

DOI: 10.11949/0438-1157.

非均相条件下碱性过氧化氢混合过程模拟

闵伟婧, 张鑫源, 汪涵, 朱春英, 马友光, 付涛涛

(天津大学化工学院, 化学工程与低碳技术全国重点实验室, 天津 300354)

摘要: 碱性过氧化氢 (AHP) 是液-液非均相有机过氧化反应的关键氧化介质。在连续流配制 AHP 过程中, 水相内 H_2O_2 与 NaOH 的混合速度及混合均匀性直接影响体系安全性与反应效率。采用计算流体力学方法 (CFD) 对十字型混合器内液-液体系下 AHP 连续制备过程进行模拟, 分析流型、操作条件及管径放大对混合效率的影响, 并构建混合预测模型。结果表明, 射流下混合效率最高, 环状流次之, 段塞流最低; 增大总流速与水相比、减小管径均有利于混合强化, 而入口浓度影响较弱。建立的混合预测模型误差控制在 $\pm 25\%$ 以内; 引入 SK 内构件后, 混合时间缩短至 1 s 内。

关键词: 碱性过氧化氢; 混合; 数值模拟; 微通道; 液液两相流

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

Simulation of mixing of alkaline hydrogen peroxide under heterogeneous conditions

MIN Weijing, ZHANG Xinyuan, WANG Han, ZHU Chunying, MA Youguang, FU Taotao

(State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China)

Abstract: Alkaline hydrogen peroxide (AHP) serves as an important oxidant in liquid-liquid heterogeneous organic peroxidation reactions. During the continuous-flow formulation of AHP, the mixing rate and mixing uniformity of H_2O_2 and NaOH in the aqueous phase directly affects both safety and reaction efficiency. Computational fluid dynamics (CFD) was used to investigate the continuous preparation of AHP inside a cross-shaped mixer. The effects of flow regime, operating conditions, and channel scale-up on mixing performance were examined. According to the simulation results, jet flow yields the best mixing effect, followed by annular flow and slug flow. An increase in total flow velocity or aqueous phase ratio, or a decrease in channel diameter, can notably enhance mixing, whereas the initial concentration shows a relatively small influence. A predictive correlation for mixing time was established, with prediction errors within $\pm 25\%$. Furthermore, the incorporation of a Kenics static mixer (SK) reduces the mixing time to less than 1 s.

Keywords: alkaline hydrogen peroxide; mixing; numerical simulation; microchannels; liquid-liquid two-phase flow

收稿日期: 2026-06-30 修回日期: 2026-08-07

通信作者: 付涛涛 (1983—), 男, 博士, 研究员, ttfu@tju.edu.cn

第一作者: 闵伟婧 (2001—), 女, 硕士研究生, mwj@tju.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22378295); 化学品安全全国重点实验室开放课题项目 (SKLCS-2024001)

引用本文: 闵伟婧, 张鑫源, 汪涵, 朱春英, 马友光, 付涛涛. 非均相条件下碱性过氧化氢混合过程模拟[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–11

Citation: MIN Weijing, ZHANG Xinyuan, WANG Han, ZHU Chunying, MA Youguang, FU Taotao. Simulation of mixing of alkaline hydrogen peroxide under heterogeneous conditions[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–11

引 言

碱性过氧化氢(AHP)通常是由过氧化氢(H_2O_2)与强碱(如NaOH或KOH)配制而成的水溶液。在碱性条件下, H_2O_2 部分去质子化生成过羟基阴离子(HOO^-),因而表现出较强的氧化性和亲核反应活性^[1]。基于这一特性,AHP已广泛应用于纤维素漂白^[2]、废水深度氧化处理^[3]以及多种有机氧化反应^[4-8]中,并在过氧碳酸酯^[9-10]及二酰基过氧化物^[11-12]等聚合物引发剂制备中发挥着重要作用。然而,AHP体系的化学稳定性较差,其制备过程存在显著的工艺与安全风险^[13-14]。在强碱条件下($\text{pH} \geq 13$), H_2O_2 大部分以 HOO^- 形式存在;若进一步去质子化生成过氧根离子(O_2^{2-}), O_2^{2-} 与 Na^+ 结合并在局部浓度条件满足 Na_2O_2 的溶度积时会析出 Na_2O_2 固体沉淀。同时, H_2O_2 在碱性介质中易发生分解反应,生成 H_2O 和 O_2 ,该分解反应放出的热量约为 98.1 kJ/mol ^[15]。当混合不均导致局部 H_2O_2 浓度过高时,分解反应会显著加剧并引起局部温升,进而加快分解速率、增强放热,从而形成“温升-分解-再温升”的正反馈过程,带来严重的热失控隐患^[14]。因此,实现 H_2O_2 与NaOH的快速、均匀混合,避免局部过碱或过氧化氢富集引发的沉淀析出与剧烈分解,是保障AHP制备安全与反应效率的核心问题。

针对上述风险,传统半间歇式制备工艺存在一定局限。常见的操作方式是将浓 H_2O_2 缓慢加入低温NaOH溶液中,再通过搅拌和外部换热来进行过程控制。但由于釜内宏观混合所需时间较长,体系中容易出现局部浓度不均的情况,这会使部分活性组分持续损耗,也会伴随氧气产生和热量积聚。同时,为保障安全, H_2O_2 滴加速率受限,使得整体生产效率较低。相比之下,连续流微反应器的通道尺寸一般在微米到毫米之间,传质路径短且比表面积大,能够在较短停留时间内实现快速混合并及时移除反应热^[16-18]。因此,微反应器是降低AHP制备风险、提升反应效率的一种有效手段。已有研究将微反应技术应用于AHP及相关过氧化物的连续制备。Ala^[19]等在微反应器中完成了过氧化二碳酸酯的高纯度制备,并指出 H_2O_2 与碱液快速微观预混有助于减少副反应发生,同时对提高反应选择性以及产物纯度具有积极作用。Xia^[20]等在微反应器中开展了二酰基过氧化物的连续合成研究,并对AHP溶液制备的操作范围进行了分析,确定了适宜的进料浓

度和操作条件。随后,Xia^[21]等在微管反应器中进行了AHP溶液的连续制备研究,通过观察出口流体的相态及流动状态,确定了能够避免 H_2O_2 大量分解和 Na_2O_2 固体沉淀的操作区间。上述工作给出了制备碱性过氧化氢溶液的优选操作范围,为后续有机过氧化物的连续合成提供了基础。在AHP参与的液液非均相过氧化反应中,反应效果与水相内 H_2O_2 和NaOH混合均匀性密切相关。当微反应系统由实验室尺度向工业处理量放大,尤其是采用通道尺度放大方式时,混合性能可能随通道尺寸的增大而下降,进而增加 Na_2O_2 沉淀与 H_2O_2 剧烈分解的风险。

反应器前端混合器的设计会影响放大效果,同时也关系到工艺安全裕度以及整体反应效率。由于AHP配制时存在 H_2O_2 分解放热风险,若采用先混合再分配的方式,混合器需同时承担混合与分配功能,导致结构复杂、热负荷集中,容易引发热失控,常需配套相对复杂的换热措施。先分配再混合的策略虽然会增加并联混合器数量,但可将混合任务分散至多个结构简单的单体混合器中,从而降低热负荷和制造难度;若结合合理的尺寸放大策略,还可在保证混合性能的同时减少并联单元数量。基于此,十字型混合器因结构简单、易于加工且便于并联集成,是前端混合器的合理选择。基于上述分析,本研究以十字型混合器为对象,针对液液非均相体系下AHP制备过程中的两相流动与水相内混合规律,开展系统的计算流体力学(CFD)模拟研究。重点分析不同流型下的内部流场结构与流动机制,系统考察操作条件变化以及管径放大对水相中 H_2O_2 与NaOH混合速率及混合均匀性的影响规律,并在此基础上建立混合时间的预测模型。研究结果可为连续过氧化反应系统前端混合单元的工程放大设计提供流体力学层面的参考。

1 数值模拟方案

1.1 几何模型

如图1所示,本文建立了两种十字型混合器几何模型,分别为直管型混合器和含SK内构件型混合器。Inlet-1为NaOH溶液入口,Inlet-2为 H_2O_2 溶液入口,Inlet-3为EHC入口,其中EHC为连续相(有机相),NaOH和 H_2O_2 溶液为分散相(水相)。两股水相在连续有机相中发生混合形成AHP,从而构建液-液非均相过氧化反应体系。对于直管型混合器(图

1(a)), 十字交汇点位于距离入口 $5d$ 处, 交汇后设置长度为 $50d$ 的直管段作为混合区, 其中 d 为管道内径, 取值分别为 1、2、4、8 和 12 mm。对于含 SK 内构件型混合器(图 1(b)), 十字交汇点下游依次设置长度为 $18d$ 的 SK 混合元件区和长度为 $30d$ 的出口发展段, 交汇点与 SK 内构件起始位置之间保留 $2d$ 的过渡距离, 管径取 4、8 和 12 mm。参照《JB/T 7660-2016 静态混合器》确定 SK 型内构件的结构和基本参数, 内构件扭转 180° , 相邻构件扭转方向相反, 长度取管径 1.5 倍, 水力直径为管径二分之一, 厚度为管径 0.2 倍, 共 12 个(图 1(c))。

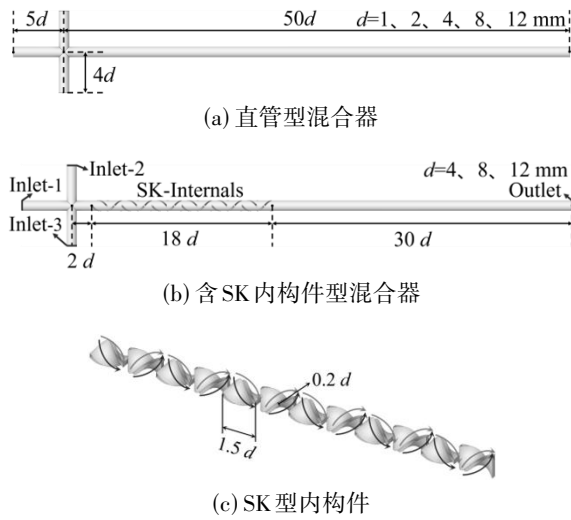


图1 十字型混合器的模型结构

Fig.1 The structure of cross-shaped mixer models

1.2 数学模型

本研究采用 ANSYS Fluent 2024 R2 进行数值模拟。计算区域壁面采用无滑移边界条件, 入口设置为速度进口, 出口设置为压力出口。数值模拟过程采用基于压力的瞬态时间求解器, 并且考虑重力影响。采用 VOF 模型描述两相界面行为, 压力速度耦合采用 SIMPLE 算法, 压力项采用 PRESTO! 格式, 动量方程采用二阶迎风格式, 体积分数方程采用 Geo-Reconstruct 界面重构格式。为描述各组分在两相体系中的传递与混合过程, 引入组分输运模型。十字型混合器内两相流体的分散和水相内物质的混合过程采用连续性方程、动量方程、VOF 模型和组分运输方程, 其中组分运输方程如方程(1)所示。

组分运输方程:

$$\frac{\partial(\rho_{aq}\alpha_{aq}Y_{aq,i})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{aq}\alpha_{aq}\vec{u}_{aq}Y_{aq,i}) = -\nabla \cdot (\rho_{aq}\alpha_{aq}D_iY_{aq,i}) \quad (1)$$

式中, α_i 代表相 i 的体积分数; $Y_{aq,i}$ 代表组分 i 在

水相中的质量分数; D_i 代表组分 i 的扩散系数, m^2/s 。在十字型混合器内相内混合过程的研究中, 考察的主要影响因素包括总流速(u_t)、相比(AO)、入口水相比(AA)、入口水相溶液浓度(φ)以及管径(d)。 φ 表示 H_2O_2 或 NaOH 溶液的质量分数。其中, AA 表示 NaOH 溶液与 H_2O_2 溶液的流量比, 其定义式如式(2)所示。

$$AA = \frac{Q_{NaOH}}{Q_{H_2O_2}} \quad (2)$$

通过分析 H_2O_2 与 NaOH 的混合效率(MI)随混合时间(t_{mix})的变化规律, 对相内混合性能进行定量评价, 其计算方法见式(3)~式(6)。

$$t_{mix} = \frac{\Delta L}{u_t} \quad (3)$$

$$\sigma_{i,0} = \sqrt{\frac{u_i}{u_i + u_j} (C_{i,0} - C_{i,ave})^2 + \frac{u_j}{u_i + u_j} C_{i,ave}^2} \quad (4)$$

$$\sigma_i = \sqrt{\sum_{w=1}^n \frac{A_w}{A_{aq}} (C_{i,w} - C_{i,ave})^2} \quad (5)$$

$$MI_i = 1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_{i,0}} \quad (6)$$

式中, ΔL 为十字口下游管道某一径向截面与十字口之间的距离, m; $\sigma_{i,0}$ 为开始混合时水相内物质 i 浓度的标准偏差, mol/L; σ_i 为十字口下游管道某一径向截面上水相内物质 i 浓度的标准偏差, mol/L; $C_{i,0}$ 为水相内物质 i 的初始浓度, mol/L; $C_{i,ave}$ 为混合均匀后水相内物质 i 的浓度, mol/L; $C_{i,w}$ 为十字口下游管道某一径向截面上水相体积分数为 1 的网格中某一网格内物质 i 的浓度, mol/L; A_w 为十字口下游管道某一径向截面上水相体积分数为 1 的网格中某一网格的面积, m^2 ; A_{aq} 为十字口下游管道某一径向截面上水相体积分数为 1 的网格的总面积, m^2 。模拟中所用各相流体的物性参数均取 $25^\circ C$ 条件下的物性数据。水相密度为 1110 kg/m^3 , 动力黏度为 $1.846 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; 有机相密度为 980 kg/m^3 , 动力黏度为 $2.020 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。两相间界面张力取 22.586 mN/m , 接触角为 140.835° 。扩散系数取值分别为: $D_{NaOH}=5.21 \times 10^{-9} [22]$ 、 $D_{H_2O_2}=2.36 \times 10^{-9} [23]$ 、 $D_{H_2O}=1.839 \times 10^{-9} [24]$ 。

本研究的操作区间参考了 Xia^[21]等在微管反应器中确定的适宜工艺窗口, 在该窗口内能够有效避免 H_2O_2 大量分解和 Na_2O_2 固体沉淀。为简化数值模拟过程并突出流动混合行为, 本文基于以下假设建立 CFD 模型: 模拟过程不考虑体系化学反应、 H_2O_2 分解放热、局部温升及 Na_2O_2 固体析出问题, H_2O_2 与 NaOH 的混合过程仅依靠组分扩散与对流传递完

成;两相流体物性参数视为恒定。

1.3 网格无关性验证

对十字型混合器模型进行网格划分及网格无关性验证。选取管径 $d=1\text{ mm}$ 、 $AA=4.2$ 、 $AO=3$ 的工况,采用不同网格尺寸对混合过程进行数值模拟。以液滴体积作为评价指标分析网格对两相界面解析能力的影响,结果如表1所示。不同网格尺寸下液滴体积变化较小,网格尺寸 $\leq 0.08\text{ mm}$ 时,变化率均低于1%,说明不同网格条件下两相界面形态及液滴尺度预测结果基本稳定。液滴体积主要反映两相界面形态及液滴尺度变化,而混合效率与组分浓度场分布密切相关,对局部浓度梯度及传质过程更加敏感。因此,进一步采用混合效率(MI)作为评价指标,分析网格尺寸对混合性能预测结果的影响,如图2(a)所示。随着网格数量增加,MI逐渐提高并趋于稳定。当网格数量增加到1232447后,继续加密网格对MI影响有限。因此,综合考虑计算精度和成本,选择 0.04 mm 作为 1 mm 管径模型的网格尺寸,其他管径采用等比例网格划分。由于计算模型轴向尺寸较大,网格细节难以清晰展示,因此选取出口截面作为代表区域展示网格划分情况,如图2(b)所示。

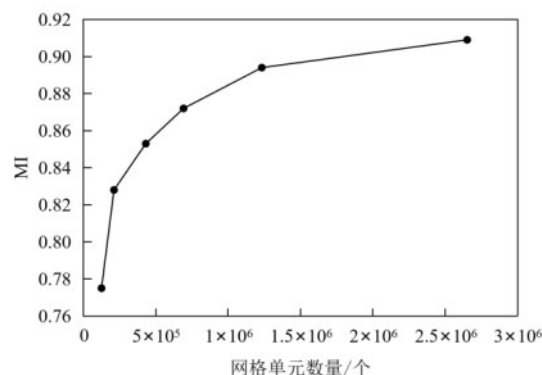
表1 不同网格尺寸下生成液滴的体积

Table 1 The volume of generated droplets in different grid sizes

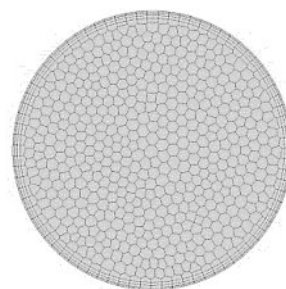
网格数量/个	网格尺寸/ mm	液滴体积/ mm^3	变化率/ %
124607	0.10	2.2924	—
210953	0.08	2.3281	1.536
430853	0.06	2.3278	0.015
691744	0.05	2.3205	0.313
1232447	0.04	2.3302	0.415
2652192	0.03	2.3472	0.726

1.4 模拟准确性验证

为验证所建立数值模型的可靠性,采用高速摄像机(Optronis CP80-25-M-72, Germany)拍摄了聚四氟乙烯四通下游管段的两相流动图像,其与模拟结果的对比如图3所示。验证工况为管径 $d=1\text{ mm}$ 、总流速 $u_t=0.044\text{ m/s}$ 、入口水相比 $AA=4.2$ 、相比 AO 分别取2.0、3.0和4.0。在不同相比条件下,模拟结果与实验观测得到的液滴形态、液滴长度以及液滴间距均具有较好的一致性。相分布云图较为准确地反映了两相流动情况,证明了模拟的准确性。



(a) 网格无关性验证



(b) 计算区域出口截面网格划分示意图

图2 网格无关性验证和网格划分示意图

Fig.2 Mesh independence verification and mesh distribution schematic

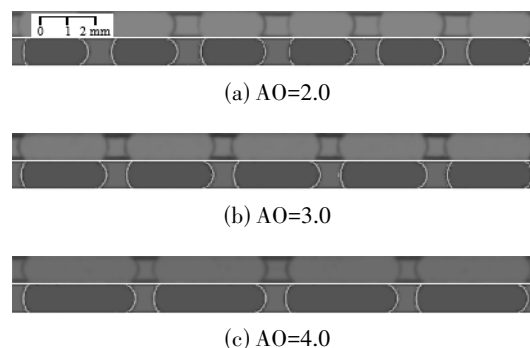


图3 模拟结果与实际图片中两相流动的匹配性

Fig.3 The consistent degree of two-phase flow between simulation result and actual picture

2 模拟结果与讨论

2.1 非均相液-液体系流型特征与相内混合机理

在非均相液-液两相体系中,合适的对流循环模式能显著促进物质的混合^[25-26]。为分析流型对混合行为的影响,对直管段内截取一定长度的流场进行处理,获得流体的轴向速度场、径向速度场及相对速度流线图,通过表征流体内部速度分布和循环特征,分析不同流型下的混合机理。如图4(a)和(b)

所示,在段塞流条件下,受管壁剪切和界面作用影响,水相段塞内部形成明显的轴向速度梯度和径向循环流动。由图4(c)可知,水相段塞内部形成多个沿轴线对称分布的涡流,其中主体区域由两个大尺度涡流主导。涡流的存在使得物质能通过对流循

环在涡内和涡间进行传递,但水相段塞主体的涡流较大,物质对流扩散至各处的时间较长,且水相段塞内部的涡流在轴线两侧对称分布,这种对称性不利于物质在径向上的传递。

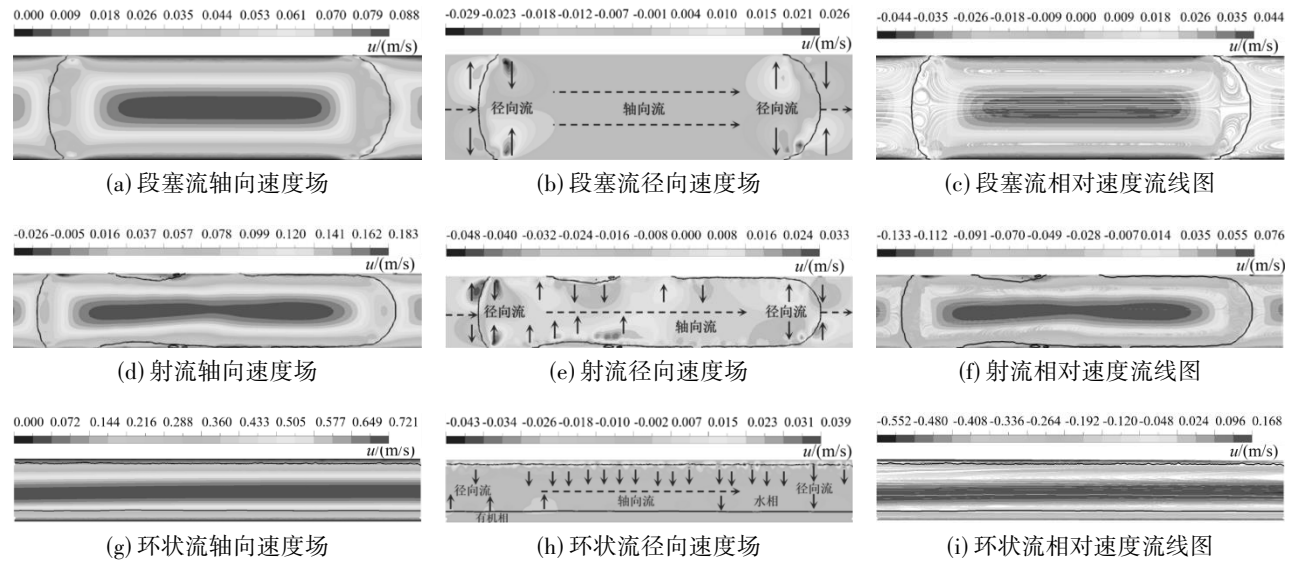


图4 不同流型下速度场分布
Fig.4 Velocity field distribution under different flow regimes

射流条件下,水相被有机相剪切成形状不规则的液滴。图4(d)和(e)显示,界面形变增强了液滴内部的径向流动,使流场结构由段塞流中的大尺度循环转变为更复杂的局部循环结构。由图4(f)可知,液滴内部形成多个非对称分布的中尺度涡流。涡流尺度由大涡流变为中等涡流,有利于缩短物质在涡流内外的传递时间。同时,涡流形态和分布的非对称性也能促进物质在径向上的传递。

当流型进一步转变为环状流时,水相由离散液滴转变为连续液柱。受管壁与相间剪切作用,两相轴向速度呈现梯度分布,结果如图4(g)所示。轴向速度差异驱动流体产生径向流动,同时受进料方向与界面形变影响,径向流场分布存在局部差异(图4(h))。由图4(i)可知,水相内部未形成类似段塞流和射流中的封闭涡流,而表现为非对称汇流特征。此种流动模式下,物质的对流传递速率主要受径向注入的水相流体流速的限制。在十字管口处,径向注入水相流体的流速越大,其对水相内流场的扰动越大,物质在径向上的对流传递越充分。

此外,表2对比了在 $d=1\text{ mm}$ 、 $AA=4.2$ 、 $AO=3.0$ 、 $22\%\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $10\%\text{NaOH}$ 条件下,不同流型对应的水相

物质混合效率。可以发现射流的混合效率最高,环状流次之,段塞流最低,此种规律凸显了流动模式对物质混合的重要作用。在段塞流和射流下,水相被分散成封闭的段塞或液滴,其内部形成了多个涡流,涡流的对流循环作用和有限的流动空间使得物质亦可在低流速下实现快速混合。

表2 不同流型下物质的混合效率
Table 2 The substances mixture efficiency in different flow types

流型	$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	t_{mix}/ms	$MI_{\text{H}_2\text{O}_2}$
段塞流	0.044	150	0.509
射流	0.088	138	0.679
环状流	0.352	134	0.580

2.2 操作条件与通道尺寸对水相物质混合的影响

2.2.1 不同相比对水相内物质混合的影响 在段塞流、射流和环状流下,不同相比(AO)时,水相内物质(H_2O_2 和 NaOH)的混合情况如图5所示。(由于 H_2O_2 和 NaOH 在不同工况下表现出相似的混合规律,为避免重复讨论,正文主要以 H_2O_2 为代表进行分析)在段塞流下,AO增大,形成的水相段塞变长,物质在段塞主体内的对流循环时间变长,故混合效

率随AO的增大而减小(图5(d))。在射流下,AO增大,混合效率未有明显变化(图5(e)),这是因为水相液滴内非对称的对流循环模式可使物质很快扩散至液滴各处,在一定程度上弥补了因液滴尺寸增大所导致的对流循环时间延长的影响。在环状流下,

水相液柱内呈现出非对称汇流的流动模式,AO增大,水相液柱的半径变大,物质自液柱两侧对流扩散至中心的时间变长,故混合效率随AO的增大而减小(图5(f))。

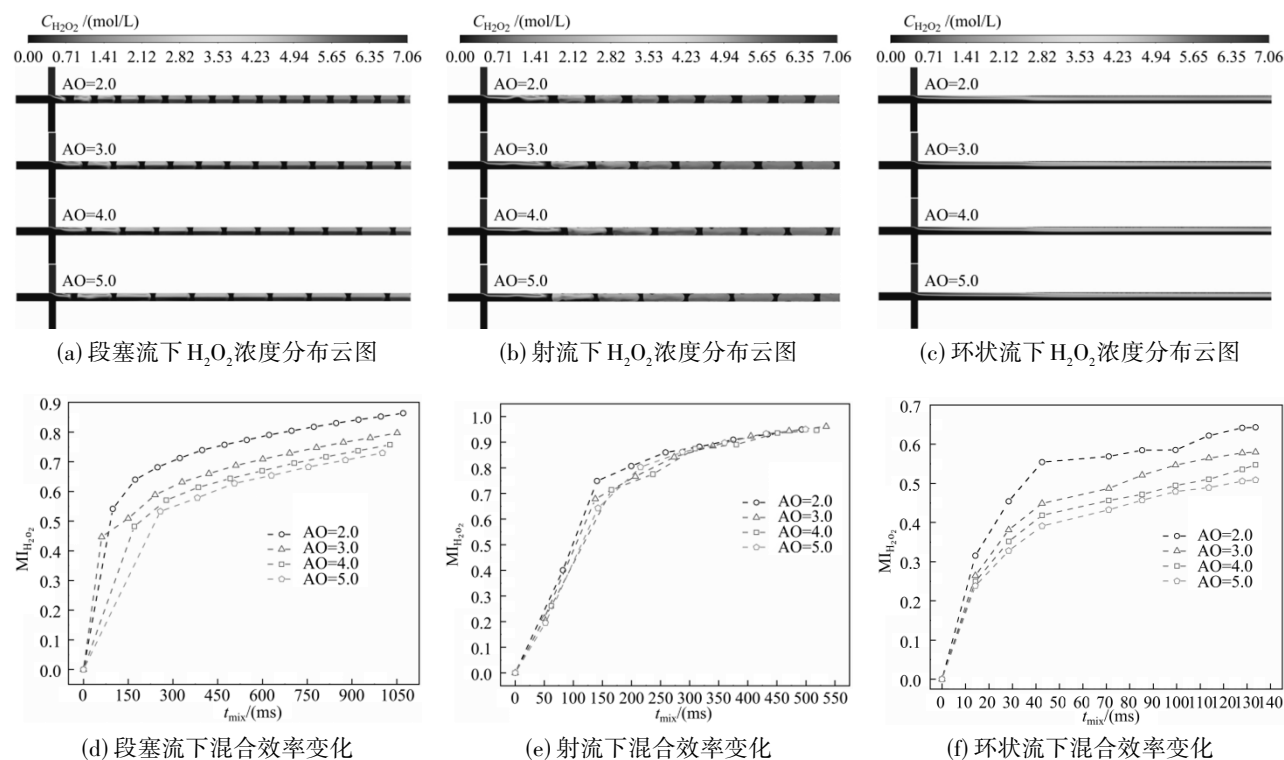


图5 不同流型下相比变化对水相内物质混合的影响

Fig.5 Effect of phase ratio on aqueous-phase mixing under different flow regimes

2.2.2 总流速变化对水相内物质混合的影响 在各流型下,水相内物质的混合效率均随总流速(u_t)的增大而提高,具体结果如图6所示。在段塞流或射流下, u_t 增大,段塞或液滴内流体流动的速度增大,物质在其内完成循环流动所需的时间变短,故

混合效率不断提高。而在环状流下,物质混合效率的高低与水相流体的径向速度密切相关。 u_t 增大,水相流体的径向速度增大,如图6(b)所示,物质在径向上的对流传质速率提高,故物质的混合效率不断提高。

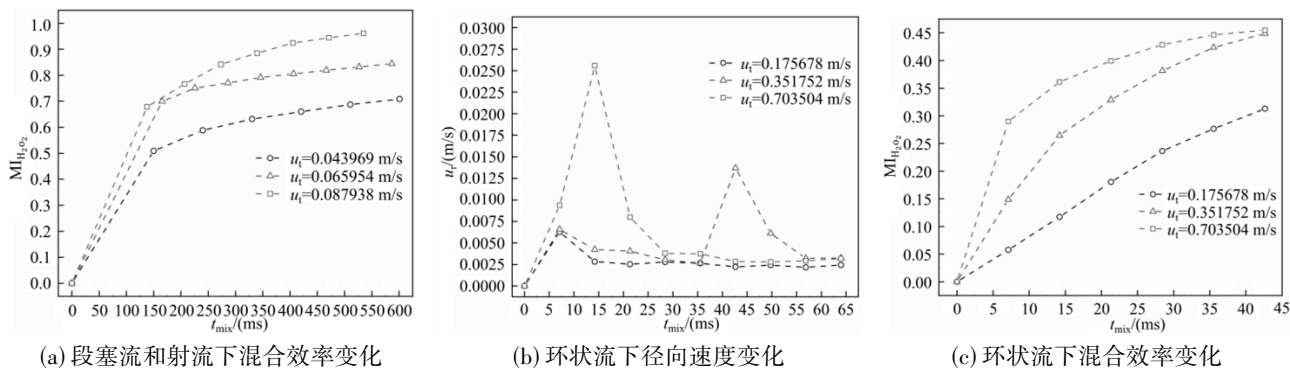
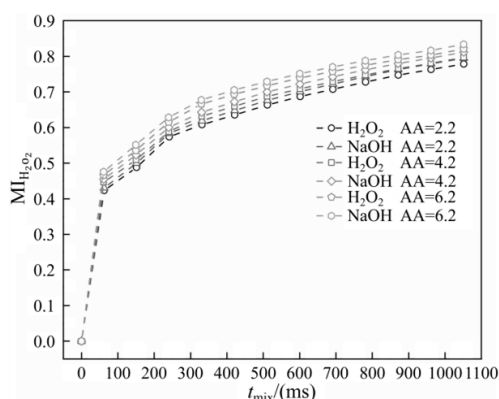


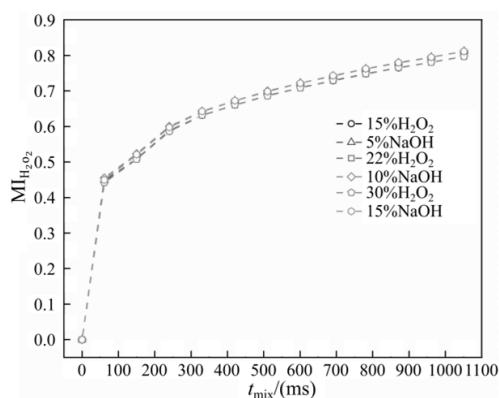
图6 不同流型下总流速变化对水相内物质混合的影响

Fig.6 Effect of total superficial velocity on aqueous-phase mixing under different flow regimes

2.2.3 入口水相比和溶液浓度对水相内物质混合的影响 不同水相比比例(AA)下,混合效率随混合时间的变化情况如图7(a)所示。不同入口水溶液浓度(φ)下,混合效率随混合时间的变化情况如图7(b)所示。分析发现,混合效率随着AA的增大而增大,且受入口水溶液浓度变化的影响很小。原因在于,AA增大使得支管处 H_2O_2 溶液的注入量减少,水平主管处NaOH溶液的注入量增加,这加剧了水相中心流体与两侧流体之间的速度差异,促进了水相流体在径向上的对流流动,从而提高混合效率。而入口水溶液浓度的变化不会明显改变水相内部的流动状态,并且每种水相溶液被另一种水相溶液稀释的倍数一定,故混合效率受入口水溶液浓度改变的影响很小。



(a) 不同水相比(AA)下混合效率变化



(b) 不同入口浓度下混合效率变化

图7 不同操作条件对水相内物质混合的影响

Fig.7 Effect of operating conditions on on aqueous-phase mixing

2.2.4 管径变化对水相内物质混合的影响 不同总流速下,不同管径大小的十字型直管内物质的分布情况如图8所示。分析发现,不同总流速下,混合效率均随着管径的增大而减小。在 $u_t=0.044$ m/s时,

随着管径增加,管内流型由段塞流依次转变为射流和蜿蜒流,混合效率下降速率呈现出先变化较小,再显著增大,后逐渐减弱的非线性变化规律。在较小管径范围内,Re较低,流型保持稳定,管径增加主要改变流动特征尺度,两相界面处速度梯度与剪切强度变化幅度有限,因此混合效率下降较缓。随着管径进一步增大,Re升高并伴随流型由段塞流向射流转变。需要说明的是,该工况下形成的射流与前文恒定小管径下的射流结构存在明显区别,管径放大后,流体特征尺度增加,射流核心区域扩大,界面附近的速度梯度和剪切作用主要集中在局部区域,难以有效影响主体流体区域,因此混合效率下降速率增大。当管径继续增加并进入蜿蜒流阶段后,流型变化趋于缓和,界面扰动及径向混合作用变化减弱,因此混合效率下降趋势逐渐缓和。而在 $u_t=0.352$ m/s时,随着管径的增大,管内流型从环状流转变至平行流。流型转变并未对水相内的流动模式产生较大改变,故混合效率的减小程度随管径的增大呈现出较为均匀的变化规律。

2.3 非均相碱性过氧化氢体系水相混合预测模型的构建

根据前两节对不同流型及传质特性的分析可知,射流具有较高的传质效率,但它是过渡流型,仅在较窄的操作范围内能够维持。在实际生产中,为保证流动和反应状态的稳定,在流速范围较宽的段塞流和环状流下操作较为合适。因此,本节仅对段塞流和环状流的混合结果进行分析拟合,以构建相应流型下的预测模型。

为建立混合效率与混合时间的数学关系,依据式(7)对模拟结果进行处理,其中无量纲混合时间按式(8)计算。对 $-\log(1 - \text{MI})$ 与 t_N 开展拟合,拟合结果表明各工况下 $-\log(1 - \text{MI})$ 与 t_N 均满足式(9)的形式。

$$-\log(1 - \text{MI}) = f(t_N) \quad (7)$$

$$t_N = \sqrt{\frac{1000g}{d}} \cdot t_{\text{mix}} \quad (8)$$

$$-\log(1 - \text{MI}) = at_N^b \quad (9)$$

根据2.2研究分析可知,混合效率(MI)受到总流速(u_t)、相比(AO)、入口水相比(AA)和入口水相溶液浓度(φ)的影响,故依据式(10)和(11)对式(9)中的 a 、 b 参数进行预测,进而对各条件下,混合效率随混合时间的变化情况进行预测。

$$a = k_1 Ca_{\text{mix}}^{m_1} We_{\text{mix}}^{n_1} AO^{q_1} AA^{p_1} \varphi^{r_1} \quad (10)$$

$$b = k_2 Ca_{\text{mix}}^{m_2} We_{\text{mix}}^{n_2} AO^{q_2} AA^{p_2} \varphi^{r_2} \quad (11)$$

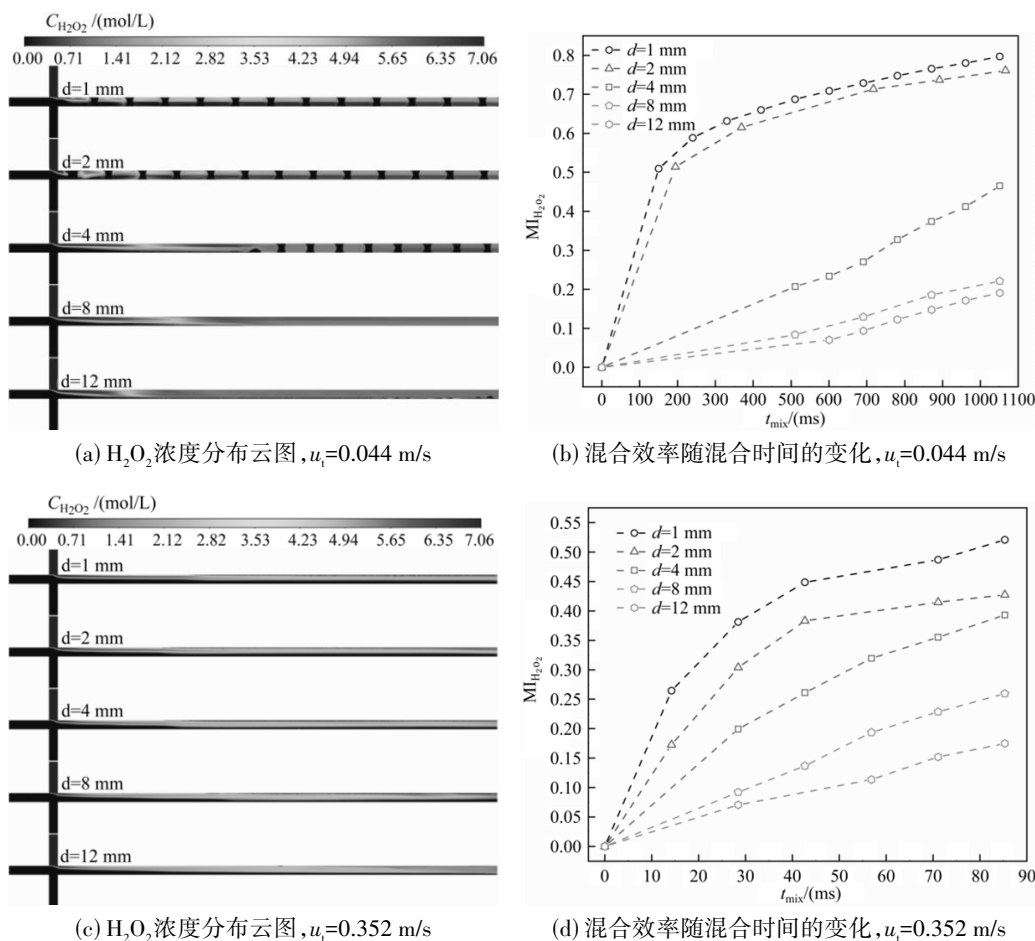


图8 不同总流速下管径变化对水相内物质混合的影响

Fig.8 Effect of pipe diameter variation on mixing of water-phase species under different total flow rates

$k_i, m_i, n_i, q_i, p_i, r_i$ 均为拟合确定的常数。根据拟合得出的 a, b 数值, 以方差最小为约束条件, 使用非线性规划求解来确定不同流型下参数 a, b 的预测式。预测式的操作参数范围为 $\text{AO}=2\sim 5, \text{AA}=2.2\sim 6.2, \varphi=0.15\sim 0.3$ 。段塞流型下 a, b 的预测式如式(12)和(13)所示, 该预测式的适用范围为: $Ca_{\text{mix}}=0.00184\sim 0.00553, We_{\text{mix}}=0.0231\sim 0.208$ 。

$$a = 1.156 Ca_{\text{mix}}^{0.354} We_{\text{mix}}^{-0.0473} \text{AO}^{-0.476} \text{AA}^{0.179} \varphi^{0.0341} \quad \#(12)$$

$$b = 0.944 Ca_{\text{mix}}^{0.189} We_{\text{mix}}^{-0.0517} \text{AO}^{0.0525} \text{AA}^{-0.0294} \varphi^{-0.000358} \quad \#(13)$$

环状流型下 a, b 的预测式如式(14)和(15)所示, 该预测式的适用范围为: $Ca_{\text{mix}}=0.0147\sim 0.0590, We_{\text{mix}}=1.476\sim 447.233$ 。

$$a = 3.847 Ca_{\text{mix}}^{0.660} We_{\text{mix}}^{-0.0673} \text{AO}^{-0.451} \text{AA}^{-0.354} \varphi^{-0.0433} \quad \#(14)$$

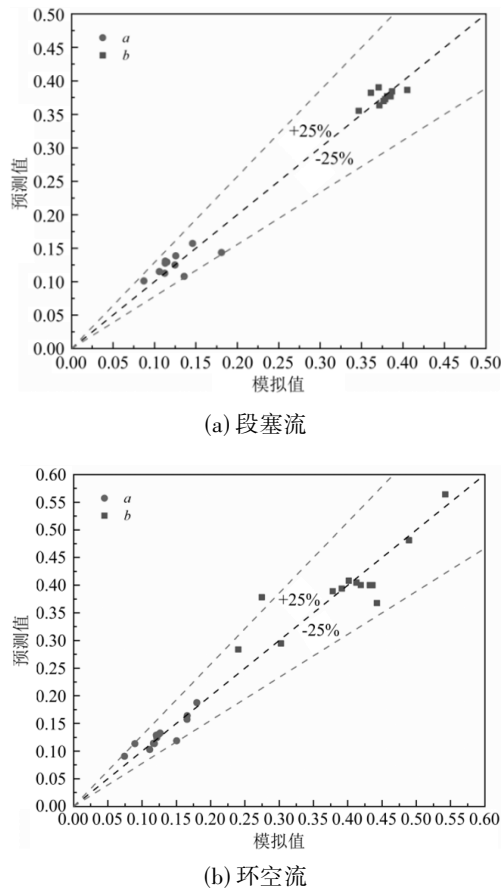
$$b = 0.0488 Ca_{\text{mix}}^{-0.414} We_{\text{mix}}^{-0.0407} \text{AO}^{0.0328} \text{AA}^{0.474} \varphi^{-0.000345} \quad \#(15)$$

从图9可知, 各条件下, 参数 a, b 的预测误差在 $\pm 25\%$ 以内, 预测效果良好。需要指出的是, 该模型建立基于以上所列的操作参数范围, 对于超出该范围的工况, 其预测结果需谨慎使用。此外, 本研究

中两相物性参数保持恒定, 未考虑组分浓度变化引起的密度及黏度变化。实际体系中浓度分布变化会引起物性参数的变化, 进而对流场结构等产生一定影响。然而本文中 NaOH 和 H_2O_2 浓度变化范围较小, 由浓度差异引起的物性变化幅度有限。若考虑浓度相关物性变化, 需要建立组分浓度与物性参数的关联模型, 并与组分输运方程进行耦合求解, 会大幅增加模型复杂度及计算成本。在当前研究中, 采用恒定物性参数能够满足研究需求。对于更高浓度梯度或物性随浓度变化显著的体系, 后续研究可结合浓度相关物性模型, 以提高模型预测精度。

2.4 SK内构件对水相混合的强化作用

根据2.2.4的模拟结果可知, 当 $d \geq 4 \text{ mm}$ 时, 十字型直管中水相内物质的混合效率显著下降。为强化混合效果, 在十字口下游加装SK型内构件(图1(c)), 对流体进行分割和偏转, 多元件连续排列可对流体进行重复分割和剪切, 从而显著增强流体的湍动程度和接触效率^[27]。 $d=12 \text{ mm}$ 直管内不同总流速

图9 不同流型下 a 、 b 参数的预测效果Fig.9 Predictive performance of parameters a and b under different flow regimes

下 H_2O_2 的浓度分布如图10所示,不同管径与总流速下的混合时间汇总于表3(各工况参数设定为 $\text{AA}=4.2$ 、 $\text{AO}=3.0$ 、 $22\%\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $10\%\text{NaOH}$)。由图10可知,在各流速下, H_2O_2 和 NaOH 溶液在流经至多3个SK内构件后,便可实现快速混合,即使在低流速($u_t=0.087938\text{ m/s}$)下,水相内物质仍能保持较好的均匀分布。结合表3的具体数据可以发现,SK型内构件的引入使 H_2O_2 与 NaOH 在更短流动时间内实现均匀混合。此外,随着总流速的增大以及管径的减小,混合时间逐渐缩短。其原因在于:总流速增大增强了流体对流传质作用,而管径减小则流体流动的空间缩小,水相内物质的传质距离缩短,故混合效率得到提升。

SK内构件虽能提高混合效率、缩短混合时间,但其周期性扰动结构会增加流体流动阻力,从而产生额外压力损失并增加泵送能耗。因此,在实际应用中需要综合考虑混合强化效果与压降增加之间的平衡。对于本文研究的碱性过氧化氢连续制备

体系,体系中存在有机相EHC,其黏度较高,SK内构件引入后可能进一步增加两相流动阻力。此外,若操作条件偏离适宜范围,局部 H_2O_2 与 NaOH 浓度不均可能导致 Na_2O_2 固体沉淀形成,从而增加堵塞风险。然而,本文研究条件处于能够避免 Na_2O_2 沉淀生成的操作区间内,且SK内构件能够强化混合,降低局部高浓度区域存在时间,因此有助于降低因局部浓度不均导致的固体析出风险。对于工程放大应用,SK内构件的强化效果依赖于其结构尺度与流动条件匹配,简单放大可能导致流动状态和混合特征发生变化。因此,实际放大过程中需结合压降、能耗及混合性能进行结构优化,可采用多单元组合或模块化放大策略,以尽可能保持强化效果。

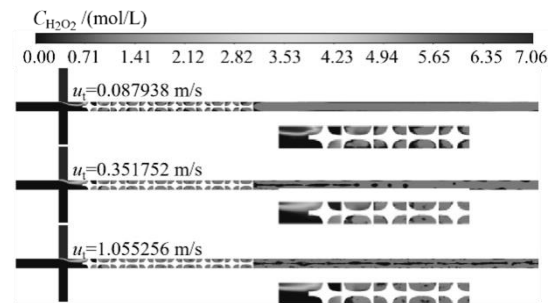
图10 $d=12\text{ mm}$ 直管内不同总流速下 H_2O_2 浓度分布Fig.10 H_2O_2 concentration distribution at different total flow rates in a 12 mm straight tube

表3 不同管径和总流速下物质的混合时间

Table 3 Mixing time of substances under different pipe diameters and total flow velocities

d/mm	$t_{\text{mix}}/\text{ms} (\text{MI}=0.99)$		
	$u_t=0.087938\text{ m/s}$	$u_t=0.351752\text{ m/s}$	$u_t=1.055256\text{ m/s}$
	s	s	s
4	326.455	59.354	25.557
8	488.252	146.841	50.049
12	892.838	232.396	70.665

3 结论

本文基于数值模拟方法,针对碱性过氧化氢连续流制备中液液非均相流动与水相内混合特性进行了系统研究。重点分析了流型、操作条件及结构放大对 H_2O_2 和 NaOH 混合行为的影响,并建立了混合效率预测模型。主要结论如下:

(1)不同流型下混合性能的差异源于内部流场结构的不同:段塞流中形成大尺度对称涡流,组分混合路径较长;射流中形成中尺度非对称涡结构,

可强化径向交换并促进混合;环状流主要依靠界面剪切作用促进混合。三种流型下的混合效率表现为射流最高、环状流次之、段塞流最低。

(2)在十字型直管内,增大总流速 u_t 、提高入口水相比AA、减小管径 d 均可提高混合效率,而相比AO增大则会降低混合效率;入口浓度 φ 对混合效率影响较小。

(3)根据不同操作条件下的模拟结果,建立了预测混合效果和混合时间的经验关联式,预测误差在 $\pm 25\%$ 以内,预测效果良好。

(4)SK型内构件的加入强化了混合过程,在所研究条件下可使水相中 H_2O_2 和NaOH的混合在1 s内完成。

符 号 说 明

- AA——NaOH溶液与 H_2O_2 溶液的流量比
 AO——水相与有机相的流量比
 a ——混合效果预测式中的参数
 b ——混合效率预测式中的参数
 Ca ——毛细数, $Ca_{\text{mix}} = \mu u / \gamma$
 D_i ——物质 i 的质量扩散系数, m^2/s
 d ——管径, mm
 ΔL ——十字口下游管道某一径向截面与十字口之间的距离, m
 t_{mix} ——两相流体在十字口下游管道内的流动时间, ms
 t_N ——两相流体在十字口下游管道内的无量纲流动时间, ms
 u ——流体速度, m/s
 u_t ——两相流体的入口总流速, m/s
 We ——韦伯数, $We_{\text{mix}} = \rho d u^2 / \gamma$
 $Y_{\text{aq},i}$ ——代表组分 i 在水相中的质量分数
 α ——相体积分
 γ ——界面张力系数, N/m
 μ ——两相流体的平均黏度, kg/m^3
 φ ——溶液的质量分数
 ρ ——两相流体的平均密度, kg/m^3

下角标

- aq——水相流体
 i ——水相内化学物质, H_2O_2 或NaOH
 org——有机相流体
 0——表示入口状态或初始状态

参考文献

[1] More A, Elder T, Jiang Z H. A review of lignin hydrogen peroxide oxidation chemistry with emphasis on aromatic aldehydes and

acids[J]. *Holzforschung*, 2021, **75**(9): 806–823.

[2] Brooks R E, Moore S B. Alkaline hydrogen peroxide bleaching of cellulose[J]. *Cellulose*, 2000, **7**(3): 263–286.

[3] Liu X C, Lu J, Ayele B A, et al. Coupling of alkaline precipitation and alkali-activated hydrogen peroxide oxidation for reuse of cotton pulp black liquor[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **288**: 125094.

[4] 李思超, 赵长森, 牛强. 基于微通道反应器耦合反应萃取强化制备过氧化二异丁酰的研究[J]. *中国氯碱*, 2024(12): 58–62.

Li S C, Zhao C S, Niu Q. Preparation of diisobutyl peroxide by reaction extraction coupling enhanced based on microchannel reactors[J]. *China Chlor-Alkali*, 2024(12): 58–62.

[5] Magosso M, van den Berg M, van der Schaaf J. Kinetic study and modeling of the Schotten – Baumann synthesis of peroxyesters using phase-transfer catalysts in a capillary microreactor[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2021, **6**(9): 1574–1590.

[6] Xia S K, Liu B K, Chen Z, et al. Reaction characteristics and process intensification of peroxydicarbonate synthesis in a microreactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, **304**: 120985.

[7] Yang T, Zhang J W, Fang H, et al. Apparent kinetics study and efficient continuous-flow synthesis of tert-butyl hydroperoxide & tert-butyl peroxybenzoate in a microreaction system[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, **302**: 120883.

[8] Illg T, Knorr A, Fritzsche L. Microreactors – A powerful tool to synthesize peroxydicarboxylic esters[J]. *Molecules*, 2015, **21**(1): 5.

[9] Liu Y S, Shang M J, Liu S E, et al. Continuous-flow synthesis of di- (2-ethylhexyl) peroxydicarbonate in a packed-bed microreactor: Process optimization and kinetic modeling[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, **299**: 120499.

[10] Zhu H W, Zhang X Y, Yi H L, et al. Synthesis of peroxydicarbonate and heat transfer study in a micropacked bed [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2026, **65**(13): 6923–6937.

[11] Xia S K, Yang T, Chen Z, et al. Determination and discussion of apparent reaction kinetics of liquid diacyl peroxide synthesis in a microreactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, **290**: 119826.

[12] Xu Y Y, Chen R, Yang M, et al. Heterogeneous peroxidation of benzoyl chloride with H_2O_2 in packed-bed microreactors: Reaction regime and kinetics[J]. *AIChE Journal*, 2026, **72**(4): e70196.

[13] Hart P W, Houtman C, Hirth K. Hydrogen peroxide and caustic soda: Dancing with a dragon while bleaching[J]. *TAPPI Journal*, 2013, **12**(7): 59–65.

[14] Houtman C, Hart P. Predicting the autoaccelerating hydrogen peroxide decomposition rate after mixing with sodium hydroxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, **61**(34): 12473–12481.

[15] Mok J S, Helms W J, Sisco J C, et al. Thermal decomposition of hydrogen peroxide, part I: experimental results[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2005, **21**(5): 942–953.

[16] Liebner C, Fischer J, Heinrich S, et al. Are micro reactors inherently safe An investigation of gas phase explosion propagation limits on ethene mixtures[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012, **90**(2): 77–82.

[17] Benzin C V, Kockmann N, Röder T. Lab-scale microreactor plant

- for the study of methylations with liquid chloromethane[J]. Chemical Engineering & Technology, 2020, **43**(9): 1733–1740.
- [18] Yue J, Chen G W, Yuan Q, et al. Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas – liquid flow through a rectangular microchannel[J]. Chemical Engineering Science, 2007, **62**(7): 2096–2108.
- [19] Ala N, Ebrahimi M, Afshar Taromi F. A comprehensive study on the synthesis of highly pure dicetyl peroxydicarbonate in a microreactor[J]. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 2020, **147**: 107741.
- [20] Xia S K, Yang T, Xu J H, et al. Efficient continuous-flow synthesis of diacyl peroxide in a microreactor and the post-processing of its effluent[J]. Chemical Engineering Science, 2023, **281**: 119140.
- [21] Xia S K, Yu X D, Chen Z, et al. Continuous preparation of alkaline hydrogen peroxide solution by micromixing device: Experiment and theoretical analysis[J]. AIChE Journal, 2025, **71**(4): e18668.
- [22] Leait D G, Wiens B. Interdiffusion of acids and bases, HCl and NaOH in aqueous solution[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1986, **64**(5): 1007–1011.
- [23] Ledo A, Fernandes E, Salvador A, et al. *In vivo* hydrogen peroxide diffusivity in brain tissue supports volume signaling activity[J]. Redox Biology, 2022, **50**: 102250.
- [24] Kim J S, Wu Z, Morrow A R, et al. Self-diffusion and viscosity in electrolyte solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry. B, 2012, **116**(39): 12007–12013.
- [25] Ganguli A A, Pandit A B. Hydrodynamics of liquid-liquid flows in micro channels and its influence on transport properties: a review[J]. Energies, 2021, **14**(19): 6066.
- [26] Kashid M N, Gerlach I, Goetz S, et al. Internal circulation within the liquid slugs of a liquid – liquid slug-flow capillary microreactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, **44**(14): 5003–5010.
- [27] Fourcade E, Wadley R, Hoefsloot H C J, et al. CFD calculation of laminar striation thinning in static mixer reactors[J]. Chemical Engineering Science, 2001, **56**(23): 6729–6741.