

Krzysztof WOJTAS, Łukasz MAKOWSKI, Wojciech ORCIUCH, Jerzy BAŁDYGA

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

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

Zastosowanie modeli wielkowirowych do przewidywania końcowych cech produktów złożonych reakcji chemicznych

Wstęp

Uzyskanie produktu chemicznego o pożądanym właściwościach osiąga się na ogół wykorzystując wiele złożonych procesów chemicznych i operacji fizycznych. Ważne jest zatem dokładne poznanie rządzących nimi mechanizmów, aby prowadzić procesy w sposób kontrolowany. Wiadomo z wielu prac poświęconych temu zagadnieniu [Bałdyga i Bo-urne, 1999; Jaworski, 2005], że na przebieg wielu procesów o znaczeniu praktycznym można wpływać przez dobór sposobu kontaktowania reagentów, intensywność ich mieszania (w tym przez dobór lokalnych parametrów przepływu i mieszania, takich jak lokalna szybkość ścinania, naprężenia) oraz sposób prowadzenia procesu.

W ostatnich latach do modelowania procesów chemicznych wykorzystuje się obliczeniową mechanikę płynów, zaś obserwowany współcześnie wzrost wydajności komputerów pozwala na zastosowanie zaawansowanych modeli takich jak modele wielkowirowe. Są one uważane za atrakcyjną alternatywę, ponieważ mogą symulować procesy w szerokim zakresie liczb *Reynoldsa* i *Schmidta*, co często ma miejsce w aplikacjach inżynierskich. U podstaw modeli wielkowirowych leży założenie, że energia kinetyczna burzliwości jest zdominowana przez ruchy dużej skali, które zależne są od geometrii przepływu, podczas gdy dyssypacja energii kinetycznej ma miejsce w obszarze skal małych, gdzie bezpośrednie efekty geometrii są mniej znaczące.

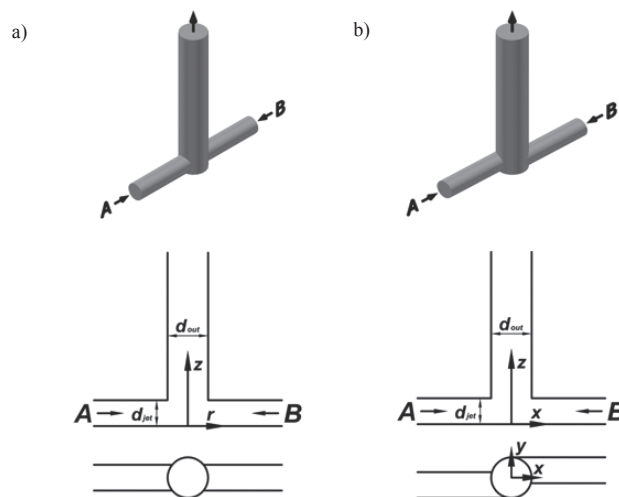
Tak zaawansowane modelowanie pozwala na dokładniejsze poznanie procesów technologicznych, co w konsekwencji może prowadzić do uzyskania większej wydajności produktu oczekiwanego a zarazem powstawanie mniejszej ilości produktów ubocznych (często uciążliwych dla środowiska).

Układ doświadczalny

Przebieg procesów chemicznych modelowano w dwóch typach reaktorów zderzeniowych: symetrycznym mieszalniku typu T oraz mieszalniku wirowym. Reaktory przemysłowe są często wyposażane w głowice zderzeniowe w celu uzyskania natychmiastowego zmieszania kontaktowanych płynów w pierwszej fazie przebiegu procesu. Warunki takie uzyskuje się na skutek powstania obszaru o wysokich wartościach szybkości dyssypacji energii w strefie zderzenia się strumieni wlotowych. Występuje on na skutek przemiany energii kinetycznej strumieni wlotowych w silne ruchy burzliwe, powodowane kolizją i gwałtowną zmianą kierunku przepływu strumieni wlotowych, w bardzo małej przestrzeni wewnątrz reaktora. Reaktory tego typu znajdują zastosowanie praktyczne głównie w produkcji nanocząstek w procesach farmaceutycznych i katalitycznych [Johnson i Prud'homme, 2003; Lince i in., 2008].

Zastosowane w niniejszej pracy układy zaprezentowano schematycznie na rys. 1. W obu przypadkach średnica rurek dolotowych wynosiła $d_{in} = 7$ mm, zaś średnica rury wylotowej $d_{out} = 11$ mm. W przypadku reaktora pierwszego typu strumienie wlotowe umieszczone były symetrycznie, zaś w przypadku drugiego rurki dolotowe umieszczono stycznie do rury odłotowej. Długość rurek wlotowych wynosiła 100 mm, a długość części wylotowej 300 mm.

Do badań wybrano dwa procesy: przebieg równoległych reakcji chemicznych zobojętniania zasady sodowej kwasem solnym oraz zasadową hydroлиз chlorooctanu etylu (traktowany jako układ reakcji testowych, charakteryzujący stan wymieszania w rozważanych układach), oraz proces precypitacji jonowej typu $A^+ + B^- \rightarrow P\downarrow$. Jako reakcję testową w drugim procesie wybrano precypitację siarczanu baru z wodnych roztworów siarczanu sodu i chlorku baru. Jak pokazuje rys. 1,



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

roztwór NaOH (w pierwszym procesie) oraz $BaCl_2$ (w drugim procesie) podawano do reaktora poprzez wlot A, zaś roztwór mieszaniny HCl i $CH_2ClCOOC_2H_5$ (w pierwszym procesie) oraz Na_2SO_4 (w drugim procesie) poprzez wlot B.

Modelowanie

Obliczenia pola przepływu i stężenia niereagującego traseru wykonano z wykorzystaniem pakietu obliczeniowej mechaniki płynów *Ansys Fluent 14*. Do odwzorowania geometrii układu zastosowana została siatka strukturalna, silnie zagęszczona w obszarze intensywnego mieszania. Siatka numeryczna zawierała około 1 000 000 heksahedralnych komórek obliczeniowych. Obliczenia prowadzono dla liczb *Reynoldsa*

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

z zakresu $300 \leq Re_{jet} \leq 4000$

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

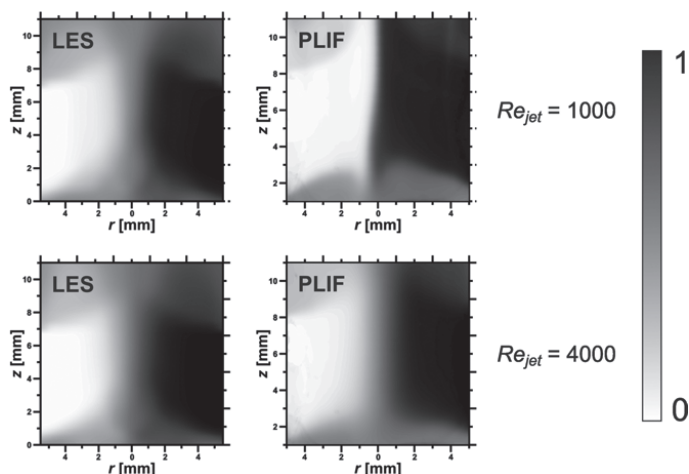
W badaniach doświadczalnych weryfikujących rezultaty obliczeń numerycznych skorzystano z laserowych technik pomiarowych PIV (*Particle Image Velocimetry*) oraz PLIF (*Planar Laser Induced Fluorescence*).

Do opisu burzliwości w obszarze podsiatkowym wykorzystano model dynamiczny *Smagorinskiego-Lilly*. W przypadku modelowania przebiegu procesów chemicznych z użyciem modeli wielkowirowych pojawia się problem zamknięcia wynikający z fluktuacji stężenia poniżej skali numerycznej (skala podsiatkowa). Podsiatkowe modelowanie mieszania traseru oparto na wykorzystaniu stałej wartości podsiatkowej liczby *Schmidta* ($Sc_{sgs} = 0,4$), zaś wariancję stężenia składnika inertnego w skali podsiatkowej wyznaczono korzystając z założenia o fraktalnej naturze burzliwości [Cook i Riley, 1994]. Dobór prawidłowego modelu zamknięcia w obszarze podsiatkowym w modelowaniu procesów chemicznych powinien być oparty na analizie stałych czasowych przebiegu reakcji i mieszania [Makowski i inni, 2012]. W omawianym przypadku uzyskane wyniki pokazują, że konieczne jest zastosowanie modelu zamknięcia w obszarze podsiatkowym dla modelowania przebiegu reakcji równoległych, zaś w przypadku procesu precypitacji nie ma potrzeby stosowania modelu zamknięcia dla mieszania w obszarze podsiatkowym co znacząco przyspiesza obliczenia numeryczne.

Do modelowania przebiegu reakcji chemicznej wykorzystano metodę zamknięcia PDF wykorzystującą momenty warunkowe oraz funkcję gęstości prawdopodobieństwa, aproksymowaną w tym przypadku poprzez funkcję beta [Bałdya i Bourne, 1999]. Bilans populacji dla kryształów rozwiązano metodą momentów. Ze względu na zastosowany zakres stężeń początkowych i relatywnie niskie wartości przesyceń w obliczeniach pominięto procesy agregacji i rozpadu cząstek, co zostało potwierdzone doświadczalnie. Więcej informacji na temat zastosowanych modeli zamknięcia można znaleźć w pracach [Makowski i Bałdya, 2011; Makowski i in., 2012]. Wyniki modelowania wielkowirowego porównano z rezultatami badań doświadczalnych.

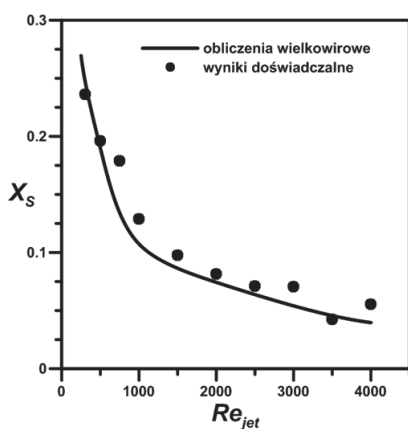
Wyniki i dyskusja

Na rys. 2 przedstawiono porównanie zmierzonych i obliczonych wartości uśrednionego stężenia trasera w obszarze zderzenia strumieni. Uzyskano bardzo dobrą zgodność wartości przewidywanych z doświadczalnymi. Potwierdziło to prawidłowość stworzonej siatki numerycznej i przeprowadzonych obliczeń pola prędkości i stężenia i umożliwiło modelowanie złożonych procesów chemicznych w rozważanych układach.



Rys. 2. Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości średniego stężenia niereagującego trasera

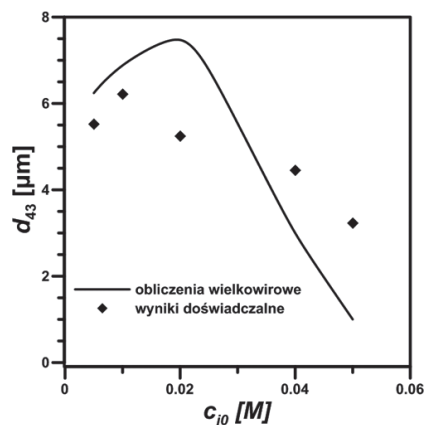
Na rys. 3 przedstawiono przewidywany wpływ mieszania na końcową selektywność reakcji równoległych obserwowany na wylocie z wirowego reaktora zderzeniowego. Można zauważyć, że wzrost wartości liczby *Reynoldsa* powoduje spadek powstawania produktu ubocznego reakcji, obniżając wartość X_S .



Rys. 3. Wpływ wartości liczby *Reynoldsa* na końcową selektywność reakcji dla $c_{A0} = c_{B0} = c_{C0} = 100 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, wirowy mieszalnik zderzeniowy

Analiza wyników pokazuje bardzo dobrą zgodność wyników modelowania wielkowirowego z danymi doświadczalnymi w pełnym zakresie liczb *Reynoldsa*. Przedstawione w literaturze [Makowski i in., 2013] wyniki obliczeń z wykorzystaniem modeli RANS przewidywają znacznie niższe wartości selektywności, różnice wzrastają wraz ze spadkiem wartości liczb *Reynoldsa*.

Przedstawione na rys. 4 wyniki badania wpływu stężenia wlotowego na średni rozmiar kryształów d_{43} dla reaktora typu T – mieszalnik pokazują dobrą zgodność wyników doświadczeń z wynikami symulacji. Różnice w wartościach doświadczalnych i teoretycznych wynikają raczej z niedokładności zastosowanej kinetyki nukleacji niż zastosowanego modelu mieszania. Wzrost dokładności można byłoby prawdopodobnie uzyskać stosując termodynamiczny model *Pitzera* [1991] do wyznaczenia współczynników aktywności, co zostało przedstawione przez *Vicum i in.* [2003]. Niestety, zastosowanie rozszerzonego modelu kinetyki nukleacji powoduje znaczący wzrost czasu obliczeniowego, co przy obecnych mocach obliczeniowych uniemożliwia ewentualne modelowanie układów przemysłowych przy użyciu metod wielkowirowych.



Rys. 4. Wpływ stężenia wlotowego, c_{j0} , na średni rozmiar kryształów d_{43} ; $Re_{jet} = 1000$, symetryczny mieszalnik typu T

Wnioski

Analiza wyników wskazuje, że zaawansowane modelowanie wielkowirowe można z powodzeniem stosować do przewidywania końcowych właściwości produktów złożonych procesów chemicznych. Prowadzi to do lepszego zrozumienia zachodzących procesów i pozwala do uzyskania większych wydajności oczekiwanego produktu przy mniejsze ilości produktów ubocznych.

LITERATURA

- Bałdya J., Bourne J.R., 1999. *Turbulent mixing and chemical reactions*. Wiley, Chichester
- Jaworski Z., 2005. *Numeryczna mechanika płynów w inżynierii chemicznej i procesowej*. EXIT, Warszawa
- Johnson B.K., Prud'homme, R.K., 2003. Chemical processing and micromixing in Confined Impinging Jets. *AIChE J.*, **49**, 2264–2282. DOI: 10.1002/aic.690490905
- Lince F., Marchisio D.L., Barresi A.A., 2008. Strategies to control the particle size distribution of poly-ε-caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications. *J Colloid Interface Sci.*, **322**, 505-515. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.03.033
- 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., Bałdya 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., Bałdya J., 2011. Large Eddy Simulation of mixing effects on the course of parallel chemical reactions and comparison with $k-\epsilon$ modeling. *Chem. Eng. Proc.: Process Intensification*, **50**, 1035-1040. DOI: 10.1016/j.ces.2011.06.003
- Makowski Ł., Wojtas K., Orciuch W., Bałdya J., 2013. *Modelowanie przebiegu złożonych procesów chemicznych w reaktorach zderzeniowych*. XXI Ogólnopolska Konf. Inż. Chem. i Proc., Kołobrzeg, 2–6 września 2013
- Pitzer, K., 1991. *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC Press, Boca Raton, USA
- Vicum, L., Mazzotti, M., Bałdya 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

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/ST8/02869.