.
 10. *Tacsi K., Joo A., Pusztai E., Domokos A., Nagy Z.K., Marosi G., Pataki H.* Development of a triple impinging jet mixer for continuous antisolvent crystallization of acetylsalicylic acid reaction mixture. *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2021. V. 165. P. 108446.
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2021.108446>
 11. *Gavi E., Marchisio D., Barresi A.* On the importance of mixing for the production of nanoparticles, *J. Dispersion Sci. Technol.* 2008. V. 29. P. 548–554.
 12. *Marchisio D.L., Rivautella L., Barresi A.A.* Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation, *AIChE J.* 2006. V. 52. P. 1877–1887.
 13. *Krupa K., Nunes M.I., Santos R.J., Bourne J.R.* Characterization of micromixing in T-jet mixers, *Chem. Eng. Sci.* 2014. V. 111. P. 48–55.
 14. *Metzger L., Kind M.* On the transient flow characteristics in confined impinging jet mixers-CFD simulation and experimental validation, *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 133. P. 91–105.
 15. *Deshpande J.B., Chakrabarty S., Kulkarni A.A.* Heterogeneous nucleation in citrate synthesis of AgNPs: Effect of mixing and solvation dynamics *Chemical Engineering J.* 2021. V. 421. P. 127753.
<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.127753>
 16. *Teychené S., Rodríguez-Ruiz I., Ramamoorthy R.K.* Reactive crystallization: From mixing to control of kinetics by additives. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* 2020. V. 46. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.01.003>
 17. *Johnson B.K., Prud'homme R.K.* Chemical processing and micromixing in confined impinging jets // *AIChE J.* 2003. V. 49. P. 2264–2282.
 18. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* Formation of nanocrystalline BiFeO₃ during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging-jets microreactor. *Chem. Eng. Proc.* 2019. V. 143. P. 107598.
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2019.107598>
 19. *Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С., Данилович Д.П., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Формирование наночастиц BiFeO₃ с использованием струйного микрореактора // *Журн. общей химии.* 2018 Т. 88. № 10. С. 1699–1704. [*Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S., Danilovich D.P., Abiev R.Sh., Gusarov V.V.* Formation of BiFeO₃ Nanoparticles Using Impinging Jets Microreactor. *Russian J. General Chemistry.* 2018. V. 88. № 10. P. 2139–2143.
<https://doi.org/10.1134/S1070363218100183>]
 20. *Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V.* Formation of rhabdophane structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging jets microreactor and rheological properties of sols based on them. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* 2019. V. 10(2). P. 206–214.
<https://doi.org/10.17586/222080542019102206214>
 21. *Park J.I., Saffari A., Kumar S., Günther A., Kumacheva E.* Microfluidic synthesis of polymer and inorganic particulate materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. V. 40. P. 415–443.
 22. *Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш.* Получение фотокатализаторов на основе диоксида титана, синтезированного с использованием микрореактора со сталкивающимися струями // *Физика и Химия Стекла.* 2020. Т. 46. № 4. С. 427–434. (*Kudryashova Yu.S., Zdravkov A.V., Ugolkov V.L., Abiev R.Sh.* Preparation of Photocatalyzers Based on Titanium Dioxide Synthesized Using a Microreactor with Colliding Jets // *Glass Physics and Chemistry.* 2020. V. 46. № 4. P. 335–340.)
<https://doi.org/10.1134/S1087659620040082>
 23. *Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Абиев Р.Ш.* Фотокатализаторы на основе допированного неодимом диоксида титана, синтезированные в микрореакторе со сталкивающимися струями // *Журн. общ. хим.* 2020. Т. 90. № 9. 2020. С. 1422–1426.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20090140> (*Zdravkov A.V., Kudryashova Y.S., Abiev R.S.* Synthesis of Titanium Oxide Doped with Neodymium Oxide in a Confined Impinging-Jets Reactor // *Russian J. General Chemistry.* 2020. V. 90(9). P. 1677–1680.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220090145>)
 24. *Кудряшова Ю.С., Здравков А.В., Абиев Р.Ш.* Синтез иттрий-алюминиевого граната с использованием микрореактора со сталкивающимися струями // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 3. С. 330–336.
<https://doi.org/10.1134/S108765962103007X>) (*Kudryashova Yu.S., Zdravkov A.V., Abiev R.Sh.* Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Using a Microreactor with Impinging Jets // *Glass Physics and Chemistry.* 2021. V. 47. № 3. P. 260–264.
<https://doi.org/10.1134/S108765962103007X>)
 25. *Абиев Р.Ш., Проскурина О.В., Еникеева М.О., Гусаров В.В.* Влияние гидродинамических условий в микрореакторе со сталкивающимися струями на формирование наночастиц на основе сложных оксидов // *Теор. основы хим. технол.* 2021. Т. 55. № 1. С. 16–33.
<https://doi.org/10.31857/S0040357121010012> (*Abiev R.Sh., Proskurina O.V., Enikeeva M.O., Gusarov V.V.* Effect of Hydrodynamic Conditions in an Impinging-Jet Microreactor on the Formation of Nanoparticles Based on Complex Oxides // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. № 1. P. 12–29.
<https://doi.org/10.1134/S0040579521010012>)
 26. *Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического BiFeO₃ // *Журн. Неорг. Хим.* 2021. Т. 66. № 2. С. 160–167.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X> (*Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V.* Role of Hydroxide Precipitation Conditions in the Formation of Nanocrystalline BiFeO₃. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 163–169.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020157>.)
 27. *Албади Я., Сироткин А.А., Семенов В.Г., Абиев Р.Ш., Попков В.И.* Синтез суперпарамагнитных наночастиц GdFeO₃ с использованием микрореактора со свободно сталкивающимися струями. *Изв. Академии*

- наук. Сер. хим. 2020. № 7. P. 1290–1295. (*Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G., Abiev R.S., Popkov V.I.* Synthesis of superparamagnetic GdFeO₃ nanoparticles using a free impinging-jets microreactor // *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* 2020. V. 69. № 7. P. 1290–1295. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2900-x>)
28. *Albadi Y., Ivanova M.S., Grunin L.Y., Martinson K.D., Chebanenko M.I., Izotova S.G., Nevedomskiy V.N., Abiev R.S., Popkov V.I.* The Influence of Co-Precipitation Technique on the Structure, Morphology and Dual-Modal Proton Relaxivity of GdFeO₃ Nanoparticles // *Inorganics*. 2021. V. 9. P. 39. <https://doi.org/10.3390/inorganics9050039>
29. *Albadi Y., Abiev R.S., Sirotkin A.A., Martinson K.D., Chebanenko M.I., Nevedomskiy V.N., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Popkov V.I.* Physicochemical and hydrodynamic aspects of GdFeO₃ production using a free impinging-jets methods // *Chem. Eng. and Proc.* 2021. V. 166. P. 108473. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108473>
30. *Fournier C., Falk L., Villermaux J.* A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – experimental approach. *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 22. P. 5053–5064.
31. *Jasińska M.* Test reactions to study efficiency of mixing // *Chem. Process Eng.* 2015. V. 36. № 2. P. 171–208.
32. *Falk L., Commenge J.M.* Performance comparison of micromixers, *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.045>
33. *Commence J.-M., Falk L.* Villermaux–Dushman protocol for experimental characterization of micromixers. *Chem Eng. Proc.* 2011. V. 50. P. 979–990. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.06.006>
34. *Guichardon P., Falk L.* Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. P. 4233–4243. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00068-3)
35. *Guichardon P., Falk P., Villermaux J.* Characterisation of mixing efficiency by the iodide/iodate reaction system. Part 2. Kinetic study // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. P. 4243–4245. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00069-5)
36. *Villermaux J.* Micromixing phenomena in stirred reactors. *Encyclopedia of fluid mechanics*. Houston: Gulf Publishing Company. 1986.
37. *Li R., Ashgriz N.* Characteristics of liquid sheets formed by two impinging jets. *Physics Fluids*. 2006. V. 18. P. 087104. <https://doi.org/10.1063/1.2338064>
38. *Handbook of Atomization and Sprays / Ed. N. Ashgriz.* Toronto: Springer Science + Business Media, LLC, 2011. Ch. 30. P. 685. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4-30>
39. *Taylor G.I.* The dynamics of thin sheets of fluid. III. Disintegration of fluid sheets. *Proc. Roy. Soc. A.* 1959. V. 253. P. 313. <https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0196>
40. *Фабер Т.Е.* Гидроаэродинамика. М.: Постмаркет, 2001. 560 с.
41. *Choo Y.-J., Kang B.-S.* The velocity distribution of the liquid sheet formed by two low-speed impinging jets. *Physics Fluids*. 2002. V. 14(2). P. 622–627. <https://doi.org/10.1063/1.1429250>
42. *Choo Y.J., Kang B.S.* A study on the velocity characteristics of the liquid elements produced by two impinging jets. *Experiments in Fluids*. 2003. V. 34. P. 655–661. <https://doi.org/10.1007/s00348-002-0554-0>