

Łukasz MAKOWSKI, Krzysztof WOJTAS, Michał WOJTALIK

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

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

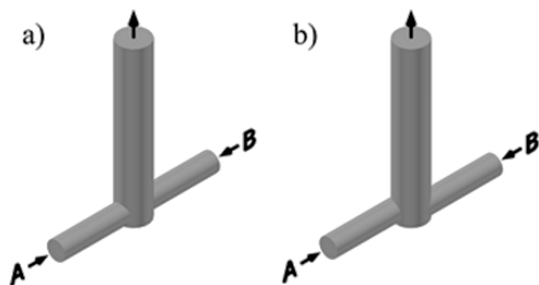
Produkcja kryształów o pożądanym własnościach w reaktorach zderzeniowych – badania doświadczalne i modelowanie CFD

Wstęp

Reaktory zderzeniowe znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w układach homogenicznych i heterogenicznych, w procesach takich, jak precypitacja, suszenie, odpylanie, mieszanie, absorpcja, spalanie, ekstrakcja. [Tamir, 1994]. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego reaktora zderzeniowego można uzyskać niemal natychmiastowe wymieszanie strumieni na poziomie molekularnym, co odgrywa istotną rolę w uzyskiwaniu produktów o wysokiej jakości [Johnson i Prud'homme, 2003]. W doborze odpowiedniego reaktora zderzeniowego kluczowa jest jego geometria, często dobierana indywidualnie dla danego przypadku. W tym celu często stosuje się obliczeniową mechanikę płynów.

Układ doświadczalny

Zastosowane w niniejszej pracy układy przedstawiono schematycznie na rys. 1. W obu przypadkach średnica rurek dolotowych wynosiła $d_{jet} = 1,4$ mm, zaś średnica rury wylotowej $d_{out} = 2,0$ mm. W przypadku reaktora pierwszego typu strumienie wlotowe umieszczone były symetrycznie (T-mieszalnik), zaś w przypadku drugiego rurki dolotowe umieszczono stycznie do rury odlotowej (V-mieszalnik). Długość rurek wlotowych wynosiła 100 mm, a długość części wylotowej 300 mm.



Rys. 1. Układy badawcze a) mieszalnik typu T (T-mieszalnik)
b) mieszalnik wirowy (V-mieszalnik)

W pracy rozważono dwa procesy precypitacji:

- **produkcję cząstek disiarczku molibdenu** jako proces o charakterze przemysłowym. Związek MoS_2 jest najczęściej używany jako smar lub dodatek smarny, chroni także przed korozją. Inne zastosowanie znajduje jako katalizator lub nośnik katalizatora. Obecnie prowadzone są zaawansowane badania, żeby stosować go jako półprzewodnik, ze względu na to, iż należy do tzw. przejściowych chalcogenków metali. Jest komplementarny do grafenu, przy czym jest niepalny i ma wyższą odporność termiczną. W niniejszych badaniach disiarek molibdenu otrzymywano tzw. mokrą drogą syntezy, w której wykorzystywane są wodne roztwory kwasu cytrynowego, heptamolibdenianu amonu oraz siarczku amonu. Niestety w literaturze naukowej nie można odnaleźć pełnego opisu kinetyki powstawania cząstek disiarczku molibdenu, co znacznie utrudnia modelowanie procesu.
- **proces powstawania kryształów siarczanu baru** z wodnych roztworów siarczanu sodu i chlorku baru (jako proces testowy) ponieważ jest dobrze opisany w literaturze.

Modelowanie

W celu określenia przebiegu procesu mieszania i procesu precypitacji wykorzystano pakiet obliczeniowej mechaniki płynów z zastosowaniem modeli wielkowirowych LES (*Large Eddy Simulations*). Obliczenia w zakresie liczb Reynoldsa $50 \leq Re_{jet} \leq 1000$

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

gdzie: u_{jet} – prędkość średnia w dyszy na wlocie do reaktora.

Modele wielkowirowe wymagają zastosowania odpowiedniego modelu zamknięcia poniżej skali numerycznej. W niniejszej pracy do opisu pola przepływu w obszarze podsiatkowym wykorzystano model dynamiczny *Smagorinskiego-Lilly*. Do modelowania mieszania pasywnego trasaera wykorzystano hipotezę zamykającą opartą na podsiatkowej liczbie *Schmidta*

$$Sc_{sgs} = \frac{D_{sgs}}{v_{sgs}} = 0,4 \quad (2)$$

gdzie:

D_{sgs} i v_{sgs} – odpowiednio podsiatkowa dyfuzja i lepkość.

Kolejnym etapem modelowania złożonych procesów chemicznych jest uzyskanie wiedzy na temat wariacji stężenia w obszarze podsiatkowym. Modele literaturowe można podzielić na dwie główne kategorie: modele bazujące na równaniu transportowym opisującym wariację stężenia i modele wykorzystujące algebraiczne zależności. Przykładem modelu drugiego typu jest model podobieństwa skal *Cooka i Rileya* [1994]. W modelu wariację w obszarze podsiatkowym można wyznaczyć wykorzystując skalę wirów nieco większych. W oryginalnym modelu występuje stała, którą należy wprowadzić a priori. W przypadku mieszania cieczy wartość stałej określono na podstawie modelowania DNS (*Direct Numerical Simulations*) [Michioka i Komori, 2004], jednakże dopiero w pracy *Wojtas i in.* [2015b] wprowadzono dynamiczną stałą, która jest funkcją podstawowych parametrów procesu, takich jak lokalne wartości liczb *Reynoldsa* i *Schmidta*, czy też jakości siatki numerycznej wyrażonej poprzez rozmiar komórki numerycznej.

$$\sigma_{sgs}^2 = c_{\Delta} (\tilde{f}^2 - \tilde{f}^2) \quad (3)$$

$$c_{\Delta} = \left\{ \left[1,70 \left(1 - \left(\frac{\lambda_K}{\Delta} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] + \frac{1,14}{Ba} \left[\frac{\epsilon}{\Delta^3} \left(\frac{v}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \ln Sc \right] \right\} \quad (4)$$

gdzie:

Ba – liczba *Batchelora*,

c_{Δ} – dynamiczny współczynnik w modelu podobieństwa skal,

Δ – lokalny rozmiar komórki numerycznej,

ϵ – szybkość dyssypacji energii,

λ_K – skala *Kołmogorowa*,

v – współczynnik lepkości kinematycznej płynu.

W kolejnych pracach [Wojtas i in., 2015b; 2017] model został zweryfikowany dla płynów o zmiennej wartości liczby *Schmidta* uzyskując bardzo dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi.

W przypadku modelowania procesu precypitacji siarczanu baru lokalne chwilowe wartości szybkości nukleacji i wzrostu oparto na współczynnikach aktywności [Bromley, 1973]. Kinetykę nukleacji siarczanu baru wyrażono następującą empiryczną zależnością:

$$R_N = 1,06 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-44,6}{\ln^2 S_a}\right) + 1,5 \cdot 10^{45} \exp\left(\frac{-3020}{\ln^2 S_a}\right) \quad (5)$$

$$S_a = \frac{c_A c_B}{K_{sa}} \gamma_{AB} \quad (6)$$

gdzie:

S_a – stopień przesylenia,

K_{sa} – termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności,

γ_{AB} – współczynnik aktywności,

c_A, c_B – lokalne stężenia jonów Ba^{2+} i SO_4^{2-} .

W przypadku szybkości wzrostu kryształów wykorzystano zależność:

$$G = k_g \left\{ \frac{\left(c_A - \frac{G}{k_D} \right) \left(c_B - \frac{G}{k_D} \right)}{K_{sa}} \right\}^{0,5} \gamma_{AB} - 1 \quad (7)$$

gdzie:

$k_g = 4,0 \cdot 10^{-11} [m s^{-1}], [Wei i Garside, 1997],$

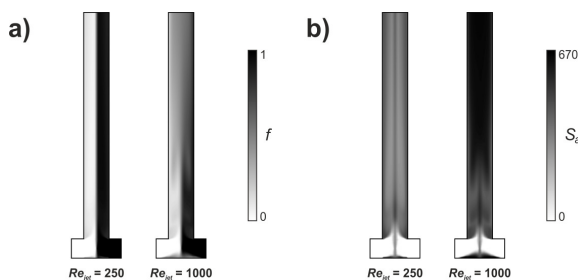
$k_D = 10^{-4} [m s^{-1}][m^3 kmol^{-1}], [Bałdyga i Orciuch, 1997].$

Wyniki analizy stałych czasowych procesu mieszania i precypitacji [Makowski i in., 2012] wykazały, że 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 in., 2012; Wojtas i in., 2015b; 2017]. Wyniki obliczeń porównano z badaniami doświadczalnymi.

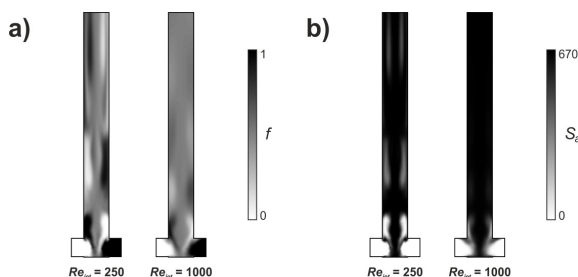
Wyniki i dyskusja

Na rys. 2 i 3 przedstawiono wyniki symulacji numerycznych z zastosowaniem modeli wielkowirowych dla stężenia niereagującego traseru oraz stopnia przesylenia w procesie precypitacji siarczanu baru w obu rozważanych reaktorach zderzeniowych. Wyraźnie widać wzrost intensywności mieszania wraz ze wzrostem wartości Re_{jet} . Lepsze wymieszanie uzyskiwano w reaktorze ze stycznymi wlotami (V-mieszalnik), co można zaobserwować analizując rozkład stężenia traseru i stopnia przesylenia.

Należy zauważyć, że zastosowane w pracy modele wielkowirowe zostały pozytywnie zweryfikowane w układach o identycznej konstrukcji tylko w większej skali ($d_{jet} = 4,6$ mm, $d_{out} = 11$ mm) [Wojtas i in., 2015b].

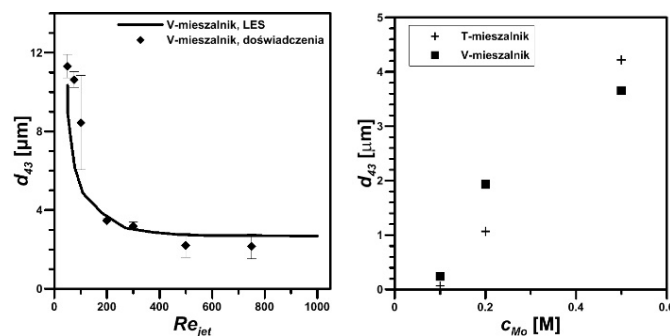


Rys. 2. Rozkłady konturowe w mieszalniku typu T: a) stężenia niereagującego traseru f , b) stopnia przesylenia S_a .



Rys. 3. Rozkłady konturowe w mieszalniku typu V: a) stężenia niereagującego traseru f , b) stopnia przesylenia S_a .

Na rys. 4 przedstawiono wpływ wartości liczby Re_{jet} na średni rozmiar kryształów d_{43} w mieszalniku zderzeniowym typu V. Zastosowany model bardzo dobrze przewidywał wyniki eksperymentalne wzrostu rozmiaru kryształów wraz ze spadkiem intensywności mieszania w układzie. Można zauważyć, że dla przepływów charakteryzujących się liczbą $Re_{jet} > 300$ otrzymuje się stałe wartości rozmiaru kryształów, co świadczy o istnieniu ruchu silnie burzliwego w obszarze zderzenia strumieni. Rys. 4b przedstawia wpływ stężenia wlotowego molibdenu na średni rozmiar kryształów MoS_2 dla $Re_{jet} = 450$. Wzrost rozmiaru kryształów wraz ze stężeniem Mo w badanym zakresie związany jest z dominacją szybkości wzrostu kryształów nad nukleacją. W przypadku najniższych badanych stężeń ($c_{Mo} = 0,1$ M) uzyskano produkt o pożądanym rozmiarach rzędu 60 ± 200 nm.



Rys. 4. a) Wpływ Re_{jet} na średni rozmiar kryształów siarczanu baru, stężenie wlotowe $c_{A0} = c_{B0} = 0,05$ M, b) wpływ stężenia molibdenu na średni rozmiar kryształów disiarczku molibdenu, $Re_{jet} = 450$

Podsumowanie

W pracy zastosowano modele wielkowirowe do przewidywania rozmiarów kryształów powstających w procesie precypitacji w reaktorach zderzeniowych.

Uzyskano prawidłową zgodność wyników doświadczalnych z teoretycznymi dla procesu testowego, co pozwoliło na określenie prawidłowych parametrów prowadzenia procesu o charakterze przemysłowym.

Otrzymano kryształy o pożądanym własnościach produkowane w reaktorze o działaniu ciągłym.

LITERATURA

Bałdyga J., Orciuch W., (1997). Closure problem for precipitation. *Trans. I. Chem. Eng.*, 75(2), 160-170. DOI: 10.1205/026387697523624

Bromley L. A., (1973). Thermodynamic Properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE J.*, 19(2), 313-320. DOI: 10.1002/aic.690190216

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

Johnson, B. K. and Prud'homme, R. K., (2003). Chemical processing and micromixing in confined impinging jets. *AIChE J.*, 49, 2264-2282. DOI: 10.1002/aic.690490905

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.

Michioka T., Komori S., (2004). Large-Eddy Simulation of a turbulent reacting liquid flow. *AIChE J.*, 50, 2705-2720. DOI: 10.1002/aic.10218

Tamir A., (1994). *Impinging-stream reactors*. Elsevier, Amsterdam

Wei H., Garside J., (1997). Application of CFD modelling to precipitation systems. *Trans. I. Chem. Eng.*, 75(A2), 219-227. DOI: 10.1205/026387697523471

Wojtas K., Orciuch W., Makowski Ł., (2015a). Comparison of large eddy simulations and k-ε modelling of fluid velocity and tracer concentration in impinging jet mixers. *Chem. Process Eng.* 36(2), 251-262. DOI: 10.1515/cpe-2015-0017

Wojtas K., Makowski Ł., Orciuch W., Bałdyga J., (2015b). A comparison of subgrid closure methods for passive scalar variance at high Schmidt number. *Chem. Eng. Technol.*, 38(11), 2087-2095. DOI: 10.1002/ceat.201400646

Wojtas K., Orciuch W., Wysocki Ł., Makowski Ł., (2017). Modeling and experimental validation of subgrid-scale scalar variance at high Schmidt numbers. *Chem. Eng. Res. Des.*, 123, 141-151, DOI: 10.1016/j.cherd.2017.05.003