

Krzysztof WOJTAS, Jacek JAGŁOWSKI, Łukasz MAKOWSKI

e-mail: l.makowski@ichip.pw.edu.pl

Zakład Inżynierii i Dynamiki Reaktorów Chemicznych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Modelowanie oraz badania doświadczalne procesu precypitacji w reaktorach zderzeniowych

### Wstęp

Uzyskanie kryształów w procesie precypitacji o pożądanych rozmiarach i jak najwęższym rozkładzie wielkości związane jest z prowadzeniem procesu w określonych, kontrolowanych warunkach. Pomocna w poznaniu mechanizmów rządzących złożonym procesem chemicznym stała się w ostatnich latach obliczeniowa mechanika płynów w szczególności połączona z zaawansowanymi modelami teoretycznymi jakim są modele wielkowirowe (LES). Mają one szczególne zastosowanie w symulacji procesów przemysłowych, gdzie często mamy do czynienia z procesami w szerokim zakresie wartości liczb *Reynoldsa* i *Schmidta*.

### Układ doświadczalny

W niniejszej pracy zastosowano reaktory zderzeniowe. Reaktory tego typu nie posiadają ruchomych elementów mechanicznych, charakteryzują się wysoką intensywnością mieszania (oraz wysokimi wartościami szybkości dyssypacji energii) w płaszczyźnie zderzenia dwóch lub więcej strumieni wlotowych. Reaktory zderzeniowe znajdują szerokie zastosowanie praktyczne głównie w procesach ciecz-ciało stałe do produkcji nanocząstek produktu farmaceutycznego i katalitycznego. Na rys. 1 przedstawiono układy badawcze zastosowane w niniejszej pracy. Pierwszym typem był symetryczny reaktor zderzeniowy, zaś drugim reaktor wirowy w którym niewspółosiowe (styczne do ścian przewodu wylotowego) ułożenie przewodów zasilających wywołując ruch wirowy w strefie zderzenia poprawia warunki mieszania. Oba typy reaktorów rozważano w trzech wariantach różniących się średnicą rurek dolotowych. Charakterystyczne średnice przedstawiono na rys. 1, długość rurek wlotowych wynosiła 100 mm, zaś części wylotowej 300 mm.

W pracy rozważano trzy procesy:

- w celu scharakteryzowania stanu wymieszania zastosowano przebieg równoległych reakcji chemicznych zobojętniania zasady sodowej (A) kwasem solnym (B) oraz zasadową hydrolyzę chloroocetanu etylu (C),
- jako testowy proces powstawania kryształów zastosowano precypitację siarczynu baru z wodnych roztworów siarczynu sodu (A) i chlorku baru (B),
- produkcja cząstek disiarczku molibdeny z roztworów wodnych kwasu cytrynowego, heptomolibdenianu amonu (A) oraz siarczku amonu (B), jako przykład procesu przemysłowego.

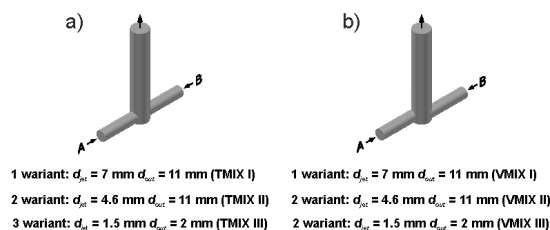
### Modelowanie

W celu określenia warunków przebiegu procesu mieszania i reakcji chemicznej prowadzono numeryczną symulację wykorzystując zaawansowane modele wielkowirowe oraz RANS. Do wyznaczenia pola przepływu i stężenia niereagującego traseru wykorzystano pakiet obliczeniowej mechaniki płynów *ANSYS Fluent 15*. Heksahedralne siatki numeryczne zawierały około 800 000 komórek obliczeniowych każda. Obliczenia prowadzono dla  $300 \leq Re_{jet} \leq 4000$

$$Re_{jet} = \frac{u_{jet} d_{jet} \rho}{\mu} \quad (1)$$

gdzie:  $u_{jet}$  oznacza prędkość średnią w dyszy na wlocie do reaktora.

Modelowanie złożonych procesów chemicznych z wykorzystaniem modeli wielkowirowych wymaga zastosowanie odpowiedniego modelu zamknięcia poniżej skali numerycznej wynikającej z zastosowanej siatki obliczeniowej. W niniejszej pracy do opisu pola



Rys. 1. Układy badawcze: a) symetryczny mieszalnik typ T, b) mieszalnik wirowy

przepływu w obszarze podsiatkowym wykorzystano model dynamiczny *Smagorinskiego-Lilly*.

Zastosowany model zamknięcia dla przebiegu złożonych procesów chemicznych (oparty na funkcji gęstości prawdopodobieństwa aproksymowaną funkcją beta) wymaga znajomości rozkładu stężenia i wariancji niereagującego traseru. W przypadku mieszania traseru skorzystano więc z modelu opartego na podsiatkowej liczbie *Schmidta* ( $Sc_{sgs} = 0,4$ ), zaś w przypadku wariancji stężenia wykorzystano model oparty na założeniu o fraktalnej naturze burzliwości [Cook i Riley, 1994]

$$\overline{\sigma_{sgs}^2} \approx c \overline{\sigma_{sgs}^2} = c (\overline{f^2} - \overline{f}^2) \quad (2)$$

gdzie:  $\sim$  oznacza wartość wyznaczoną poprzez filtrację testową.

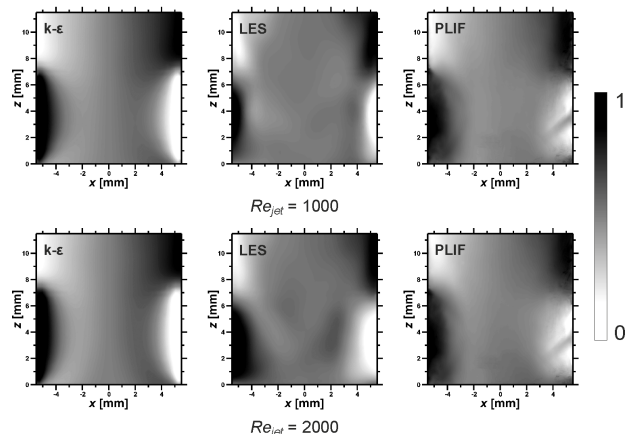
Wartość stałej w modelu wariancji stężenia powinna brać pod uwagę jakość siatki numerycznej tzn. przestrzenny rozmiar komórek numerycznych w układzie oraz wartość liczby *Schmidta*. Analizę tego problemu można znaleźć w pracy *Wojtasa i in.* [2015a]. W niniejszej pracy przyjęto wartość stałej = 5, opierając się na wynikach pracy *Michioka i Komori* [2004] gdzie wartości stałej określono poprzez porównanie wyników obliczeń wielkowirowych z obliczeniami bezpośrednimi.

Wybór odpowiedniej hipotezy zamknięcia dla złożonych procesów chemicznych najlepiej dokonać po wcześniejszej analizie stałych czasowych procesów reakcji chemicznej i mieszania [Makowski i in., 2012]. Wyniki analizy wykazały, że w niezbędne było zastosowanie modelu zamknięcia przebiegu reakcji równoległych i w tym przypadku wykorzystano metodę zamknięcia PDF wykorzystującą momenty warunkowe oraz funkcję gęstości prawdopodobieństwa, aproksymowaną przez funkcję beta [Bałdyga i Bourne, 1999]. Zaś w przypadku procesu precypitacji nie ma potrzeby stosowania modelu zamknięcia dla mieszania w obszarze podsiatkowym i w obliczeniach korzystano z wartości średnich.

Bilans populacji dla kryształów rozwiązano metodą momentów. Więcej informacji na temat zastosowanych modeli zamknięcia można znaleźć w pracach [Makowski i Bałdyga, 2011; Makowski i in., 2012]. W przypadku obliczeń metodą RANS w modelowaniu procesu precypitacji wykorzystano hipotezę zamykającą zaproponowaną przez *Bałdygę i Orciucha* [2001]. Wyniki obliczeń porównano z badaniami doświadczalnymi.

### Wyniki i dyskusja

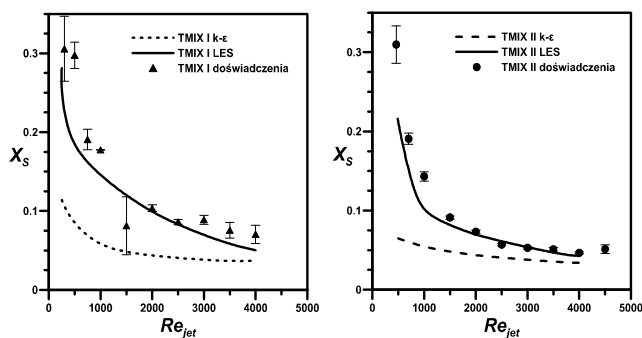
Uzyskane z symulacji numerycznych wyniki dla pola przepływu oraz stężenia niereagującego traseru porównano z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi z użyciem technik anemometrii laserowej (PIV) oraz laserowo indukowanej fluorescencji (PLIF). Przykładowe wyniki przedstawiono na rys. 2.



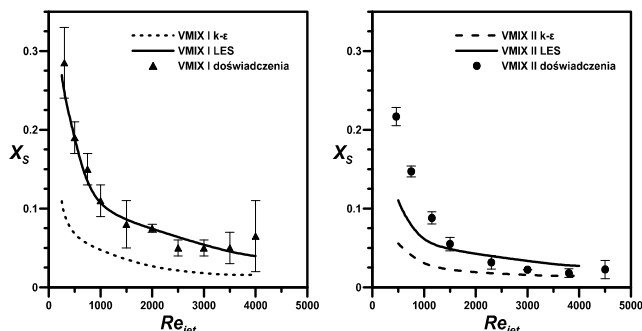
Rys. 2. Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości średniego stężenia nieręgującego traseru, VMIX I

Lepsze odwzorowanie uzyskano przy użyciu modeli wielkowirowych, zaś dokładną analizę wyników można znaleźć w pracy Wojtasa i in. [2015b].

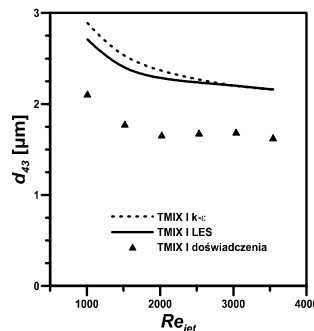
Na rys. 3 i 4 przedstawiono porównanie zmierzonych i obliczonych wartości końcowej selektywności reakcji ( $X_S$ ) dla dwóch wariantów mieszalników zderzeniowych. Wraz ze wzrostem wartości prędkości w dyszy wlotowej wzrasta intensywność mieszania w obszarze zderzenia strumieni co powoduje spadek powstawania produktu ubocznego reakcji, obniżając wartość  $X_S$ . We wszystkich przypadkach uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników modeli wielkowirowych z wynikami doświadczalnymi. Zastosowanie modelu RANS daje znacznie gorsze wyniki, w szczególności dla niższych wartości liczb Reynoldsa, a wynika to z ograniczenia zastosowanego modelu k-ε, który został opracowany dla rozwiniętego przepływu burzliwego. Na rys. 5 przedstawiono wyniki dla precypitacji siarczanu baru. Pokazano wpływ wartości liczby  $Re_{jet}$  na średni rozmiar kryształów  $d_{43}$ . Oba modele prawidłowo przewidują tendencję zmian rozmiaru kryształów, niestety zawyżają wyniki doświadczalne, co wynika prawdopodobnie z zastosowanego modelu kinetyki nukleacji. Analizę tego problemu jak i propozycję zastosowania



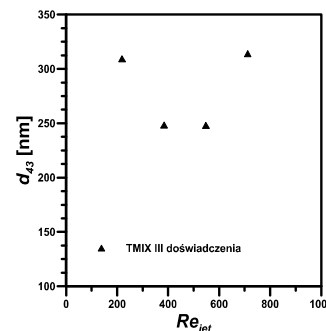
Rys. 3. Wpływ wartości liczby  $Re_{jet}$  na końcową selektywność reakcji  $c_{A0} = c_{B0} = c_{C0} = 100 \text{ mol m}^{-3}$  dla reaktora symetrycznego



Rys. 4. Wpływ wartości liczby  $Re_{jet}$  na końcową selektywność reakcji  $c_{A0} = c_{B0} = c_{C0} = 100 \text{ mol m}^{-3}$  dla reaktora wirowego



Rys. 5. Wpływ liczby  $Re_{jet}$  na rozmiar kryształów siarczanu baru  $d_{43}$ ,  $c_{A0} = c_{B0} = 30 \text{ mol m}^{-3}$  dla reaktora symetrycznego



Rys. 6. Wpływ wartości liczby  $Re_{jet}$  na rozmiar kryształów disiarczku molibdenu,  $d_{43}$ , dla reaktora symetrycznego

modelu termodynamicznego Pitzera [1991] można znaleźć w pracy [Vicium i in., 2003].

Analiza wyników dla rozważanych dwóch procesów testowych pozwoliła na opracowanie warunków wytwarzania cząstek disiarczku molibdenu w reaktorach zderzeniowych. Pożądaną własnością produktu jest znaczący udział cząstek o rozmiarach w przedziale 100÷300 nm. Pierwsze wyniki doświadczalne przedstawiono na rys. 6. Po przeprowadzeniu procedury oddzielającej cząstki powyżej 1 μm, otrzymano cząstki w zakresie 250÷300 nm co pokrywa się z pożądanym zakresem.

## Podsumowanie

W pracy wykazano, że zastosowanie obliczeniowej mechaniki płynów połączonej z zaawansowanymi modelami teoretycznymi (w szczególności wielkowirowymi) pozwala na prawidłowe przewidywanie końcowych cech produktów.

Wykorzystanie reakcji teoretycznych umożliwia określenie prawidłowych parametrów prowadzenia procesów o charakterze przemysłowym.

## LITERATURA

- Bałdyga J., Bourne J. R., 1999. *Turbulent mixing and chemical reactions*, Wiley, Chichester
- Cook A. W., Riley J. J., 1994. A subgrid model for equilibrium chemistry in turbulent flows. *Phys. Fluids*, 6, 2868-2870. DOI:10.1063/1.868111
- Makowski Ł., Orciuch W., Bałdyga J., 2012. Large Eddy Simulations of mixing effects on the course of precipitation process *Chem. Eng. Sci.*, 77, 85-94. DOI: 10.1016/j.ces.2011.12.020
- Makowski Ł., Bałdyga J., 2011. Large Eddy Simulation of mixing effects on the course of parallel chemical reactions and comparison with k-ε modeling. *Chem. Eng. Proc.*, 50, 1035-1040
- Michioka T., Komori S., 2004. Large-Eddy Simulation of a turbulent reacting liquid flow. *AIChE J.* 50, 2705-2720. DOI: 10.1002/aic.10218
- Pitzer, K., 1991. *Activity coefficients in electrolyte solutions*, CRC Press, Boca Raton, USA
- Wojtas K., Makowski Ł., Orciuch W., Bałdyga J., 2015a. A comparison of subgrid closure methods for passive scalar variance at high Schmidt number. *Chem. Eng. Tech.*, 38, 2087-2095. DOI: 10.1002/ceat.201400646
- Wojtas K., Orciuch W., Makowski Ł., 2015b. Comparison of large eddy simulations and k-ε modelling of fluid velocity and tracer concentration in impinging jet mixers. *Chem. Proc. Eng.*, 36, 251-262, DOI: 10.1515/cpe-2015-0017.
- Vicium, L., Mazzotti, M., Bałdyga, J., 2003. Applying a thermodynamic model to the non-stoichiometric precipitation of barium sulfate *Chem. Eng. Tech.*, 26, 325-333, DOI: 10.1002/ceat.200390050.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/ST8/02869