

Łukasz MAKOWSKI, Wojciech ORCIUCH, Jerzy BAŁDYGA

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

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Zastosowanie modeli wielkowirowych do symulacji przebiegu precypitacji siarczanu baru w reaktorach zderzeniowych

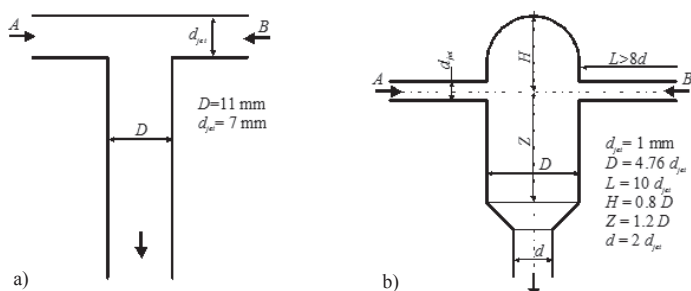
Wstęp

Proces strącania trudno rozpuszczalnych, drobnokrystalicznych substancji spotyka się w wielu technologiach przemysłowych. Dobrym jego przykładem jest precypitacja, czyli wytrącanie z roztworów wodnych mikro- i nanoproszków, produktów szybkich reakcji chemicznych [Baldyga i Bourne, 1999]. Ważne jest, że poprzez dobór warunków procesowych można w tym procesie wpływać na morfologię i rozkład rozmiarów cząstek produktu, a zatem wpływać na własności determinujące jego jakość.

W niniejszej pracy, na przykładzie testowej reakcji precypitacji siarczanu baru, przedstawiono wpływ wybranych parametrów fizycznych na cechy produktu końcowego, w szczególności – na średni rozmiar cząstek. W ostatnich latach wraz z rozwojem możliwości obliczeniowych (wzrost mocy komputerowej) do modelowania przebiegu złożonych procesów coraz częściej stosuje się modele wielkowirowe LES (*Large Eddy Simulation*). Modele wielkowirowe bazują na obserwacji, że energia kinetyczna burzliwość jest zdominowana przez ruchy dużej skali, które zależne są od geometrii przepływu, podczas gdy dysypacja energii kinetycznej ma miejsce w obszarze skal małych, gdzie bezpośrednie efekty geometrii są mniej znaczące. Stosowanie modeli burzliwości, polegające na domykanii układów równań bilansowych, ogranicza się w rezultacie do skal małych, co jedynie pośrednio wpływa na symulację wirów dużych.

Metodyka badań

Jako reaktory testowe wybrano dwa typy reaktorów zderzeniowych: reaktor rurowy z mieszalnikiem zderzeniowym typu T – mieszalnik oraz reaktor zderzeniowy typu CIJR (*Confined Impinging Jets Reactor*). Reaktory przepływowe są często wyposażane w głowice zderzeniowe, a to ze względu na dążenie do *natychmiastowego* zmieszania kontaktowanych płynów. Płyny wprowadzane do układu przepływają przez obszar o wysokich wartościach szybkości dysypacji energii w strefie zderzenia się strumieni wlotowych, bez możliwości jego ominięcia. Obszar ten występuje na skutek zmiany energii kinetycznej strumieni wlotowych w ruch silnie burzliwy, powodowany kolizją i gwałtowną zmianą kierunku przepływu strumieni w bardzo małej przestrzeni wewnętrznej reaktora. W ostatnich latach można zaobserwować wiele prac dotyczących zastosowań praktycznych tych reaktorów, w szczególności do uzyskiwania nanocząstek [Johnson i Prud'homme, 2003; Lince i in., 2008]. Schemat reaktorów zderzeniowych i sposób ich zasilania przedstawiono na rys. 1.



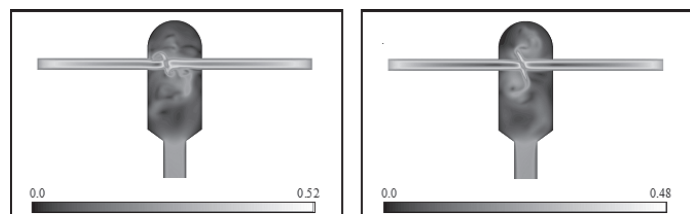
Rys. 1. Schemat reaktorów badawczych, a) reaktorze rurowym z mieszalnikiem zderzeniowym typu T – mieszalnik, b) reaktor typu *Confined Impinging Jets Reactor*

Do badań wpływu sposobu kontaktowania reagentów na rozmiary cząstek produktu wybrano badany już wcześniej [Baldyga i Bourne, 1999] proces precypitacji jonowej typu $A^+ + B^- \rightarrow P\downarrow$. Jako reakcję testową wybrano precypitację siarczanu baru z wodnych roztworów siarczanu sodu i chlorku baru. Jak pokazuje rys. 1, roztwór $BaCl_2$ podawano do reaktora poprzez wlot A, zaś roztwór Na_2SO_4 poprzez wlot B.

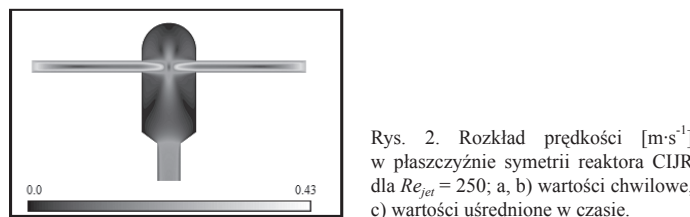
Obliczenia pola przepływu i stężenia niereagującego traseru wykonano z wykorzystaniem pakietu obliczeniowej mechaniki płynów *Ansys Fluent 14*. Do odwzorowania geometrii układu zastosowana została siatka strukturalna, silnie zagęszczona w obszarze intensywnego mieszania, czyli w obszarze w którym spodziewane są największe wartości gradientów stężenia oraz w okolicach ścianek układu, gdzie spodziewane są największe wartości gradientów prędkości. Siatka numeryczna zawierała około 800 000 hekshedralnych komórek obliczeniowych w przypadku T – mieszalnika oraz 1 000 000 w przypadku reaktora CIJR. Obliczenia prowadzono dla zakresu wartości liczby *Reynoldsa* $250 \leq Re_{jet} \leq 1500$ gdzie:

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

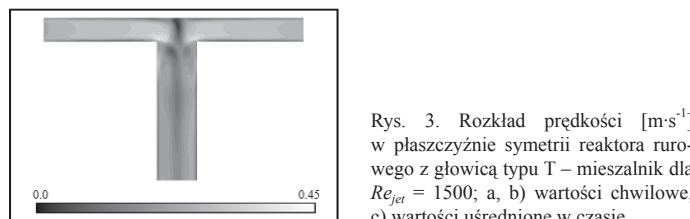
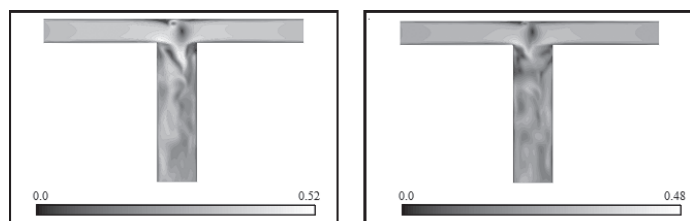
W niniejszej pracy do symulacji przepływu płynu w obszarze podsiatkowym zastosowano model dynamiczny [Germano i in., 1991; Lilly, 1992]. Na rys. 2 przedstawiono rozkłady prędkości dla reaktora CIJR, a na rys. 3 – reaktora rurowego z głowicą typu T – mieszalnik.



Rys. 2. Rozkład prędkości [$m \cdot s^{-1}$] w płaszczyźnie symetrii reaktora CIJR dla $Re_{jet} = 250$; a, b) wartości chwilowe, c) wartości uśrednione w czasie.



Rys. 3. Rozkład prędkości [$m \cdot s^{-1}$] w płaszczyźnie symetrii reaktora rurowego z głowicą typu T – mieszalnik dla $Re_{jet} = 1500$; a, b) wartości chwilowe, c) wartości uśrednione w czasie.



Należy zauważyć, że rozkłady chwilowe prędkości nie są symetryczne. Oczywiście uśrednione w czasie wyniki obliczeń wielkowirowych pokazują symetrię przepływu uśrednionego. Efekty takie zaobserwowano zarówno w przypadku badań doświadczalnych przy zastosowaniu pomiarów laserowych, jak też w przypadku obliczeń przy użyciu modeli DNS [Schwertfirm i Manhart, 2010; Icardi i in., 2011].

Podsiatkowe modelowanie mieszania niereagującego trasaera w obliczeniach wielkowirowych oparto na wykorzystaniu stałej podsiatkowej liczby Schmidta:

$$Sc_{sgs} = \frac{V_{sgs}}{D_{sgs}} \quad (2)$$

Szybkość nukleacji siarczanu baru opisano z wykorzystaniem prostego modelu empirycznego:

$$R_N = k_n \Delta c^n \quad (3)$$

przy czym siłę napędową w powyższym równaniu zdefiniowano zależnością:

$$\Delta c = \sqrt{c_A c_B} - \sqrt{K_S} \quad (4)$$

gdzie c_A i c_B to lokalne stężenia jonów Ba_2^+ i SO_4^{2-} , zaś K_S to iloczyn rozpuszczalności siarczanu baru. Na podstawie danych eksperymentalnych [Nielsena, 1969], [Bałdyga i in., 1995] oszacowali wartość stałych k_n oraz n w równ. (3) uzyskując poniższe wartości:

dla $\Delta c < 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $k_n = 6,00 \cdot 10^{12}$, $n = 1,775$;

dla $\Delta c \geq 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $k_n = 2,53 \cdot 10^{39}$, $n = 15$.

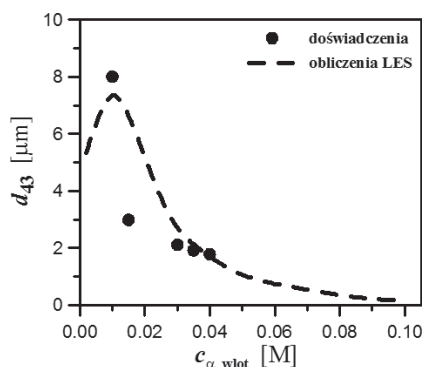
Przy opisie szybkość wzrostu kryształów uwzględniono dwa główne mechanizmy: szybkość transportu masy z głębi roztworu do powierzchni cząstki oraz integrację powierzchniową:

$$G = k_r (\sqrt{c_A c_B} - \sqrt{K_S})^2 = k_D (c_B - c_{Bi}) = (c_A - c_{Ai}) \quad (5)$$

gdzie $k_r = 0,58 \text{ (dm} \cdot \text{s}^{-1}) \text{ (dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$, $k_D = 10^{-3} \text{ (dm} \cdot \text{s}^{-1}) \text{ (dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$. Indeks dolny i odnosi się do warunków na powierzchni ciała stałe/roztwór.

Bilans populacji dla kryształów rozwiązano metodą momentów. Ze względu na zastosowany zakres stężeń początkowych i relatywnie niskie wartości przesylenia w obliczeniach pominięto procesy agregacji i rozpadu cząstek, co zostało potwierdzone doświadczalnie.

Obliczenia przebiegu procesu precypitacji z wykorzystaniem modeli wielkowirowych wymagają adekwatnej procedury modelowania obszaru podsiatkowego. W niniejszym artykule zastosowano metodę analizy stałych czasowych dla procesów mieszania i precypitacji [Bałdyga i Bourne, 1999] wykorzystaną już w pracy [Makowskiego i in., 2012] do analizy procesu precypitacji w mieszalnikach zderzeniowych. W tej ostatniej pracy wykazano, że dla rozważanych stężeń nie ma potrzeby stosowania modelu zamknięcia dla mieszania w obszarze podsiatkowym. Pominięcie fluktuacji stężenia w obszarze podsiatkowym znacząco przyspiesza obliczenia numeryczne. Wyniki modelowania dla reaktora zderzeniowego typu T – mieszalnik porównano z wynikami doświadczalnymi na rys. 4. Pomiar rozkładu rozmiarów cząstek wykonano przy użyciu miernika Coulter-Multisizer.

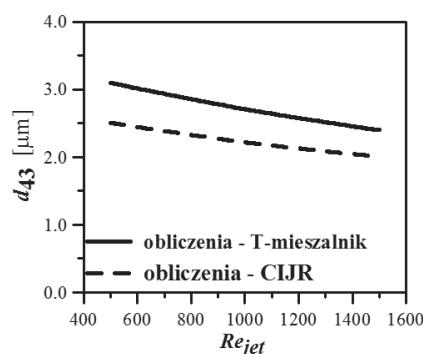


Rys. 4. Wpływ stężenia wlotowego, $c_{\alpha, wlot} = c_{BaCl_2, wlot} = c_{H_2SO_4, wlot}$, na średni rozmiar kryształów d_{43} ; $Re_{jet} = 1008$

Wyniki i dyskusja

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. Więcej wyników i ich szersze omówienie przedstawiono w pracy [Makowski i in., 2012].

Na rys. 5 przedstawiono wpływ intensywności mieszania, wyrażonego tutaj poprzez wartość liczby Reynoldsa, Re_{jet} , na średni końcowy rozmiar cząstek d_{43} , uzyskanych dla obu rozważanych reaktorów. Mniejsze cząstki otrzymano w reaktorze CIJR, co wskazuje na szybsze mieszanie w tym reaktorze dla takiej samej wartości liczby Reynoldsa, Re_{jet} . Analiza wyników wskazuje, że obliczenia wielkowirowe można z powodzeniem stosować do przewidywania wpływu prędkości wlotowych w reaktorach zderzeniowych na końcowy średni rozmiar kryształów.



Rys. 5. Wpływ wartości liczby Reynoldsa, Re_{jet} , na średni rozmiar kryształów d_{43} ; $c_{\alpha, wlot} = c_{BaCl_2, wlot} = c_{H_2SO_4, wlot} = 30 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

LITERATURA

- Bałdyga J., Bourne J.R., 1999. Turbulent Mixing and Chemical Reactions, Wiley, Chichester
- Bałdyga J., Podgórska W., Pohorecki R., 1995. Mixing-precipitation model with application to double feed semibatch precipitation. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1281-1300, DOI: 10.1016/0009-2509(95)98841-2
- Germano M., Piomelli U., Moin P., Cabot W.H., 1991. A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model. *Phys. Fluids*, **3**, 1760-1765, DOI: 10.1063/1.857955
- Icardi M., Gavi E., Marchisio D.L., Olsen M.G., Fox R.O., Lakehal D., 2011. Validation of LES predictions for turbulent flow in a Confined Impinging Jets Reactor. *Applied Mathematical Modelling*, **35**, 4, 1591-1602, DOI: 10.1016/j.apm.2010.09.035
- Johnson B.K., Prud'homme R.K., 2003. Chemical processing and micromixing in Confined Impinging Jets. *AIChE J.*, **49**, 9, 2264-2282, DOI: 10.1002/aic.690490905
- Lilly D.K., 1992. A proposed modification of the Germano subgrid-scale closure method. *Phys. Fluids*, **4**, 3, 633-635, DOI: 10.1063/1.858280
- Lince F., Marchisio D.L., Barresi A.A., 2008. Strategies to control the particle size distribution of poly-ε-caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, **322**, 2, 505-515, DOI: 10.1016/j.jcis.2008.03.033
- Makowski Ł., Orsiuch 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
- Nielsen A.E., 1969. Nucleation and growth of crystals at high supersaturation. *Kristall und Technik*, **4**, 1, 17-38, DOI: 10.1002/crat.19690040105
- Schwertfirm F., Manhart M., 2010. A Numerical Approach for Simulation of Turbulent Mixing and Chemical Reaction at High Schmidt Numbers. *Micro and Macro Mixing Heat and Mass Transfer*, **4**, 305-324, DOI: 10.1007/978-3-642-04549-3_17

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2011-2013 jako projekt badawczy (Grant nr N N209 029240).