

Magdalena JASIŃSKA, Jerzy BAŁDYGA

e-mail: m.jasinska@ichip.pw.edu.pl

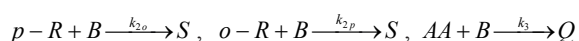
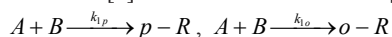
Zakład Inżynierii i Dynamiki Reaktorów Chemicznych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Modelowanie mieszania z reakcją w mieszalniku statycznym typu Kenics

### Wstęp

Mieszalniki przepływowe, często rurowe, zaopatrzone w nieruchome elementy mieszające (*motionless mixers*) są powszechnie znane jako mieszalniki statyczne. Nazwa ta, zastrzeżona początkowo do mieszalników firmy Kenics® Corp., przez powszechność używania uzyskała obecnie status nazwy popularnej. Pierwsze zastosowania mieszalników statycznych sięgają początku lat 50. XX wieku, kiedy zastosowano je do eliminacji niehomogeniczności termicznych podczas transportu stopionych polimerów w rurociągach. Obecnie stosowane są do intensyfikacji wymiany masy i ciepła oraz mieszania w reżimach laminarnym i burzliwym płynów o identycznych i silnie różniących się lepkościach, układów jednofazowych i wielofazowych (gaz-ciecz, ciecz-ciecz, drobne zawiesiny); dotyczy to również mieszania z reakcjami chemicznymi, gdzie mieszalniki statyczne pełnią rolę reaktorów. Proces mieszania polega na zmniejszaniu skali niehomogeniczności i zmianie otoczenia elementów płynu, co generuje powierzchnie materialne i podwyższa gradienty stężenia, przyspieszając w rezultacie dyfuzję molekularną. W mieszalnikach statycznych z przepływem laminarnym osiąga się podział płynu na warstwy i deformację tych warstw, ich dystrybucję rekombinację/reorientację, tworząc generacje coraz cieńszych warstwek; często, szczególnie w nowszych rozwiązaniach, towarzyszy temu destabilizacja przepływu. W przypadku przepływu burzliwego głównym zadaniem elementów statycznych jest generacja wirów burzliwych i redystrybucja płynu przyspieszająca zmianę otoczenia.

Niniejsza praca dotyczy symulacji wpływu mieszania burzliwego na przebieg złożonych, homogenicznych reakcji chemicznych w mieszalniku typu Kenics KMS. Do identyfikacji stanu wymieszania płynu na skalę mikroskopową zastosowano układ reakcji szeregowo-równoległych zachodzących między 1- i 2-naftolami oraz solą kwasu sulfonofenylo-dizoniowego [1], stosowanych uprzednio do badania mieszania w wielu typach urządzeń: począwszy od reaktora zbiornikowego z mieszadłem [2], poprzez mieszalniki statyczne [3], a skończywszy na mikroreaktorze [4] i mieszalniku rotor-stator [5]:



gdzie  $A$  reprezentuje 1-Naftol,  $AA$  2-Naftol,  $B$  oznacza sól diazoniową,  $o-R$  i  $p-R$  to barwniki monoazowe otrzymane z 1-Naftolu,  $S$  to barwnik bis azowy z 1-Naftolu, natomiast  $Q$  to barwnik monoazowy otrzymany z 2-Naftolu. Stan wymieszania płynów w układzie charakteryzuje selektywność. Parametrem informującym o stanie wymieszania jest w tym przypadku selektywność  $X_Q$  definiowana jako ułamek substratu  $B$  przekształconego w produkt  $Q$ .

$$X_Q = c_Q / (c_{or} + c_{pr} + c_Q + 2c_S) \quad (1)$$

### Metoda modelowania

Symulacje dotyczą przepływu i mieszania z reakcją w mieszalniku składającym się z dwunastu elementów typu Kenics, każdy o długości 0,06 m, umieszczonych w rurze o średnicy 0,04 m. Roztwór naftoli  $A$  i  $AA$  płynął przez reaktor, zaś roztwór  $B$  (sól diazoniowa) dozowano z 2 rurek o średnicy  $d_B = 0,001$  m, wprowadzonych prostopadle do osi reaktora między czwartym a piątym elementem statycznym (Rys. 1). Symulacje prowadzono dla warunków podanych w tab. 1 i stosowanych uprzednio w badaniach doświadczalnych [3].



Rys. 1. Mieszalnik statyczny typu Kenics: widoczne elementy statyczne i dwie rurki dozujące substrat  $B$

Tab 1. Warunki doświadczalne dla reakcji Bourne'a

$\mu$ [Pa-s]	$Q = Q_A + Q_B$ [dm <sup>3</sup> /s]	$\alpha (Q_A/Q_B)$	$c_A$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$c_{AA}$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$c_B$ [mol/m <sup>3</sup> ]
0,89	0,25–3,0	3000	0,02	0,08	50

Do modelowania mieszania zastosowano w niniejszej pracy model mieszalnika burzliwego [1] i skorzystano z koncepcji znormalizowanego stężenia inertnego trasaera (*mixture fraction*)  $f = c_B^0 / c_{B0}$ . Pole lokalnego, znormalizowanego i uśrednionego stężenia  $\langle f \rangle$ , opisuje stan wymieszania płynu w skali makroskopowej. Lokalny stan mezo- i mikromieszania określa wariancja  $\sigma_s^2$ , generowana przez niehomogeniczności dużej skali (drugi wyraz po prawej stronie zal. (2)), zanikająca w wyniku mikromieszania z szybkością  $G\sigma_s^2$ :

$$\langle u_j \rangle \frac{\partial \sigma_s^2}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ (D + D_T) \frac{\partial \sigma_s^2}{\partial x_j} \right] + 2D_T \left( \frac{\partial \langle f \rangle}{\partial x_j} \right)^2 - G\sigma_s^2 \quad (2)$$

gdzie  $D_T$  to współczynnik dyfuzji burzliwej, a  $\sigma_s^2$  to wariancja w obszarze lepkościowo-dyfuzyjnym widma burzliwego. Znormalizowana wariancja to stopień segregacji,

$$I_s = \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2(0)} = \frac{\sigma_s^2}{f(1-f)}$$

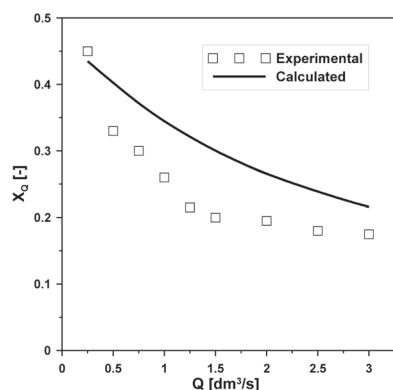
Mieszanie na skalę molekularną polega na spadku  $I_s$  od 1 do 0. W pracy do określenia szczegółów struktury mieszaniny i zamknięcia uśrednionego wyrazu kinetycznego reakcji chemicznej w przepływie burzliwym zastosowano model dwuotoczeniowy Pattersona. Model ten został opisany, a jego ograniczenia przedyskutowane w pracy [1]. Jest to model przybliżony, który umożliwia śledzenie ewolucji uśrednionej, lokalnej kinetyki w zależności od lokalnych stężeń średnich reagentów i lokalnych wartości stopnia segregacji:

$$\langle r_A \rangle = kc_{Am}c_{Bm}(1 - I_s) = k \frac{(\langle c_A \rangle - \langle c_A \rangle_0 I_s)(\langle c_B \rangle - \langle c_B \rangle_0 I_s)}{1 - I_s} \quad (3)$$

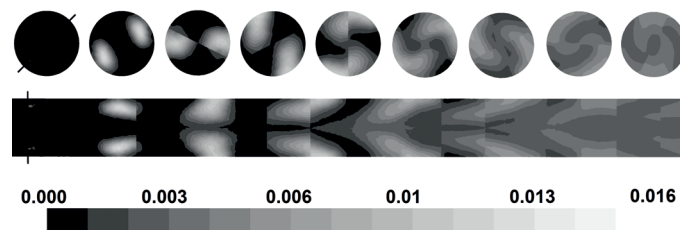
Model mieszalnika burzliwego i zamknięcie Pattersona wprowadzono do środowiska obliczeniowej mechaniki płynów (CFD) w celu jednoczesnego obliczania pola przepływu i stężeń składników. Symulacje prowadzono w układzie 3-wymiarowym przy wykorzystaniu trzech modeli  $k$ - $\epsilon$ : standardowego, RNG i Realizable. Siatka niestrukturalna zawierała około 900 000 komórek.

### Wyniki i dyskusja

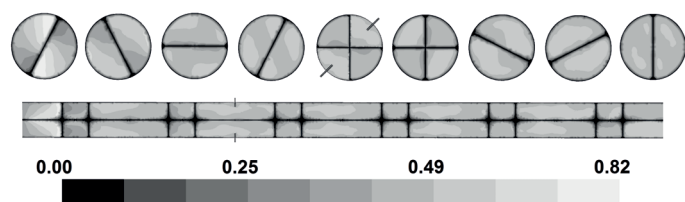
Rys. 2 prezentuje porównanie obliczonych przy użyciu modelu standardowego wartości selektywności produktu  $Q$  z wynikami doświadczeń [3], w zależności od całkowitego natężenia przepływu  $Q$  w granicach między 0,25 i 3 dm<sup>3</sup>/s. Przykładowe wyniki obliczeń obejmujące rozkłady prędkości, rozkłady stężenia oraz wariancji stężenia inertnego trasaera, jak również rozkłady stężenia jednego z substratów ( $A$ ) i produktów ( $Q$ ), pokazano na rys. 2 i 4–8.



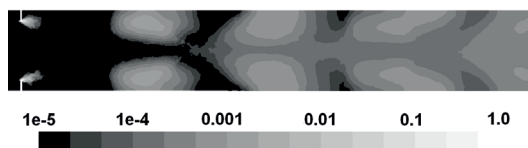
Rys. 2. Selektywność  $X_Q$ . Porównanie wyników doświadczeń z wynikami obliczeń



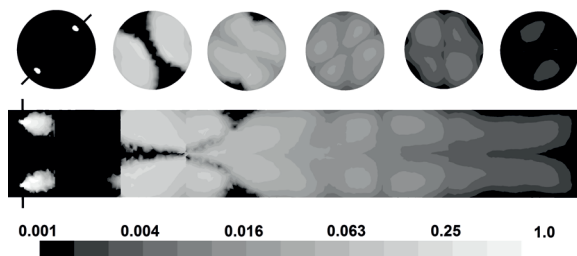
Rys. 8. Rozkład stężenia produktu  $Q$  w mieszalniku statycznym *Kenics* dla  $Q = 3 \text{ dm}^3/\text{s}$ . Rozkłady w przekrojach  $z = 0,24, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,55, 0,6$  i  $0,65 \text{ m}$



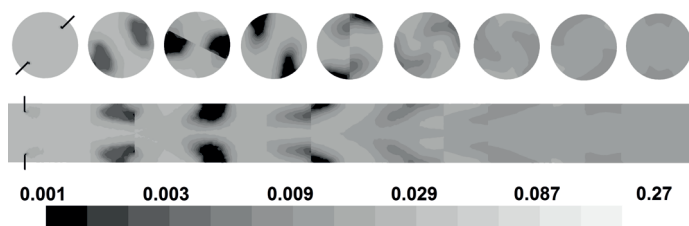
Rys. 3. Mieszalnik statyczny typu *Kenics*: rozkład prędkości dla  $Q = 0,5 \text{ dm}^3/\text{s}$ . Rozkłady w przekrojach  $z = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,24, 0,3, 0,35, 0,4$  i  $0,45 \text{ m}$



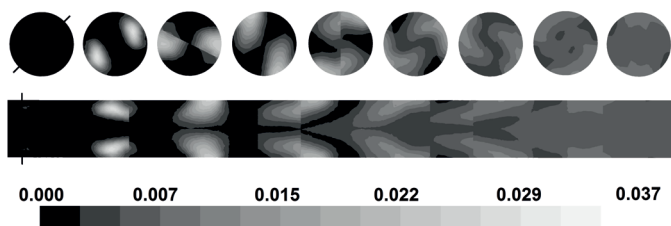
Rys. 4. Rozkład stężenia inertnego traseru w mieszalniku statycznym *Kenics* dla  $Q = 0,5 \text{ dm}^3/\text{s}$



Rys. 5. Rozkład wariacji stężenia inertnego traseru w mieszalniku statycznym *Kenics* dla  $Q = 0,5 \text{ dm}^3/\text{s}$ . Rozkłady w przekrojach  $z = 0,24, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45$  i  $0,5 \text{ m}$



Rys. 6. Rozkład stężenia substratu  $A$  w mieszalniku statycznym *Kenics* dla  $Q = 0,5 \text{ dm}^3/\text{s}$ . Rozkłady w przekrojach  $z = 0,24, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,55, 0,6$  i  $0,65 \text{ m}$



Rys. 7. Rozkład stężenia produktu  $Q$  w mieszalniku statycznym *Kenics* dla  $Q = 0,5 \text{ dm}^3/\text{s}$ . Rozkłady w przekrojach  $z = 0,24, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,55, 0,6$  i  $0,65 \text{ m}$

Na rysunkach obserwujemy silny wpływ natężenia przepływu na pole przepływu, mieszanie, stężenia poszczególnych reagentów i w rezultacie na selektywność reakcji diazowania. Rys. 2 pokazuje, że wyniki symulacji są zawyżone w stosunku do wyników doświadczeń. Wynika to z jednej strony z niedoskonałości modelu  $k-\epsilon$  (moc dyssypowana obliczana przez całkowanie szybkości dyssypacji energii w układzie jest niemal dwukrotnie mniejsza od mocy obliczanej ze spadku ciśnienia), z drugiej strony z niedoskonałości modelu *Pattersona*. Niemniej, choć różnice pomiarów i przewidywań sięgają 30%, to jednak bez dobierania czy korygowania stałych modelu, trend wpływu mieszania na przebieg procesu został przewidziany prawidłowo. Przedstawiony sposób modelowania pozwala przy tym na stosunkowo szybkie obliczenia. Model  $k-\epsilon$  ma znane ograniczenia (patrz [1], s. 135–136) i w swojej standardowej postaci winien być używany dla dużych wartości liczby *Reynoldsa*; w niniejszej pracy liczba *Reynoldsa* oparta na mikroskali *Taylor*  $Re_\lambda = (2/3)k\sqrt{15}/(\epsilon\nu)^{0,5}$  dla  $Q = 0,25 \text{ dm}^3/\text{s}$  wynosi 21,6, co oznacza, że dla małych przepływów model ten może zawodzić. Porównanie wyników uzyskanych przy użyciu modelu standardowego  $k-\epsilon$  z modelami RNG i *Realizable* zamieszczone w tab. 2, pokazuje jednak, że przynajmniej w przypadku niniejszej pracy model standardowy daje najlepszą zgodność z wynikami doświadczeń.

Tab 2. Wyniki obliczeń: porównanie modeli  $k-\epsilon$

Q [dm <sup>3</sup> /s]	$X_Q$ , model $k-\epsilon$		
	Standard	RNG	Realizable
0,25	0,435	0,456	0,447
3	0,216	0,243	0,238

## Wnioski

1. Wyniki przedstawionej w pracy metody modelowania pokazują, że zastosowany układ złożonych reakcji testowych może być z powodzeniem wykorzystany do opisu stanu wymieszania na skalę molekularną w mieszalnikach statycznych typu *Kenics*.
2. Model prawidłowo przewiduje trendy obserwowane w doświadczeniach.
3. Model *Pattersona*, który tylko w przybliżeniu odtwarza szczegóły struktury mieszaniny można w przyszłości zastąpić metodą PDF beta [1], należy też rozważyć wykorzystanie modeli  $k-\omega$  i LES. Może to poprawić jakość symulacji, jednak wydłuży znacznie czas obliczeń.

## LITERATURA

- [1] J. Baldyga, J.R. Bourne: Turbulent mixing and chemical reactions. Wiley, Chichester 1999.
- [2] J. Lenzner: Der Einsatz rascher, kompetitiver Reaktionen zur Untersuchung von Mischeinrichtungen. Ph.D. Thesis No. 9469, ETH Zürich, 1991.
- [3] J. Baldyga, J.R. Bourne, S.J. Hearn: Chemical Engineering Science **52**, 457 (1997).
- [4] K. Malecha, L. Golonka, J. Baldyga, M. Jasińska, P. Sobieszuk: Sensors and Actuators B: Chemical **143**, 400 (2009).
- [5] J. Baldyga, A. Kowalski, M. Cooke, M. Jasińska: Chemical and Process Engineering **28**, 867 (2007).