

УДК 536.25

ЛАМИНАРНОЕ СМЕШИВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ. ЧАСТЬ 1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Т. С. КРАСНОПОЛЬСКАЯ, В. В. МЕЛЕШКО

Институт гидромеханики НАН Украины, Киев

Получено 11.02.2004 ◊ Пересмотрено 15.07.2004

Работа посвящена методологическим аспектам исследования ламинарного смешивания. Анализ дистрибутивного смешивания основан на сохранении топологических свойств (связность и ориентация) граничного контура пятна при его деформации в известном эйлеровом поле скорости. Основное преимущество такого подхода состоит в обеспечении сохранения площади пятна, ограниченного контуром, даже после довольно сложных деформаций растяжения и изгиба. И тем самым создаются условия применения модифицированных критериев оценки качества смесей. Показано, как, имея решение для поля скоростей и используя слежение за линией контура пятна, а также описанные меры качества смесей, можно проанализировать процесс смешивания. На конкретном примере продемонстрировано, что среднеквадратичная плотность и интенсивность сегрегации позволяют установить, когда процесс смешивания можно считать однородно перемешанным в выбранном масштабе.

Робота присвячена методологічним аспектам дослідження ламинарного змішування. Аналіз дистрибутивного змішування заснований на збереженні топологічних властивостей (зв'язність та орієнтація) граничного контуру плями при її деформуванні у відомому ейлеровому полі швидкості. Основна перевага такого підходу полягає у збереженні площі плями навіть після складних деформувань контуру. Ця властивість забезпечує застосування модифікованих критеріїв оцінки змішування. Показано, як, маючи поле швидкостей та використовуючи слідування за лінією контура плями, а також критерії оцінки змішування, можна проаналізувати процес змішування. На конкретному прикладі продемонстровано, що середньоквадратична щільність та інтенсивність сегрегації дозволяють встановити момент, коли змішування можна розглядати як однорідне у вибраному масштабі.

The objective of this paper is methodology aspects of investigation of laminar stirring. Analysis of distributive mixing is based upon a conservation of topological properties (connectedness and orientation) of the interface line between components deformed by an Eulerian velocity field. The principal advantage of this approach is that area preservation of the blob enclosed by the contour line is guaranteed even after complicated stretching and folding. Knowing the position of the contour line gives the possibility to apply modified criteria to quantify mixing. Using concrete example it was demonstrated that averaged square density and intensity of segregation show when the process of mixing can be considered as uniform stirred in the chosen scale.

ВВЕДЕНИЕ

Смешивание вязких жидкостей широко используется в различных технологических процессах в химической, нефтехимической, пищевой промышленности, при переработке полимеров и в современных био- и нанотехнологиях. Начиная с публикаций Максвелла [1] и Рейнольдса [2], к этой области гидромеханики проявляется постоянный и устойчивый интерес [3–6]. Процесс медленного вязкого смешивания очень часто встречается в промышленности и в повседневной жизни, из-за чего создается иллюзия полного его понимания. Это отмечено еще Рейнольдсом [2], который подчеркнул важность таких составляющих процесса вязкого смешивания, как растяжение и складкообразование частей подкрашенной жидкости (в дальнейшем, для сокращения, называемой “пятном”), и, указав на кажущуюся простоту понимания самого процесса, заметил, что “общая идея смешивания настолько знакома нам, что широкое теоретическое обобщение, к которому эта идея дает ключ, остается не созданным”. Хорошее смешивание означает, что пятно, помещенное в на-

чале процесса в определенном месте объема миксера, в конце процесса должно быть распределено по всему объему так, чтобы в любом выбранном элементе всей области отношение объемов компонентов (бесцветной и окрашенной жидкостей) было таким же самым, каким оно было изначально в полной объеме.

Одной из первых работ, посвященных построению научного фундамента процесса смешивания двух жидкостей, разных по свойствам (например, по плотности, солености, вязкости или цвету), была статья Эккарта [7]. На примере перемешивания кофе и сливок он предложил выделить три четкие стадии процесса:

1. *Начальную*, при которой четко различимы по цвету объемы кофе и сливок. При этом имеется резкий градиент “цветности” на границе между этими двумя жидкостями, в то время как внутри каждой из них такой градиент практически отсутствует. Если избегать относительного движения двух жидкостей, то это состояние может длиться весьма долго.

2. *Промежуточную*, которая возникает при наличии движения (адвекции) жидкостей. Объемы

кофе и сливок изменяют форму, они растягиваются и изгибаются. При этом происходит резкое увеличение граничной поверхности с большим градиентом “цветности”.

3. *Заключительную*, при которой градиенты быстро и спонтанно исчезают и жидкость принимает однородный “кофейный” цвет.

Сравнительно большая длительность первой стадии связана с медленностью процесса диффузии или теплопроводности (горячий кофе и холодные сливки). В третьей стадии исчезновение градиентов обусловлено преимущественно молекулярной диффузией, подготовленной на второй стадии. Экарт предложил классифицировать физический процесс перемешивания по признаку учета влияния диффузии. Для процессов, когда диффузией можно пренебречь (например, для непродолжительных процессов по сравнению с типичным временем диффузии для заданных жидкостей), он предложил термин “механическое смешивание или взбалтывание” (*stirring*), в отличие от “молекулярного перемешивания” (*mixing*), когда процесс диффузии учитывается. Все наше дальнейшее изложение будет относиться именно к анализу второй стадии процесса.

Независимо от Экарта, Спенсер и Вайли [8] развили наблюдение Рейнольдса [2] о медленном смешивании вязких жидкостей и предложили различать два процесса в так называемом дистрибутивном механическом смешивании (т. е. без учета диффузии и химических реакций) нерастворимых друг в друге жидкостей. Первый процесс заключается в увеличении граничной поверхности между цветным пятном и окружающей жидкостью при деформировании пятна. Второй процесс заключается в распределении (распространении) этой границы при ее изгибании повсюду во всем миксере. При этом, в силу сохранения объема пятна, увеличение граничной поверхности раздела ведет к уменьшению толщины растянутых элементов объема пятна во всей области. Процесс смешивания обычно продолжается, пока толщина в среднем не становится достаточно малой относительно масштаба, в котором смесь должна быть оценена [9]. Так, если в качестве меры однородности по цвету служит зрительное впечатление, то толщина цветных полосок не должна превышать разрешающей способности глаза: 0.025 мм. Яркая демонстрация последовательных этапов деформации первоначально квадратной подкрашенной пленки из бутанола на поверхности воды в прямоугольном сосуде при двумерном движении приведена в классической статье Веландера [10].

К настоящему времени накоплены обширные

экспериментальные и натурные данные о закономерностях процессов медленного ламинарного смешивания вязких жидкостей. Среди огромного множества публикаций можно указать ряд учебников и монографий [11–16], тематических сборников [17–21] и отдельных обзорных статей [22–26], где даются практические рекомендации по проектированию конкретных миксеров и вырабатываются критерии оценки качества ламинарного дистрибутивного смешивания. Медленность движения жидкости и большие затраты энергии на их производство являются определяющими факторами при конструкции и выборе параметров миксеров.

Несмотря на большое количество работ, проблема оптимизации смешивания (то есть вопрос, где следует изначально расположить пятно, чтобы получить наиболее однородную смесь во всем объеме при заданных затратах энергии) по-прежнему остается больше эмпирическим искусством, чем законченной научной теорией. Полученные смеси могут быть “хорошими” или “плохими”, но описание этих, зачастую субъективных, характеристик требует введения количественных критериев для степени смешения. В основополагающей статье Данквертс [27] ввел понятие “качества перемешивания” (*goodness of mixing*) при учете текущих химических реакций и процесса диффузии и определил два критерия: “масштаба сегрегации” (*scale of segregation*) и “интенсивности сегрегации” (*intensity of segregation*), которые важны и для оценки качества смешивания. Масштаб сегрегации характеризует размер несмешанных частей компонент смеси, в то время как ее интенсивность характеризует разность между характеристиками индивидуальных составляющих смеси и желаемой средней характеристикой смеси.

Изучение дистрибутивного механического смешивания основано на описании траекторий индивидуальных частиц окрашенной области. Использование слова “частица” в этом контексте удобно, но требует некоторого объяснения, так как исследуется движение математической точки \mathbf{X} , которая движется со скоростью, равной скорости жидкости $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ в точке \mathbf{x} в данный момент времени t . Таким образом, предполагается, что окрашенная частица является безынерционной и не подвержена диффузии. Хотя идея такого подхода, связанная с различием в эйлеровом и лагранжевом описаниях потока жидкости, была предложена еще Максвеллом [28] и развита позднее в работах [29, 30], до недавнего времени сравнительно немного было сделано, чтобы применить эти концепции в анализе смешивания жидкостей. Именно

использование этих концепций привело к открытию качественно новых эффектов в динамике жидкости, когда сравнительно простое поле скоростей способно привести к сложному поведению индивидуальных частиц. Такое явление впервые детально изучено Арефом [31] и названо им хаотической адвекцией (см. также обзорные статьи [32, 33], в которых приведен обширный список последующих публикаций в этом направлении). Суть явления заключается в том, что движение индивидуальных частиц во многих случаях может быть неустойчивым. Это означает что две частицы, первоначально чрезвычайно близкие друг к другу, с течением времени могут оказаться сильно удаленными, что приводит к невозможности надежного предсказания положения частицы после определенного временного интервала, если задание ее начального положения возможно только приближенно. Чтобы выделить данное свойство, Лайтхилл [34] ввел понятие “горизонт предсказуемости” для характеристики особенности поведения нелинейных динамических систем. Стоит заметить, что для общего случая динамической системы уже Максвелл [35] в 1873 году указал на возможность существования неустойчивости в поведении траекторий. Обсуждение важности понятий неустойчивости и непредсказуемости и их связь для общего случая систем с перемешиванием было проведено в фундаментальных работах Н. С. Крылова [36, 37].

В то же время, в математике и физике, начиная с работ Максвелла, Больцмана, Пуанкаре, Гиббса, выполненных во второй половине XIX – начале XX века, большое внимание уделялось так называемым эргодическим системам, формулировке и доказательству эргодической гипотезы (см. [38, 39], где приведен обширный список литературы). Существует данное Пуанкаре [40] формально математическое определение смешивания, которое также восходит к фундаментальному трактату Гиббса [41] и развито в середине 30-х годов прошлого столетия в работах Биркгофа, фон Неймана и Хопфа (см., например, [42–46]). Это определение формулируется [47] следующим образом: процесс, описываемый динамической системой дифференциальных уравнений или дискретных отображений, является *перемешивающим*, если для любых заданных непересекающихся в начальный момент областей A и B с мерами $\mu(A)$ и $\mu(B)$ соответственно, в объеме V меры $\mu(V)$ мера $\mu(A \cap B)$, т. е. отображения области A на область B , с течением времени стремится к величине $\mu(A)\mu(B)/\mu(V)$. (Приведенный в [47] пример смеси, известной как “Cuba libre”, состоящей из 20 % рома и 80 % “Кока-колы”, с тех пор цитировался неоднократно.

но.) Заметим, что это достаточно сильное требование к динамике системы: для того, чтобы динамическая система обладала свойством перемешивания, необходимо, но не достаточно, чтобы она обладала возвращаемостью траекторий и эргодичностью. Это означает, что осреднение по пространству стремиться со временем к среднему по времени. В то же время, системы с перемешиванием не обязательно являются хаотическими К-системами [48].

В данной статье предлагается методология исследования процесса дистрибутивного ламинарного механического смешивания двух одинаковых по плотности и вязкости жидкостей, отличающихся только цветом. Полученные знания могут служить первым шагом в исследовании смешивания в различных технологических процессах. Данная методология “кинематического смешивания” основывается на знании эйлерового поля скорости течения в области и включает в себя разработку общих критериев оценки качества смешивания (раздел 2), создания численного алгоритма для определения положения контура границы смешиваемых жидкостей в заданные моменты времени (раздел 3) и рассмотрение классического примера смешивания (раздел 4).

1. ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СМЕШИВАНИЯ

Исследование ламинарного механического смешивания проводится путем анализа деформирования течением закрашенной области пятна и основано на знании о положении границы пятна по всей полости. Для получения такой информации приходится следить за изменением во времени позиций нескольких тысяч точек границы. Цель анализа процесса смешивания заключается в ответе на простой вопрос: когда следует остановить процесс смешивания (весьма энергоемкий для реальных миксеров) и считать, что полученная смесь является достаточно хорошо перемешанной. Таким образом, из огромного массива значений координат точек необходимо получить функцию (критерий), значение которой характеризовало бы весь процесс в “среднем” по всей полости, т. е. статистически.

Данный раздел посвящен теории оценки качества дистрибутивного смешивания, основанной на таких понятиях, как “грубая” и “тонкая” плотность, энтропия, общепринятых в статистической физике, а также масштаб и интенсивность сегрегации, введенных специально в теории перемешивания.

Для наглядности изложения методологии оцен-

ки качества смеси рассмотрим двумерную задачу о дистрибутивном ламинарном смешивании. Покрыем мысленно полость, в которой организован процесс смешивания, сеткой, состоящей из квадратных ячеек со стороной δ и площадью $S_\delta = \delta^2$ каждая. Пусть N_δ будет целое число ячеек полностью покрывающих полость. Тогда площадь полости может быть представлена как $S = N_\delta S_\delta$. На рис. 1 показано покрытие области в виде квадрата (со стороной в 32 выбранных единиц длины и площадью $S = 32 \times 32 = 1024$), содержащей черное пятно в виде квадрата (со стороной 16 единиц и площадью $S_b = 256$) в центре, двумя видами ячеек: со сторонами $\delta = 4$ и $\delta = 1$. В первом случае $S_\delta = 16$, $N_\delta = 64$, а во втором – $S_\delta = 1$, $N_\delta = 32 \times 32 = 1024$.

Рассматривается процесс дистрибутивного смешивания при отсутствии диффузии, когда площадь окрашенной жидкости S_b должна сохраняться, несмотря на существенное деформирование формы пятна в поле течения. Сохранение закрашенной материальной площади, ограниченной линией контура, позволяет ввести функцию распределения вероятности наличия окрашенного материала внутри ячейки с номером n как величину, пропорциональную площади $S_b^{(n)}$, занятой окрашенной жидкостью в этой ячейке. Отношение $D_n = S_b^{(n)} / S_\delta$ может быть названо плотностью вероятности (то есть плотностью распределения). Она впервые использована Гиббсом [41] и названа Эренфестами [52,53] “грубой” плотностью. На рис. 1 $D_n = 1$ для всех ячеек в центре полости и $D_n = 0$ для всех ячеек вне центра для обоих видов ячеек.

Ясно, что в процессе смешивания величина D_n изменяется, принимая значения в интервале $0 \leq D_n \leq 1$. Если осредним величину D_n по площади полости, т. е. вычислим сумму $(1/N_\delta) \sum_{n=1}^{N_\delta} D_n = (1/N_\delta S_\delta) \sum_{n=1}^{N_\delta} S_b^{(n)}$, то получим постоянную величину, а именно, отношение площади окрашенной жидкости S_b ко всей площади полости S . Эта величина не изменяется в ходе перемешивания и является средней плотностью окрашенной жидкости в рассматриваемой полости $\langle D \rangle$:

$$\langle D \rangle = \frac{1}{N_\delta} \sum_{n=1}^{N_\delta} D_n = \frac{S_b}{S}. \quad (1)$$

(Здесь и далее угловые скобки обозначают усреднение по всей площади полости).

Однако, если рассматриваем квадратичную плотность, определенную как $D_n^2 = (S_b^{(n)} / S_\delta)^2$, и осредняем эту величину по всей площади полости,

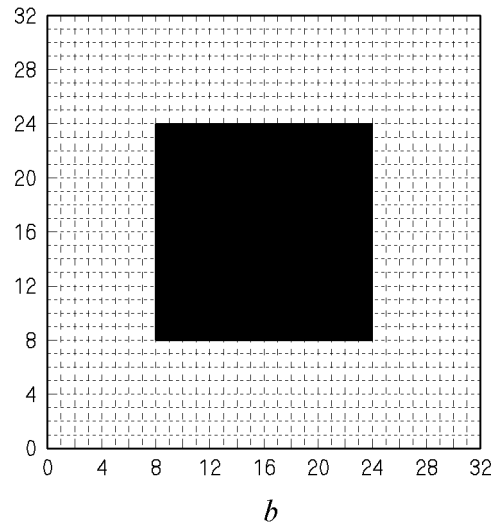
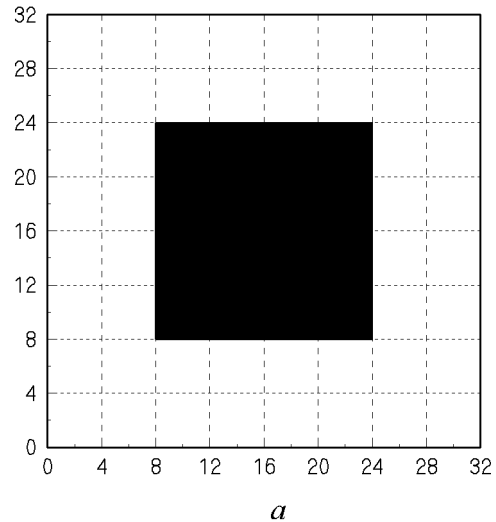


Рис. 1. Квадратная полость с пятном в центре:
 а – покрытие ячейками с $\delta = 4$,
 б – покрытие ячейками с $\delta = 1$

то получаем неравенство

$$\langle D^2 \rangle = \frac{1}{N_\delta} \sum_{n=1}^{N_\delta} D_n^2 = \frac{1}{S} \sum_{n=1}^{N_\delta} D_n S_b^{(n)} < \frac{S_b}{S}, \quad (2)$$

которое обусловлено тем, что $D_n \leq 1$ и не может быть равно 1 во всей полости (в противном случае окрашенная жидкость займет целиком всю полость).

Рассмотрим поведение $\langle D^2 \rangle$ на конкретном примере. Пусть процесс дистрибутивного смешива-

ния черного пятна, показаного на рис. 1, происходит таким образом, что в какой-то момент времени картина смешивания имеет вид, представленный на рис. 2. В случае $\delta = 4$, (рис. 2,а) каждая из ячеек, содержащих черную краску, заполнена либо наполовину, т. е. $D_n = 1/2$, либо на три четверти, т. е. $D_n = 3/4$. Тогда согласно формулам (1)-(2) и из рис. 2,а следует, что

$$\begin{aligned} \langle D \rangle &= 1/64[26/2 + 12/4] = 1/4; \\ \langle D^2 \rangle &= 1/64[26(1/2)^2 + 4(3/4)^2] = \\ &= 35/256 = 0.14 \end{aligned} \quad (3)$$

На рис. 2,б при $\delta = 1$ все черные ячейки заполнены полностью, т. е. в них $D_n^* = 1$, и легко подсчитать, что $\langle D^* \rangle = 256/1024 = 1/4$, $\langle D^{*2} \rangle = 256/1024 = 1/4$. Пусть в течение процесса смешивания черные области истончаются больше, и картина перемешивания имеет вид, представленный на рис. 3. В случае $\delta = 4$ из рис. 3,а видно

$$\begin{aligned} \langle D \rangle &= 1/64[46/4 + 70/16 + 1/8] = 1/4; \\ \langle D^2 \rangle &= 1/64[46(1/4)^2 + 10(7/16)^2 + (1/8)^2] = \\ &= 615/8192 = 0.09 \end{aligned} \quad (4)$$

В случае $\delta = 1$ картина смеси представлена на рис. 3,б, где по-прежнему заполнение ячеек полное, $\langle D^* \rangle = 256/1024 = 1/4$ и $\langle D^{*2} \rangle = 256/1024 = 1/4$. Таким образом, в ячейках с масштабом $\delta = 4$ $\langle D^2 \rangle$ уменьшается с истончением черной области, а с масштабом $\delta = 1$ – занимая в каждый момент ячейку полностью уменьшение отсутствует (при этом, в данном масштабе число заполненных ячеек является постоянным и равно 256). Поэтому такая величина как статистическая (или, другими словами, осредненная) квадратичная плотность $\langle D^2 \rangle$ будет уменьшаться во времени, если окрашенный материал будет распространяться по увеличивающемуся числу ячеек. Чем в большем числе ячеек будет присутствовать окрашенная жидкость, тем меньше “грубая” плотность почти в каждой ячейке (так как закрашивание какой-то части новой ячейки k , $S_b^{(k)}$, означает, в силу сохранения общей площади, уменьшение закрашенной площади $S_b^{(m)}$ хотя бы в одной ячейке m). D_n – “грубая” плотность окрашенной жидкости, которая отличается от “тонкой” плотности f_d в бесконечно малом элементе площади dS_f , сторона которого всегда меньше ширины любого элемента окрашенной области, т. е. практически стремится к точке. Другими словами, dS_f всегда настолько мал, что целиком расположен внутри окрашенной или неокрашенной жидкости. Тогда f_d равна единице,

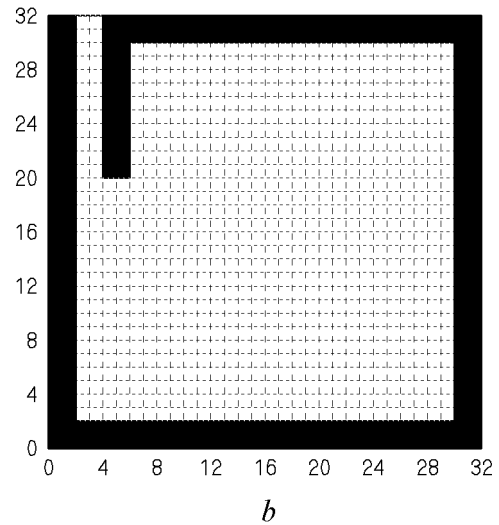
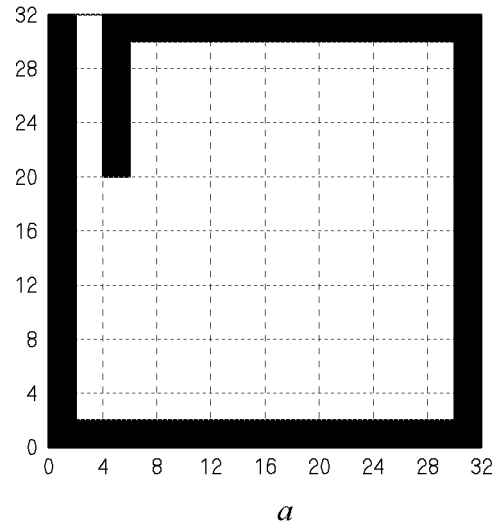


Рис. 2. Промежуточная картина смеси:
а – покрытие ячейками с $\delta = 4$,
б – покрытие ячейками с $\delta = 1$

если соответствующий элемент dS_f находится в окрашенной области, и f_d равна нулю – если вне области. Поведение f_d аналогично динамике D_n^* на рис. 1, б, 2, б, 3, б (т. е. либо 0, либо 1). Имеется также различие и в самой процедуре получения статистических (осредненных) величин. Получение статистических величин с использованием “грубой” плотности D_n означает суммирование по всей полости (так называемый “подсчет

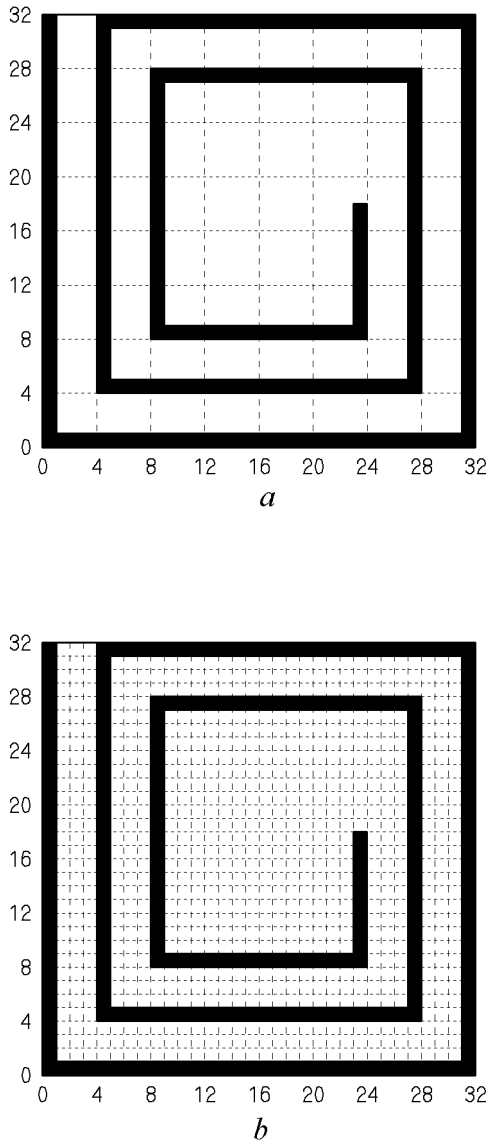


Рис. 3. Картина смеси:
 а – покрытие ячейками с $\delta = 4$,
 б – покрытие ячейками с $\delta = 1$

по ячейкам”) и деление суммы на число ячеек N_δ . Для определения осредненных в ”тонкой” плотности величин необходимо применить процедуру интегрирования по dS_f , когда $\lim dS_f \rightarrow 0$.

Как показал Гиббс [41] для специального вида смешивания двух жидкостей (который был организован таким образом, что линейно во времени приближался к идеально перемешанному состоянию и описывался регулярной нехаотической динамической системой с перемешиванием (см. раздел 4)), финальное состояние (состояние статистическо-

го равновесия) перемешивания характеризуется статистическим минимумом квадратичной плотности $\langle D^2 \rangle$, и этот минимум равен $\langle D \rangle^2$. Таким образом, направляя процесс перемешивания к однородной смеси, среднеквадратичная плотность $\langle D^2 \rangle$ приближается к своему минимуму $\langle D \rangle^2$ или, другими словами,

$$\langle (D - \langle D \rangle)^2 \rangle \equiv \langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2 \rightarrow 0. \quad (5)$$

Скорость уменьшения этой величины, которую можно выбрать за критерий оценки перемешивания, зависит не только от времени, но и от размеров ячеек, по которым ведется процедура осреднения. (Зависимость от размеров была продемонстрирована выше на примере, когда $\langle D^* \rangle$ не изменялась при рассмотрении процесса в масштабе $\delta = 1$).

Также можно использовать в качестве критерия оценки смеси аналог энтропии, рассматривая в каждой ячейке величину $-D_n \log D_n$ вместо D_n^2 как статистическую меру. Если окрашенный материал занимает ячейку полностью или отсутствует, то $-D_n \log D_n = 0$. Значение энтропии изменяется только в тех ячейках, где $0 < D_n < 1$. Кроме того, для $0 < D_n < 1$ величина $-\log D_n$ всегда положительна, поэтому чем больше ячеек окрашенный материал охватывает, не полностью покрывая, тем больше сумма $-\sum_{n=1}^{N_s} D_n \log D_n$. Таким образом, для хорошего процесса смешивания энтропия смеси

$$e = -\langle D \log D \rangle \quad (6)$$

должна расти к своему максимуму

$$e_0 = -\langle D \rangle \log \langle D \rangle, \quad (7)$$

что можно считать критерием идеальности смеси. Критерий энтропии зависим от критерия, построенного на квадратичной плотности, оба они используют меры статистики первого порядка (один элемент площади в каждый момент времени).

Данквертс [27] построил еще две функции, которые являются полезными в оценке качества смешивания: масштаб сегрегации L_C и интенсивность сегрегации I_C . Масштаб сегрегации определяет средний размер сплошных пятен в смеси, в то время как интенсивность сегрегации показывает, насколько значительно в среднем различие в композиции по всей области смешивания. Для интенсивности сегрегации процесса перемешивания с химическими реакциями и диффузией он ввел формулу

$$I_C = \frac{1}{\langle C \rangle (1 - \langle C \rangle) S} \int_S (C - \langle C \rangle)^2 dS =$$

$$= \frac{\langle (C - \langle C \rangle)^2 \rangle}{\langle C \rangle (1 - \langle C \rangle)}, \quad (8)$$

где C – локальная концентрация, которая по определению Гиббса и Веландера равняется “тонкой” плотности f_d . Легко проверить что для дистрибутивного смешивания всегда (независимо от качества смеси) “тонкая” плотность удовлетворяет соотношению $\langle (f_d - \langle f_d \rangle)^2 \rangle = \langle f_d \rangle - \langle f_d \rangle^2$, поэтому I_C тождественно равняется единице. Следовательно, для смешивания без диффузии и химических реакций (для учета которых и была введена интенсивность) интенсивность сегрегации I_C не уменьшается, а равняется постоянной начальной величине и мерой качества быть не может.

Поэтому нами впервые предложена модификация формулы интенсивности сегрегации [49], применимая к оценке свойств дистрибутивного механического смешивания без диффузии. Для этого соотношение с квадратичной плотностью (5), которое является чувствительным к качеству механического перемешивания, приводим к безразмерному виду, поделив его на $\langle D \rangle (1 - \langle D \rangle)$. Тогда модифицированная интенсивность сегрегации будет

$$I = \frac{\langle (D - \langle D \rangle)^2 \rangle}{\langle D \rangle (1 - \langle D \rangle)}. \quad (9)$$

Для хорошего смешивания величина $\langle (D - \langle D \rangle)^2 \rangle$ стремится к нулю. Это означает, что I также имеет тенденцию уменьшения к нулю.

Наше определение I отличается от подобной меры смешивания I_O , введенной Оттино [15]:

$$I_O^2 = \langle (D - \langle D \rangle)^2 \rangle / \langle D \rangle^2. \quad (10)$$

Отметим также, что при традиционном подходе к изучению перемешивания с применением анализа движения N равномерно распределенных несвязанных точек для использования “грубой” плотности в выражении (9) необходимо сделать дополнительное предположение, приписывающее каждой точке неизменяемую при смешивании площадь окрашенной жидкости S_i/N .

Масштаб сегрегации L_C определен Данквертсом [27] с помощью корреляционной функции

$$K_C(\boldsymbol{\eta}) = \langle (C_1 - \langle C \rangle)(C_2 - \langle C \rangle) \rangle, \quad (11)$$

которая показывает, как флуктуации концентрации $C - \langle C \rangle$ в точках 1 и 2, разделенных вектором $\boldsymbol{\eta} = \eta \mathbf{e}_\eta$, отличаются друг от друга. Нормированная корреляционная функция

$$\rho_c(\boldsymbol{\eta}) = \frac{\langle (C_1 - \langle C \rangle)(C_2 - \langle C \rangle) \rangle}{\langle (C - \langle C \rangle)^2 \rangle} \quad (12)$$

называется корреляционным коэффициентом. Очевидно, что $\rho(\mathbf{0}) = 1$. Когда η превышает некоторое значение, соответствие между концентрациями в точках может стать случайной величиной, и тогда $K_C(\boldsymbol{\eta})$ стремится к нулю. Если смесь состоит из пятен, то величина η , при которой $K_C(\boldsymbol{\eta})$ равно нулю (скажем, $\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\xi}$), соответствует среднему размеру пятен в направлении \mathbf{e}_η . Более точно средний радиус пятен в направлении \mathbf{e}_η определяется как

$$L_C(\mathbf{e}_\eta) = \int_0^\xi \rho_c(\boldsymbol{\eta}) d\eta. \quad (13)$$

Структуры смесей, которые будем обсуждать далее, не состоят из случайно распределенных пятен, а имеют непрерывную слоистую конфигурацию. Однако использование “грубой” плотности (что необходимо для применения критериев качества) в представлении смесей создает такую ячеистую структуру, которая может напоминать разбросанные пятна краски разной плотности. Пусть ячейки, для которых плотность D_n больше, чем $\langle D \rangle$, закрашены черной краской; ячейки, где D_n равняется $\langle D \rangle$ – серой; а ячейки, где $0 \leq D_n < \langle D \rangle$ – белой. Тогда такое представление можно рассматривать как пятнистое с белыми, черными и серыми квадратными пятнами. Кроме того, в “губо-плотностном” представлении функция корреляции, определенная как

$$K(\boldsymbol{\eta}) = \langle (D^{(1)} - \langle D \rangle)(D^{(2)} - \langle D \rangle) \rangle \quad (14)$$

(где $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$ соответствуют “грубой” плотности в ячейках 1 и 2, отделенных друг от друга вектором $\boldsymbol{\eta}$), дает важную информацию относительно структуры смеси и позволяет подробно исследовать регулярность в интервале $(0, \xi)$, когда $(K > 0)$. Такая регулярность означает, что, в среднем, в двух ячейках на расстоянии $\eta < \xi$ величины $D_n - \langle D \rangle$ имеют тот же самый знак (то есть тот же самый цвет) и поэтому $K > 0$. При $\eta = \xi$ вариации этих величин станут некоррелированными и поэтому $K = 0$. Таким образом, расстояние $\eta = \xi$ в направлении \mathbf{e}_η связано с усредненным размером одноцветного пятна в этом направлении, и величина

$$L(\mathbf{e}_\eta) = \int_0^\xi \frac{\langle (D^{(1)} - \langle D \rangle)(D^{(2)} - \langle D \rangle) \rangle}{\langle (D - \langle D \rangle)^2 \rangle} d\eta \quad (15)$$

дает средний радиус пятна. Дополнительно к интенсивности сегрегации I , масштаб сегрегации L

может использоваться как мера размеров пятен грубоплотного описания смесей. Динамика таких масштабов должна отразить изменения размеров перемешанных регионов, где D_n всегда больше, чем $\langle D \rangle$.

Таким образом, показано, что, используя описанные меры качества смесей, можно проанализировать процесс смешивания в деталях. Это будет продемонстрировано в последнем разделе статьи на конкретном примере.

2. СЛЕЖЕНИЕ ЗА ИЗМЕНЕНИЕМ КОНТУРА

Любой алгоритм слежения за изменением линии контура L сводится к определению положений точек, упорядоченно распределенных на начальной контуре, и последующим их соединением гладкими кривыми (обычно прямыми отрезками). Будучи очевидным и легким на начальной стадии, такой алгоритм становится затруднительным на последующих стадиях, сталкиваясь с общей проблемой: как соединять эти точки, чтобы получить границу пятна без пересечений в любой момент времени. Вследствие неоднородного растяжения и складкообразования линии контура в разных областях внутри полости, где происходит перемешивание, две соседних в начальный момент точки могут оказаться довольно далеко от друг друга в некоторый момент времени в будущем. Очевидный способ преодоления этой проблемы – увеличение числа точек. Чтобы избежать ненужных вычислительных затрат, такое увеличение не должно проводиться равномерно по всему контуру, а только в тех частях начальной линии, где со временем происходит значительное растяжение или складкообразование. Именно такой принцип используется в разработанном нами алгоритме, сущность которого заключается в следующем:

1. В начальный момент времени $t_0 = 0$ выбираем небольшое число точек N_0 (обычно, $N_0 = 25$) однородно распределенных по начальной линии контура (обычно, по окружности радиуса r_0), решаем систему уравнений адвекции для каждой точки и определяем их позиции в момент $t_1 = \Delta t$ (обычно $\Delta t = 0.1T$).

2. Вычисляем расстояния Δl_n между точками с индексами n и $n + 1$ для $n = 1, \dots, N_0$. Если некоторое расстояние Δl_k становится большим, чем некоторое принятое l_{dis} (обычно $l_{dis} = 0.02r_0$), то вставляем дополнительную точку на начальном контуре в середине между точками k и $k + 1$, решаем систему уравнений адвекции для этой точки и

нумеруем заново соответственно начальное и заключительное множество точек. После завершения этой операции имеем $N_d \geq N_0$ точек с расстоянием между каждыми из двух соседних меньше, чем l_{dis} . Соединяем эти точки прямыми линиями, формируя N_d -угольник.

3. Определяем углы при каждой вершине полигона, т. е. для любых трех точек $m - 1, m, m + 1$ вычисляем угол γ_m в вершине m соответствующего треугольника (в вычислительном отношении, предпочтительно определять только косинус этого угла по известным расстояниям между этими точками). Если угол γ_m окажется меньше, чем некоторая заданная величина γ (обычно $\gamma = 120^\circ$), то также вставляются дополнительные точки на начальной линии контура посередине между точками $m - 1, m$ и $m, m + 1$ и все начальные и конечные точки нумеруются заново.

4. Для экономии времени счета производится также удаление одной из двух очень близких соседних точек таким образом, чтобы, наконец, расстояния между всеми новыми точками превышало величину l_{min} (например, $l_{min} = 0.005r_0$) и углы в многоугольнике были больше, чем γ .

Таким образом, начиная в $t_0 = 0$ с N_0 однородно распределенных по границе закрашенного пятна точек, в момент $t_1 = \Delta t$ имеем N_1 точек ($N_1 \geq N_0$), которые соединяем прямыми линиями, чтобы сформировать N_1 -угольник. Этот многоугольник представляет сформированную течением границу и имеет такие свойства, что расстояние l между любым двумя соседними точками заключено в интервале $l_{min} < l < l_{dis}$, и что угол при любой вершине не меньше, чем γ . Важно, что этот многоугольник образован из N_1 точек, *неоднородно* распределенных на начальной окружности. Следующий шаг состоит в переходе к моменту времени $t_2 = 2\Delta t$, для чего двигаем N_1 -угольник и применяем снова тот же самый алгоритм.

Главное преимущество предложенного алгоритма заключается в том, что стартовые положения всех окончательных позиций точек находятся на первоначальном контуре. Это свойство обычно теряется, когда используются сплайн-методы, “приглаживающие” линию и перераспределяющие точки.

Численное интегрирование системы уравнений адвекции на интервале времени Δt выполнялось с помощью двух схем. Первая схема — стандартный метод Рунге-Кутты четвертого порядка для интегрирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений [50] (гл.16) с постоянным шагом $0.005T$. Вторая схема — это метод Рунге-Кутты

Фелберга с адаптивным шагом [51]. Для всех исследованных протоколов перемешивания обе схемы интегрирования дают практически одинаковые результаты. Важно заметить, что интегрирование обратно во времени обеспечивает возвращение всех точек в их начальные позиции на начальной круглой границе пятна.

Дополнительная и важная проверка предложенного алгоритма заключается в выполнении точности условия сохранения площади области. Площадь области S , заключенной внутри деформированного контура L , аппроксимированного N -угольником, может быть вычислена по теореме Стокса:

$$S = \int_S \int dx dy = \frac{1}{2} \oint_L (-y dx + x dy) \approx \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N (x_n y_{n+1} - y_n x_{n+1}), \quad (16)$$

с $x_{N+1} = x_1$, $y_{N+1} = y_1$. При этом величина $|S - S_0|$ должна не превышать $0.005 S_0$ (где S_0 – площадь пятна в начальный момент времени).

3. ПРИМЕР ГИББСА О СМЕШИВАНИИ

Цель смешивания состоит в том, чтобы достичь однородного распределения компоненты добавки внутри основного компонента. Главный практический вопрос, однако, заключается не в том, будет ли система в конечном итоге при бесконечной длительности процесса приближаться к этому однородному распределению, а в том, на сколько в любой момент времени полученная смесь отличается от однородного, то есть идеально перемешанного, состояния. Для ответа на этот вопрос необходимо иметь критерий, который бы указывал на отклонение системы от однородного состояния. Гиббс [41] при изучении поведения ансамблей в фазовом пространстве, стремящихся к статистическому однородному равновесию, рассмотрел аналог этого процесса в терминах двухмерного механического смешивания цветной жидкости в бесцветной. При этом цветная жидкость не отличалась по гидродинамическим свойствам от бесцветной и площадь цветной жидкости сохранялась при любых течениях. Гиббс рассмотрел (теперь уже классический) пример двух жидкостей – черной и белой – в цилиндре, причем в начальный момент черная жидкость представляла собой пятно в виде сектора в 90° , то есть отношение площадей черной и белой жидкостей составляло 1:3. Гиббс ис-

следовал такое течение в жидкости, которое соответствует постоянному во времени растягиванию пятна черной жидкости, например, при равномерно вращающейся границе цилиндра. Гиббс отметил, что интеграл от плотности “цвета” (оцениваемой либо 0, либо 1 в любой точке цилиндра, т.е. аналогично изменению “тонкой” плотности f_d) останется неизменной, независимой от процесса деформирования пятна величиной при вычислении по всей области цилиндра, равной отношению площади цветной жидкости к общей площади области. Аналогичное сохранение имеет место и для интеграла от квадратичной плотности “цвета”. В то же время, если выбрать и зафиксировать размер маленьких квадратиков, на которые мысленно разбить всю круговую область и внутри которых определять свою плотность “цвета” как отношение площади цветной жидкости к площади квадрата (т. е. D_n) и продолжать деформирование неопределенно долго, то интеграл от среднеквадратичной плотности будет уменьшаться и стремиться к минимальной величине, соответствующей состоянию однородной смеси, а именно, к квадрату отношения площади цветной жидкости к общей площади области кольца. Гиббс строго отличал порядок пределов при вычислениях: сначала фиксируется размер квадратов, затем продолжительность процесса смешивания устремляется к бесконечности. В этом случае суммарная квадратичная плотность изменяется в процессе, устремляясь к своему минимуму, несмотря на то, насколько мал выбранный размер квадратов. Если же сначала зафиксировать конечную продолжительность процесса смешивания и затем устремлять площадь квадратов к нулю, то совокупная квадратичная плотность будет инвариантной во времени и служить мерой отклонения смеси от однородного состояния не может. Гиббс на этом примере показал, что правильно выбрать меру или критерий отклонения системы от однородного состояния равновесия – далеко не очевидное действие, даже если заранее известно, что система стремиться к однородному состоянию с течением времени. Чтобы более четко зафиксировать различие понятий и процедур вычисления плотностей (тем самым указать порядок вычисления пределов), Эренфесты [52, 53] ввели термины “тонкая плотность” f_d для плотности, вычисленной в точке, и “грубая плотность” для плотности, определяемой в выбранных квадратах (D_n).

Рассмотрим процесс смешивания, описанный Гиббсом, применительно к объему между двумя цилиндрами при равномерном вращении внешнего цилиндра. Пусть закрасшенная черная жидкость

занимает сектор в 90° . Сечение кольцевой области показано на рис. 4. Рассмотрим двумерное медленное течение несжимаемой вязкой жидкости в кольцевой полости между двумя цилиндрами безразмерных радиусов $r = 1$ и $r = 2$, (рис. 4), вызванное тангенциальной постоянной во времени скоростью внешнего цилиндра V_2 . При этом внутренний цилиндр остается неподвижным, $V_1 = 0$ при $r = 1$.

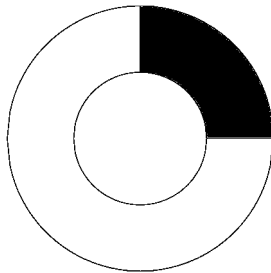


Рис. 4. Начальное распределение черной краски

Радиальная компонента скорости u_r будет равна нулю в течение всего процесса смешивания, так как есть только касательные напряжения, а азимутальная u_θ компонента скорости для стационарных течений будет иметь вид [54]

$$u_\theta = Ar + \frac{B}{r}, \quad A = \frac{V_2 b}{b^2 - a^2}, \quad B = -\frac{V_2 a^2 b}{b^2 - a^2}, \quad (17)$$

для рассматриваемого случая $a = 1$ и $b = 2$, таким образом, $A = 2/3V_2$ и $B = -2/3V_2$. Уравнения адвекции можно при этом записать как систему обычных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dr}{dt} = 0, \quad \frac{d\theta}{dt} = u_\theta, \quad (18)$$

которая с начальными условиями $r = r_{in}$, $\theta = \theta_{in}$ в $t = 0$ описывает движение пассивной Лагранжевой частицы, занимающей положение (r, θ) во время t в известном Эйлеровом поле скоростей.

Система (18) может быть записана в прямоугольных координатах $x = r \sin \theta$, $y = r \cos \theta$, в которых она имеет традиционный вид:

$$\frac{dx}{dt} = -Ay - \frac{By}{x^2 + y^2}, \quad \frac{dy}{dt} = Ax + \frac{Bx}{x^2 + y^2}. \quad (19)$$

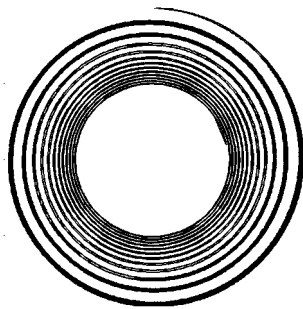
где постоянные A и B даны в выражении (17).

Для получения картин смесей будем следить за изменением линии контура, отделяющего черную жидкость от белой, используя описанный в разделе 3 алгоритм. Каждая точка контура движется согласно уравнениям адвекции (18)-(19). В начальный момент времени контур задается соотношениями $1 \leq r \leq 2$ при $\theta = 0$ (горизонтальная часть границы), $0 \leq \theta \leq \pi/2$ при $r = 2$ (верхняя криволинейная часть границы), $2 \geq r \geq 1$ при $\theta = \pi/2$ (вертикальный участок границы), $\pi/2 \geq \theta \geq 0$ при $r = 1$ (нижний криволинейный участок).

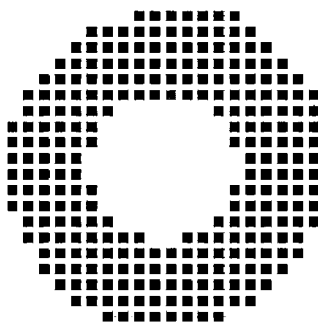
После того, как внешний цилиндр пройдет 12 полных вращений, картина смеси будет иметь вид, показанный на рис. 5, а, откуда видно, что черная жидкость распределена по всей кольцевой области. С течением времени черных "намоток" будет становиться все больше и больше. При бесконечно долгом смешивании, когда число "намоток" будет бесконечно большим, смесь станет однородно серой.

Для оценки промежуточного состояния смеси, скажем, такого, как показано на рис. 5, а, будем, следуя Гиббсу, использовать "грубую плотность" распределения как основную меру для построения таких двух критериев качества смеси: суммарной среднеквадратичной плотности (Гиббс [41] – Веландер [10]) и интенсивности сегрегации (Данквертс [27]). Эти два критерия показывают динамику перемешивания в их собственных масштабах и могут использоваться для описания динамики процесса, поскольку перемешивание не является само по себе термодинамическим процессом, автоматически текущим к равновесному однородному состоянию [55]. Используя любой из этих критериев, можем для выбранного размера квадрата ("зерна") определить время, необходимое для процесса перемешивания, чтобы достичь однородного состояния, оцениваемого в выбранном масштабе рассмотрения. Чем больше размер стороны квадрата, тем быстрее это желаемое смешанное состояние достигается. Так, на рис. 5, b показана рассматриваемая картина смеси, данная в "грубоплотностном" представлении (показано распределение D_n), когда размер "зерна" характеризуется $\delta = 0.2$. На рис. 5, c эта же смесь дана для случая $\delta = 0.1$. Таким образом, из сравнения рисунков видно, что для крупных "зерен" с $\delta = 0.2$ смесь выглядит однородной по всему кольцу, за исключением угловых зерен. Для более мелких "зерен" с $\delta = 0.1$ смесь в области кольца имеет даже пустые зерна и процесс смешивания следует продолжить для получения однородного распределения.

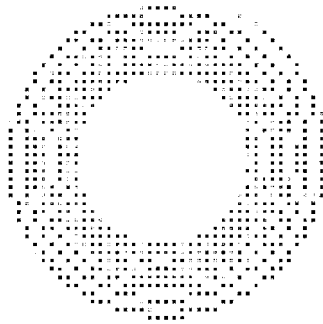
На рис. 6 приведены графики динамики кри-



a



b



c

Рис. 5. Картина смеси после 12 оборотов:
 a – смесь,
 b – распределение “грубой плотности” с $\delta = 0.2$,
 c – распределение “грубой плотности” с $\delta = 0.1$

териев (5) от среднеквадратичной плотности, а именно, функции вида $\langle D^2 \rangle / \langle D \rangle^2 - 1$ и интенсивности сегрегации I (9), вычисленные в “зернах” с $\delta = 0.1$, когда t/T показывает число полуоборотов вращения верхней границы. Из рисунка видно, что смесь с увеличением количества оборотов становится более однородной. Динамика обоих критериев подобна, оба стремятся к нулю. Однако критерий интенсивности сегрегации I (9), более удобен при анализе, так как изменяться может в

заранее известных пределах: от 1 до нуля.

Следует отметить, что указанные выше два критерия не являются независимыми и служат статистическими мерами первого порядка [26]. Для более полного описания качества смеси можно также использовать такую меру как масштаб сегрегации [27], который является статистической мерой второго порядка. Масштаб сегрегации представляет средний размер сплошных пятен перемешиваемого компонента.

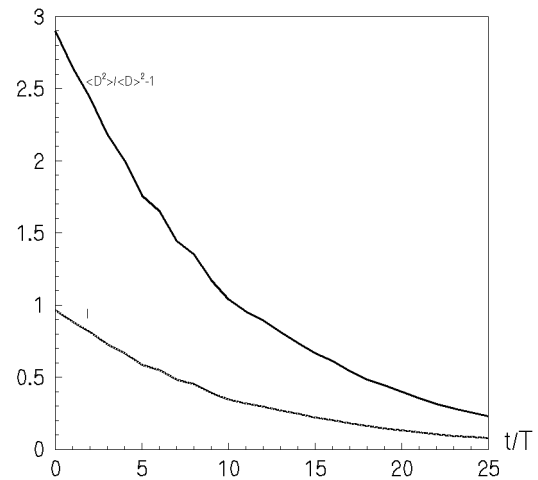


Рис. 6. Зависимость критериев $\langle D^2 \rangle / \langle D \rangle^2 - 1$ и I от числа полуоборотов

В заключение остановимся на традиционном подходе [56,57] к анализу качества смешивания, который основывается на представлении пятна как совокупности N точек-частиц, однородно распределенных по всей площади пятна S_b . Каждой точке условно приписывается “площадь” S_b/N и проводится слежение во времени за каждой точкой в отдельности. Фактически подход с использованием однородно распределенных точек не обеспечивает правильное описание деформации пятна при наличии существенных растяжений и изгибов, если толщина нитей (в результате растяжения пятна) становится меньше, чем $(S_b/N)^{1/2}$, или если длина линии контура становится больше, чем $2(NS_b)^{1/2}$. Кроме того, распределенные однородно в начальный момент точки могут распределяться неоднородно (что и происходит при наличии в поле течения гиперболических точек) и иногда собираться в плотные группы. Любые вычисления площади, занимаемой пятном в процессе смешивания, и основанные на сохранении меры Лебега (множества N

точек), могут обеспечивать только грубое качественное сходство картины смешивания при наличии существенных количественных ошибок. Для продолжительных процессов смешивания многие детали общей картины остаются без ответа. Например, вопрос о том, означает ли “пустое” место, окруженное группой точек, действительное отсутствие там подкрашенной жидкости, остается неясным. Во второй части нашей статьи будет показано, что ошибки счета на основе учета равной площади квадратиков, т. е. на основе традиционного подхода, могут составлять до 35 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наш анализ дистрибутивного смешивания основан на сохранении топологических свойств (связность и ориентация) граничного контура пятна, при его деформации в известном эйлеровом поле скорости. Ключевая идея нашего подхода заключается в использовании неэквидистантного положения точек в описании начального контура. Это позволяет представлять контур таким образом, что, во-первых, расстояния между соседними точками всегда остаются между некоторыми заданными величинами (то есть, дополнительные точки добавляются, когда расстояние становится слишком большим, и удаляются, когда оно становится слишком малым); во-вторых, угол между любыми двумя соседними отрезками, соединяющими три соседние точки, больше, чем некоторая заданная величина (чтобы описать резкие изгибы линии). Основное преимущество такого подхода состоит в том, что обеспечивается сохранение площади пятна, ограниченного контуром, даже после довольно сложных деформаций растяжения и изгиба. И тем самым обеспечивается применение критериев оценки качества смесей, построенных на основе “грубой” плотности, которые более точно отражают процесс смешивания даже в случае деформирования пятна подкрашенной жидкости в хаотической области, где количество мелких изгибов существенно увеличивается.

Таким образом, мы показали, как, имея решение для поля скоростей и используя слежение за линией контура, а также описанные меры качества смесей, можно проанализировать процесс смешивания. Квадратичная плотность и интенсивность сегрегации позволяют установить, когда смесь можно считать равномерно перемешанной в определенном выбранном масштабе.

1. Maxwell J. C. Diffusion // Encyclopaedia Britannica, 9th ed.– London, 1878.– P. 214-221.
2. Reynolds O. Study of fluid motion by means of coloured bands // Nature.– 1893.– **50**.– P. 161-164.
3. Dankwerts P. V. Theory of mixtures and mixing // Research.– 1953.– **6**.– P. 355-361.
4. Tattersson G. B., Brodkey R. S., Calabrese R. V. Move mixing technology into the 21st century // Chem. Eng. Prog.– 1991.– June.– P. 45-48.
5. Ottino J. M., Jana S. C., Chakravarthy V. S. From Reynolds's stretching and folding to mixing studies using horseshoe maps // Phys. Fluids.– 1994.– **6**.– P. 685-699.
6. Stone H. A., Kim S. Microfluidics: basic issues, applications, and challenges // AIChE Journal.– 2001.– **47**.– P. 1250-1254.
7. Eckart C. An analysis of the stirring and mixing processes in incompressible fluids // J. Marine Res.– 1948.– **7**.– P. 265-275.
8. Spencer R. S., Wiley R. M. The mixing of very viscous liquids // J. Colloid Sci.– 1951.– **6**.– P. 133-145.
9. Mohr W. D., Saxton R. L., Jepsen C. H. Mixing in laminar-flow systems // Industr. Eng. Chem.– 1957.– **49**.– P. 1855-1856.
10. Welander P. Studies of the general development of motion in a two-dimensional, ideal fluid // Tellus.– 1955.– **7**.– P. 141-156.
11. McKelly J. M. Polymer Processing.– New York: Wiley, 1962.– 457 p.
12. Middleman S. Fundamentals of Polymer Processing.– New York: McGraw-Hill, 1977.– 363 p.
13. Торнер П. В. Теоретические основы переработки полимеров.– Москва: Химия, 1977.– 456 с.
14. Тадмор РЗ., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров.– М.: Химия, 1984.– 628 с.
15. Ottino J. M. The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos and Transport.– Cambridge: Cambridge University Press, 1989.– 364 p.
16. Baird D. G., Collias D. I. Polymer Processing: Principles and Design.– Boston: Butterworth, 1995.– 534 p.
17. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов.– Москва: Госхимиздат, 1962.– 747 с.
18. Uhl V. W., Gray J. B. (Eds.) Mixing. Theory and Practice.– Palo Alto: Academic, 1967.– 678 p.
19. Hardy N., Edwards M. F., Nienow A. W. (Eds.) Mixing in the Process Industries.– Boston: Butterworth, 1985.– 413 p.
20. Rauwendaal C. (Ed.) Mixing in Polymer Processing.– Boston: Dekker, 1991.– 475 p.
21. Aref H., El Naschie M. S. (Eds.) Chaos applied to Fluid Mixing.– London: Pergamon, 1994.– 745-1116 p.
22. Irving H. F., Saxton R. L. Mixing of high viscosity materials // Mixing. Theory and Practice, II.– Palo Alto, Academic.– 1967.– P. 169-224.
23. Ottino J. M., Chella R. Laminar mixing of polymeric liquids; a brief review and recent theoretical developments // Polym. Eng. Sci.– 1983.– **23**.– P. 357-379.
24. Edwards M. F. Laminar flow and distributive mixing // Mixing in the Process Industries.– Boston, Butterworth.– 1985.– P. 202-225.
25. Erwin L. Principles of laminar fluid/fluid mixing // Mixing in Polymer Processing.– Boston, Dekker.– 1991.– P. 1-16.

26. *Tucker C. L.* Principles of mixing measurements // *Mixing in Polymer Processing*.– Boston, Dekker.– 1991.– P. 101-127.
27. *Danckwerts P. V.* The definition and measurement of some characteristics of mixtures // *Appl. Sci. Res.*– 1952.– **A3**.– P. 279-296.
28. *Maxwell J. C.* On the displacement in a case of fluid motion // *Proc. London Math. Soc.*– 1870.– **3**.– P. 82-87.
29. *Riecke E.* Beiträge zur Hydrodynamik // *Ann. Phys. Chem.* (ser. 2).– 1889.– **36**.– S. 322-334.
30. *Morton W. B.* On the displacements of the particles and their paths in some cases of two-dimensional motion of a frictionless liquid // *Proc. R. Soc. London*.– 1913.– **A89**.– P. 106-124.
31. *Aref H.* Stirring by chaotic advection // *J. Fluid Mech.*– 1984.– **143**.– P. 1-24.
32. *Aref H.* Chaotic advection of fluid particles // *Phil. Trans. R. Soc. London*.– 1990.– **A333**.– P. 273-289.
33. *Aref H.* The development of chaotic advection // *Phys. Fluids*.– 2002.– **14**.– P. 1315-1325.
34. *Lighthill J.* The recently recognized failure of predictability in Newtonian mechanics // *Proc. R. Soc. London*.– 1986.– **A407**.– P. 35-50.
35. *Maxwell J. C.* Essay for the Eranus Club on science and free will. Does the progress of physical science tend to give any advantage to the opinion of necessity (or determinism) over that of the contingency of events and the freedom of the will? // *The Scientific Letters and Papers of James Clerk Maxwell*, **2**.– Cambridge, Cambridge University Press, 1995.– P. 814-823.
36. *Krylov N.* Relaxation processes in statistical systems // *Nature*.– 1944.– **153**.– P. 709-710.
37. *Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической физики.– Москва-Ленинград: АН СССР, 1950.– 484 с.
38. *Brush S. G.* Foundations of statistical mechanics 1845-1915 // *Arch. History Exact Sci.*– 1968.– **4**.– P. 145-183.
39. *Полак Л. С.* Людвиг Больцман.– Москва: Наука, 1987.– 207 с.
40. *Пуанкаре А.* Избранные труды. II.– Москва: Наука, 1972.– 1000 с.
41. *Gibbs J. W.* Elementary Principles in Statistical Mechanics.– New Haven: Scribner, 1902.– 584 p.
42. *Wightman A. S.* Statistical mechanics and ergodic theory: an expository lecture // *Statistical Mechanics at the Turn of the Decade*.– New York, Dekker.– 1971.– P. 1-31.
43. *Lebowitz J. L., Penrose O.* Modern ergodic theory // *Phys. Today*.– 1973.– February.– P. 23-29.
44. *Wightman A. S.* Introduction to the problems // *Regular and Chaotic Motions in dynamic Systems*.– New York, Plenum, 1985.– P. 1-26.
45. *Aref H.* Stochastic particle motion in laminar flows // *Phys. Fluids*.– 1991.– **A3**.– P. 1009-1016.
46. *Sklar L.* Physics and Chance.– Cambridge: Cambridge University Press, 1993.– 435 p.
47. *Arnold V. I., Avez A.* Ergodic Problems of Statistical Mechanics.– New York: Benjamin, 1968.– 354 p.
48. *Шустер Г.* Детерминированный хаос: Введение.– М.: Мир, 1988.– 240 с.
49. *Krasnopolskaya T. S., Meleshko V. V., Peters G. W. M., Meijer H. E. H.* Mixing in Stokes flow in an annular wedge cavity // *European Journal of Mechanics, B - Fluids*.– 1999.– **18**.– P. 793-822.
50. *Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P.* Numerical Recipes in FORTRAN: the Art of Scientific Computing.– Cambridge: Cambridge University Press, 1992.– 963 p.
51. *Hairer E., Nørset S. P., Wanner G.* Solving Ordinary Differential Equations. I. Non-stiff Problems.– Berlin: Springer, 1987.– 688 p.
52. *Ehrenfest P., Ehrenfest T.* Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik // *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, **4/4** Art. 32.– Berlin, Teubner.– S. 1911.3-90
53. *Ehrenfest P., Ehrenfest T.* The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics.– Ithaca: Cornell University Press, 1959.– 132 p.
54. *Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В.* Теоретическая гидромеханика. Ч. 2.– М.: Физматгиз, 1963.– 728 с.
55. *Ben-Naim A.* Is mixing a thermodynamic process? // *Amer. J. Phys.*– 1987.– **58**.– P. 725-733.
56. *Jana S. C., Metcalfe G., Ottino J. M.* Experimental and computational studies of mixing in complex Stokes flows: the vortex mixing flow and multicellular cavity flows // *J. Fluid Mech.*– 1994.– **269**.– P. 199-246.
57. *Liu M., Muzzio F. J., Peskin R. L.* Quantification of mixing in aperiodic chaotic flows // *Chaos, Solitons & Fractals*.– 1994.– **4**.– P. 869-893.