

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

PRACE NAUKOWE

INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ

POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Zeszyt 13

Gliwice 2009

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Jerzy Skrzypek,
Grażyna Bartelmus, Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Ryszard Pawełczyk

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2009

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 2,9

Druk i oprawa:
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11
tel./fax (071) 78 99 218
argi@wr.home.pl

SPIS TREŚCI

1. Jolanta Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik
Modelowanie kinetyki wzrostu kryształów soli podwójnej
 $2Na_2SO_3 \cdot 3Na_2SO_4$ w przypadku szybkości wzrostu zależnej
od rozmiarów5
2. Aleksandra Janusz-Cygan, Marek Tańczyk, Krzysztof Warmuziński
Wpływ warunków hydrodynamicznych przepływu w module
membranowym na proces rozdzielenia mieszaniny CO_2/H_2 15
3. Krystian Pindur, Ryszard Pawełczyk, Jolanta Jaschik
Otrzymywanie mikrokryształów siarczanu baru na drodze reaktywnej
kryształizacji zachodzącej w strefie zderzenia strumieni reagentów29
4. Grażyna Bartelmus, Damian Kasperczyk, Mieczysław Jaroszyński
Badania wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej dla
polipropylenowych pierścieni Ralu43

CONTENTS

1. Jolanta Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik
Modelling of size-dependent crystal growth rate of double salt
 $2Na_2SO_3 \cdot 3Na_2SO_4$ crystals5
2. Aleksandra Janusz-Cygan, Marek Tańczyk, Krzysztof Warmuziński
The impact of hydrodynamic conditions in a membrane module on the
separation of CO_2/H_2 mixture15
3. Krystian Pindur, Ryszard Pawełczyk, Jolanta Jaschik
Producing of barium sulphate microcrystals by reactive precipitation
in collision zone of reagents streams29
4. Grażyna Bartelmus, Damian Kasperczyk, Mieczysław Jaroszyński
Investigation of mass transfer in the liquid and gas phase for
polypropylene Ralu rings43

JOLANTA JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

MODELOWANIE KINETYKI WZROSTU KRYSZTAŁÓW SOLI PODWÓJNEJ $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ W PRZYPADKU SZYBKOŚCI WZROSTU ZALEŻNEJ OD ROZMIARÓW

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono analizę krzywych gęstości populacji kryształów soli podwójnej $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ otrzymanych w badaniach doświadczalnych w krystalizatorze MSMPR. Zbadano użyteczność wybranych modeli szybkości wzrostu kryształów zależnej od rozmiarów do opisu otrzymywanych w pomiarach krzywych rozkładu rozmiarów kryształów, a także wyznaczonych na ich podstawie rzeczywistych zależności szybkości wzrostu od rozmiarów. Stwierdzono najlepszą zgodność danych doświadczalnych z obliczeniami dla dwuparametrowego modelu Mydlarza-Jonesa.

The experimental data of population density distribution of double salt $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ crystals obtained in MSMPR crystallizer were analysed using size-dependent growth rate model. The usefulness of different models was demonstrated by fitting them to experimental data of population density and to the actual relation between the growth rate and particle size, obtained from crystal size distribution. Two-parameter model of Mydlarz-Jones was found to give the best approximation.

1. WPROWADZENIE

Jednym z podstawowych zagadnień związanych z modelowaniem i projektowaniem krystalizatorów jest umiejętność przewidywania rozkładu rozmiarów kryształów lub środkowego rozmiaru liniowego dla określonych warunków pracy krystalizatora (wydajność, czas przebywania). Rozkład rozmiarów kryształów uwarunkowany jest przede wszystkim kinetyką dwóch podstawowych procesów składowych krystalizacji: kinetyką zarodkowania i kinetyką wzrostu kryształów. W rzeczywistych krystalizatorach przemysłowych oba procesy składowe krystalizacji, tj. zarodkowanie i wzrost kryształów, jak i etap wytwarzania przesyconia, zachodzą jednocześnie w tych samych warunkach fizykochemicznych i hydrodynamicznych, w środowisku o takim samym przesyconiu. Stąd największą wartość praktyczną mają badania doświadczalne

kinetyki krystalizacji prowadzone w warunkach jednoczesnego zarodkowania i wzrostu kryształów [1,2].

Najbardziej znanym i powszechnie stosowanym sposobem jednoczesnego pomiaru szybkości zarodkowania i wzrostu kryształów, jest metoda wykorzystująca model krystalizatora MSMPR (*Mixed Suspension Mixed Product Removal*), opracowany przez Randolpha i Larsona [3]. W krystalizatorze spełniającym założenia modelu MSMPR (praca w stanie ustalonym, idealne wymieszanie zawiesiny, niesklasyfikowany odbiór produktu, brak procesów dodatkowych), w układzie bez dyspersji szybkości wzrostu, otrzymuje się kryształy, których gęstość populacji przedstawiona w półlogarytmicznym układzie współrzędnych jest linią prostą. Jednak dla wielu układów rzeczywistych obserwuje się odstępstwo od prostoliniowego przebiegu gęstości populacji, w szerokim zakresie rozmiarów. Zakrzywienie na wykresie gęstości populacji w zakresie bardzo małych cząstek spowodowane jest najczęściej dyspersją szybkości wzrostu kryształów i/lub szybkością zależną od rozmiarów. W literaturze znanych jest wiele modeli opisujących oba mechanizmy wzrostu kryształów [2, 4-8].

W przypadku występowania dyspersji szybkości wzrostu lub szybkości wzrostu zależnej od rozmiarów, przy jednoczesnym spełnieniu pozostałych założeń modelu MSMPR, w ogólnym bilansie populacji kryształów uwzględnić należy zmienność szybkości wzrostu kryształów, co daje następującą postać bilansu:

$$\frac{d[G(L)n(L)]}{dL} = \frac{-n(L)}{\tau} \quad (1)$$

Rozwiązanie równania (1) dla rozmaitych modeli wzrostu kryształów dostępne jest w literaturze. W pracy przedstawiono analizę krzywych rozkładu rozmiarów kryształów (RRK) soli podwójnej $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ [9], otrzymanych w krystalizatorze MSMPR, z uwzględnieniem różnych modeli szybkości wzrostu zależnej od rozmiarów.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Badania kinetyki krystalizacji soli podwójnej $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ wykonano w szklanym krystalizatorze wyparnym typu MSMPR o pojemności ok. $0,2 \text{ dm}^3$, pod ciśnieniem 430 hPa, w temperaturze ok. 80°C . Opis aparatury doświadczalnej, zastosowanej metodyki pomiaru oraz wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w pracy [9]. Otrzymano 14 punktów doświadczalnych: 8 w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ oraz 6 w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{NaHSO}_3)/\text{H}_2\text{O}$. W obu układach pomiary prowadzono, gdy stosunek stężeń Na_2SO_3 do Na_2SO_4 w roztworze wejściowym wynosił ok. 1:1 (wyrażony w % wag.).

Badania rozkładu rozmiarów kryształów wykonano za pomocą laserowego analizatora *Mastersizer S* firmy Malvern, po zdyspergowaniu wysuszonych wcześniej kryształów w izopropanolu. Otrzymywany w wyniku analizy rozkład jest rozkładem

objętościowym, a liniowy rozmiar cząstki wyrażony jest jako zastępcza średnica objętościowa, tzn. średnica kuli o objętości równej objętości cząstki mierzonej. Dla wszystkich punktów pomiarowych stwierdzono zakrzywienie na wykresie gęstości populacji w zakresie małych cząstek, charakterystyczne dla dyspersji szybkości wzrostu lub szybkości zależnej od rozmiarów [2]. W pracy [9] parametry kinetycznego procesu krystalizacji wyznaczano z prostoliniowego odcinka gęstości populacji, korzystając z modelu idealnego krystalizatora MSMPR. W prezentowanej pracy przedstawiono analizę przydatności wybranych modeli matematycznych szybkości wzrostu zależnej od rozmiarów do opisu krzywych gęstości populacji kryształów, zwłaszcza w zakresie małych cząstek.

3. MODELE SZYBKOŚCI WZROSTU KRYSZTAŁÓW

Do opisu otrzymanych krzywych gęstości populacji soli podwójnej wybrano 5 spośród opisanych w literaturze modeli szybkości zależnej od rozmiarów: jeden z najbardziej znanych model ASL [4], dwa modele Rojkowskiego [2] – hiperboliczny i wykładniczy oraz dwa modele wykładnicze opracowane przez Mydlarza-Jonesa [6-8] – dwuparametrowy i trójparametrowy.

W **modelu ASL** zależność szybkości wzrostu kryształów od ich rozmiarów opisuje równanie [1,4]:

$$G(L) = G_0 \left[1 + \frac{L}{G_0 \tau} \right]^{-b} \quad 0 < b < 1 \quad (2)$$

gdzie G_0 jest prędkością wzrostu kryształów o rozmiarze zerowym i jest funkcją przesylenia, temperatury, intensywności mieszania itp. [7], a b jest wielkością stałą dla danego układu i określa wpływ rozmiaru kryształu na szybkość wzrostu i rozkład rozmiarów kryształów. Rozwiązanie równania (1) z uwzględnieniem zależności (2) daje następujące wyrażenie na gęstość populacji w krystalizatorze MSMPR:

$$n(L) = n_0 [1 + \gamma L]^{-b} \exp \left[\frac{1 - (1 + \gamma L)^{1-b}}{1 - b} \right] \quad (3)$$

gdzie: $\gamma = 1/(G_0 \tau)$.

Podstawową wadą modelu ASL jest wynikająca z postaci funkcji $G(L)$ zależność, że dla rosnącej wartości L szybkość $G(L)$ również rośnie w sposób ciągły. Liczne obserwacje i badania doświadczalne pokazują natomiast, że szybkość wzrostu kryształów posiada pewną graniczną wartość, po osiągnięciu której przestaje wzrastać. Wady tej nie posiadają pozostałe spośród wybranych modeli wzrostu kryształów.

Wykładniczy **dwuparametrowy model Mydlarza-Jonesa (MJ-2)** zakłada następującą postać zależności szybkości wzrostu od wielkości kryształów [6, 7]:

$$G(L) = G_m [1 - \exp(-aL)] \quad (4)$$

gdzie G_m to szybkość wzrostu kryształów o rozmiarze nieskończenie wielkim, natomiast a to współczynnik empiryczny. Rozwiązanie bilansu populacji (równanie 1) dla tego modelu daje następującą postać funkcji gęstości populacji:

$$n(L) = n^* \exp[a(L - L^*)] \left[\frac{\exp(aL) - 1}{\exp(aL^*) - 1} \right]^{(-1 - a\tau G_m) / a\tau G_m} \quad (5)$$

gdzie: L^* to dowolnie wybrany rozmiar kryształu, a n^* odpowiadająca temu rozmiarowi wartość gęstości populacji. Równanie (5) nie pozwala określać gęstości populacji zarodków o rozmiarze $L=0$, można jednak jako L^* wybrać dowolny rozmiar bliski zeru [7]. W prezentowanej pracy obliczenia wykonano dla $L^*=2 \mu\text{m}$.

W modelu **trójparametrowym Mydlarza-Jonesa (MJ-3)** szybkość wzrostu kryształów opisuje równanie [8]:

$$G = G_m \{1 - \exp[-a(L + c)]\} \quad (6)$$

co daje następującą postać funkcji gęstości populacji:

$$n(L) = n_0 \exp(aL) \left(\frac{\exp[a(L + c)] - 1}{\exp(ac) - 1} \right)^{(-1 - a\tau G_m) / a\tau G_m} \quad (7)$$

gdzie: a i c ($a>0$ i $c>0$) to parametry wyznaczone empirycznie.

Dwuparametrowy model Mydlarza-Jonesa jest ważny tylko dla rozmiarów kryształów $L>0$. Dla zerowej wartości rozmiaru zarodka, wg równania (4) szybkość wzrostu przyjmuje wartość 0; a więc zarodki o $L=0$ nie mogą rosnąć. W przypadku stosowania tego modelu Mydlarza-Jonesa zarodkom trzeba przypisać określony niezerowy rozmiar. W modelu trójparametrowym MJ-3, rozmiar zarodka (c) wyznaczany jest empirycznie.

Najbardziej ogólny opis szybkości wzrostu kryształów umożliwiają modele Rojkowskiego, które zakładają zarówno minimalną wartość szybkości wzrostu zarodków o rozmiarze zerowym, jak i maksymalną szybkość wzrostu dla kryształów o rozmiarze nieskończenie wielkim.

W **modelu wykładniczym Rojkowskiego (ROJK-W)** wzrost kryształów opisuje równanie [2]:

$$G(L) = G_m - (G_m - G_0) \exp(-aL) \quad (8)$$

gdzie G_m to szybkość wzrostu kryształów o rozmiarze nieskończenie wielkim, G_0 to szybkość wzrostu kryształów o rozmiarze zerowym, a – współczynnik nie mający sensu fizycznego. Odpowiadające równaniu (8) rozwiązanie bilansu populacji przyjmuje następującą postać:

$$n(L) = n_0 \left[\frac{G_0}{G_m - (G_m - G_0) \exp(-aL)} \right]^{-1+1/(aG_m\tau)} \exp\left(\frac{-L}{G_m\tau}\right) \quad (9)$$

Model hiperboliczny Rojkowskiego (ROJK-H) [2]:

$$G(L) = G_m - \frac{G_m - G_0}{1 + \varphi L} \quad (10)$$

gdzie φ to stała, nie posiadająca sensu fizycznego, a G_m i G_0 mają takie samo znaczenie jak w modelu wykładniczym. Gęstość populacji dla tego przypadku opisuje równanie:

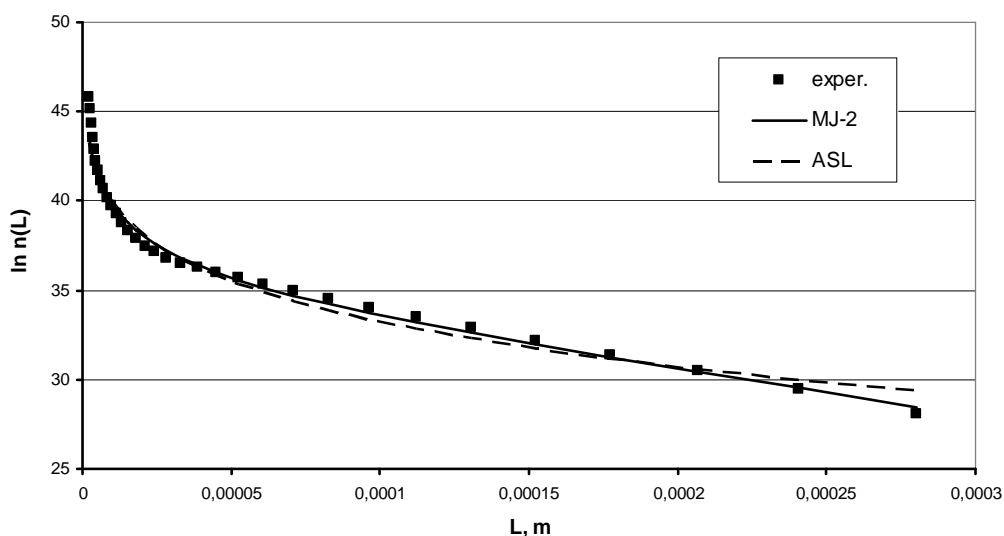
$$n(L) = n_0 (1 + \varphi L) \left(\frac{G_0}{G_0 + \varphi G_m L} \right)^{1 + \frac{G_m - G_0}{\varphi G_m^2 \tau}} \exp\left(\frac{-L}{G_m\tau}\right) \quad (11)$$

4. WYNIKI OBLICZEŃ

Doświadczalne wartości gęstości populacji kryształów wyznaczano z otrzymanego w wyniku analizy ziarnowej objętościowego rozkładu rozmiarów kryształów. W przeliczeniu rozkładu objętościowego na liczbowy wartość objętościowego współczynnika kształtu przyjęto równą $\pi/6$ (objętościowy współczynnik kształtu kuli), jako że laserowy analizator *Mastersizer S* generuje rozkład objętościowy w oparciu o zastępczą średnicę objętościową cząstki. Na rysunku 1 przedstawiono typowy wykres gęstości populacji otrzymany w pomiarach kinetyki krystalizacji soli podwójnej oraz teoretyczne krzywe gęstości populacji wyznaczone wg równań (3) (model ASL) i (5) (model MJ-2).

Jak widać na rysunku 1 doświadczalna krzywa gęstości populacji wykazuje wyraźne zakrzywienie w górę dla cząstek o rozmiarach mniejszych od ok. 50 μm . Model MJ-2 pozwala natomiast z dobrą dokładnością opisać RRK, także w zakresie bardzo drobnych cząstek. Obliczenia wykonano dla cząstek o rozmiarach większych od 2 μm . Nieco gorszą zgodność doświadczalnych i teoretycznych wartości gęstości populacji otrzymano dla pozostałych modeli szybkości zależnej od rozmiarów. Parametry kinetyczne wyznaczone na podstawie doświadczalnych krzywych gęstości populacji w oparciu o poszczególne modele szybkości wzrostu kryształów dla wybranych punktów pomiarowych przedstawiono w tabeli 1. Podstawowym kryterium oceny przydatności modelu szybkości wzrostu kryształów do opisu RRK była wartość sumy kwadratów odchyłek, określona jako:

$$S = \sum_{i=1}^m [\ln(n_{obl}(L_i)) - \ln(n_{dosw}(L_i))] \quad (12)$$



Rys. 1. Typowy wykres gęstości populacji kryształów soli podwójnej w funkcji rozmiaru liniowego
 Fig. 1. Population density plot of a typical run for double salt crystals

Tabela 1. Parametry kinetyczne krystalizacji soli podwójnej $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
 Table 1. Kinetic parameters for crystallization of $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

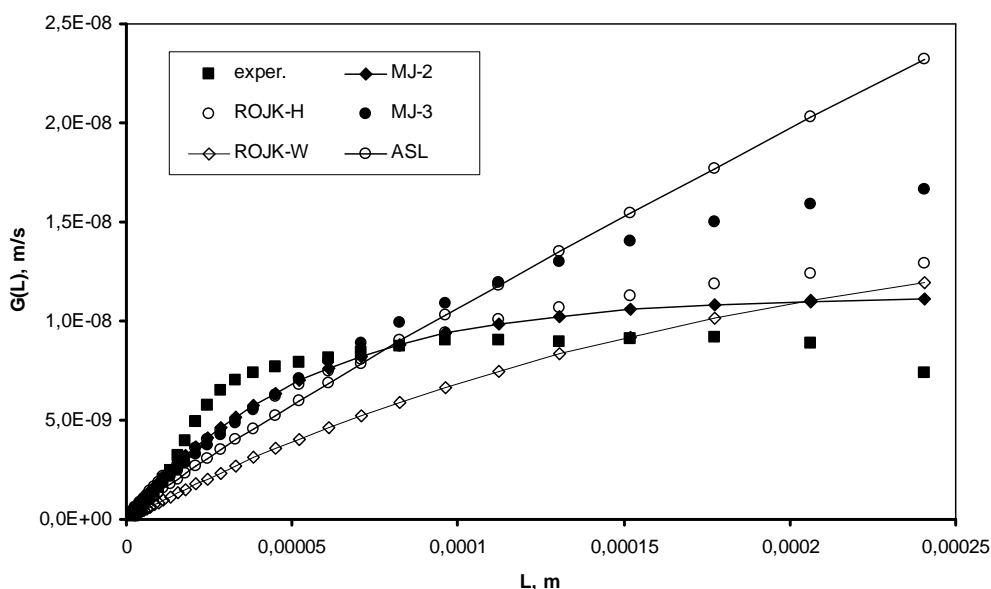
Model	τ s	R^2	S	G_0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	n_0 m^{-4}	G_m $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Inne parametry modelu
ASL	3392	0,983	7,352	$1,5383 \cdot 10^{-10}$	$1,46 \cdot 10^{20}$	-	b=0,815
	2199	0,980	8,508	$2,5132 \cdot 10^{-10}$	$6,58 \cdot 10^{19}$	-	b=0,791
	1513	0,975	10,262	$1,5023 \cdot 10^{-9}$	$2,50 \cdot 10^{18}$	-	b=0,697
MJ-2	3392	0,993	2,909	-	$9,72 \cdot 10^{18}$ a	$1,12 \cdot 10^{-8}$	a=18 646
	2199	0,991	3,835	-	$5,17 \cdot 10^{18}$ a	$1,41 \cdot 10^{-8}$	a=21 887
	1513	0,992	3,077	-	$2,26 \cdot 10^{18}$ a	$2,06 \cdot 10^{-8}$	a=27 952
MJ-3	3392	0,987	5,316	-	$1,98 \cdot 10^{21}$	$1,88 \cdot 10^{-8}$	a=9006
	2199	0,984	6,720	-	$6,13 \cdot 10^{20}$	$2,47 \cdot 10^{-8}$	a=9751
	1513	0,979	8,623	-	$3,91 \cdot 10^{18}$	$3,45 \cdot 10^{-8}$	a=10016
ROJK- W	3392	0,990	4,140	$5,07 \cdot 10^{-12}$	$3,30 \cdot 10^{22}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$	a=5555
	2199	0,987	5,302	$8,52 \cdot 10^{-12}$	$2,86 \cdot 10^{22}$	$2,31 \cdot 10^{-8}$	a=5680
	1513	0,985	6,272	$1,15 \cdot 10^{-11}$	$8,83 \cdot 10^{21}$	$3,58 \cdot 10^{-8}$	a=5734
ROJK- H	3392	0,992	3,588	$1,15 \cdot 10^{-12}$	$1,20 \cdot 10^{25}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$\varphi=12500$
	2219	0,989	4,554	$1,27 \cdot 10^{-12}$	$1,78 \cdot 10^{25}$	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$\varphi=14925$
	1513	0,990	4,132	$6,37 \cdot 10^{-13}$	$1,28 \cdot 10^{25}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$	$\varphi=22130$

^a - n* dla $L^* = 2\mu\text{m}$

Wyznaczone z krzywych gęstości populacji parametry kinetyczne pozwoliły na określenie teoretycznej zależności liniowej szybkości wzrostu kryształów od ich rozmiarów. Doświadczalne wartości liniowej szybkości wzrostu określono natomiast na podstawie całkowitego rozkładu liczbowego korzystając z następującej zależności [6, 8, 10]:

$$G(\bar{L}_i) = -\frac{1}{\tau} \frac{L_{i-1} - L_i}{\ln(N_{i-1}/N_i)} \quad (12)$$

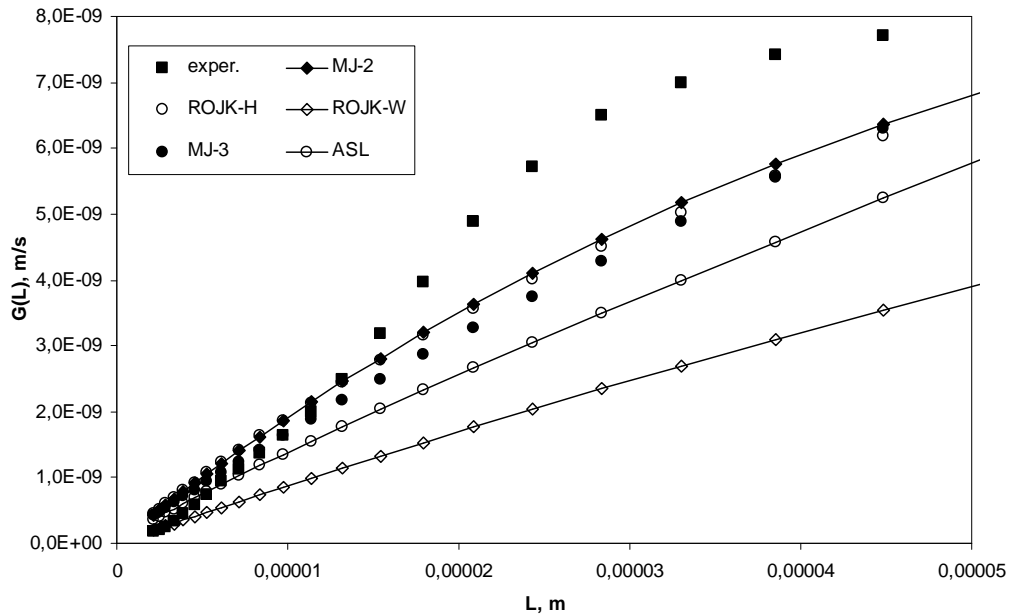
Rysunek 2 przedstawia doświadczalne wartości szybkości wzrostu kryształów oraz krzywe teoretyczne obliczone wg omawianych modeli wzrostu dla typowego przebiegu krzywej gęstości populacji (przedstawionej na rysunku 1). Bardziej szczegółowy wykres dla ograniczonego zakresu rozmiarów od 2 do 50 μm przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Liniowa szybkość wzrostu kryształów soli podwójnej w funkcji rozmiaru liniowego
Fig. 2. Linear crystal growth rates of double salt crystals

Z analizy krzywych przedstawionych na rysunkach 2 i 3 oraz wyników obliczeń przedstawionych w tabeli 1 wynika, że model ASL najgorzej opisuje zależność liniowej szybkości wzrostu od rozmiarów kryształów, zwłaszcza w zakresie dużych wartości L , dla których teoretyczna wartość $G(L)$ ciągle rośnie w przeciwieństwie do wartości doświadczalnych. Co prawda żaden z przedstawionych modeli nie oddaje w pełni rzeczywistego charakteru zależności szybkości wzrostu od rozmiarów, to jednak można zauważyć, że najlepszą zgodność doświadczalnych i obliczonych wartości

szybkości wzrostu otrzymano dla modelu MJ-2. Model ten pozwala także najlepiej opisać rozkład rozmiarów kryształów soli podwójnej otrzymywanych w badaniach i w związku z powyższym został wybrany do dalszych obliczeń dotyczących zależności parametrów kinetycznych krystalizacji soli podwójnej od parametrów procesu. Należy jednak pamiętać, że model ASL jest jednym z najbardziej popularnych modeli szybkości zależnej od rozmiarów [1,10] i dlatego często stosowany jest w komercyjnych programach obliczeniowych; np. symulator flowsheetingowy Aspen Plus w modelu krystalizatora MSMPR uwzględnia mechanizm szybkości wzrostu zależnej od rozmiaru korzystając z modelu ASL.



Rys. 3. Liniowa szybkość wzrostu kryształów soli podwójnej w zakresie do $50\mu\text{m}$
 Fig. 3. Linear crystal growth rates of double salt crystals for size up to $50\mu\text{m}$

5. WNIOSKI

Analiza krzywych gęstości populacji kryształów soli podwójnej $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ otrzymanych w krystalizatorze MSMPR pokazała, że ich kształt, a zwłaszcza charakterystyczne zakrzywienie w zakresie małych cząstek opisać można zakładając, że szybkość wzrostu kryształów jest zależna od ich rozmiarów. Spośród wybranych modeli matematycznych opisujących tę zależność, najlepszą zgodność doświadczalnych i obliczonych wartości gęstości populacji otrzymano w przypadku dwuparametrowego modelu Mydlarza-Jonesa (MJ-2), dla wszystkich punktów pomiarowych. Niewiele gorszą zgodność uzyskano dla modelu hiperbolicznego Rojkowskiego, a zdecydowa-

nie najgorszą dla modelu ASL. Model MJ-2 wybrany został do dalszych obliczeń dotyczących kinetyki krystalizacji soli podwójnej $2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Wyznaczone z krzywych gęstości populacji parametry kinetyczne pozwoliły określić teoretyczną zależność szybkości wzrostu od rozmiarów kryształów, którą porównano następnie z danymi doświadczalnymi. Stwierdzono, że żaden z wybranych modeli nie oddaje w pełni rzeczywistego charakteru zależności $G(L)$, jednak najlepszą zgodność danych doświadczalnych i obliczeniowych otrzymano w przypadku modelu MJ-2, co potwierdziło słuszność wyboru tego modelu do dalszych obliczeń.

OZNACZENIA - SYMBOLS

a, b, c	- parametry w modelach wzrostu kryształów parameters of growth models
G	- liniowa szybkość wzrostu kryształów ($=dL/dt$), $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ linear crystal growth rate
G_0	- liniowa szybkość wzrostu zarodków o rozmiarze zerowym, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ linear crystal growth rate for zero size
G_m	- maksymalna liniowa szybkość wzrostu kryształów, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ maximum linear crystal growth rate
L	- rozmiar liniowy kryształów, m linear crystal size
N	- sumaryczny rozkład liczbowy kryształów w 1 m^3 zawiesiny dla nadziarna, m^{-3} cumulative oversize distribution
$n(L)$	- gęstość rozkładu rozmiarów kryształów w 1 m^3 zawiesiny (gęstość populacji), m^{-4} population density
n_0	- gęstość populacji kryształów o rozmiarze $L=0$ (zarodków), m^{-4} nuclei density
τ	- czas przebywania zawiesiny (kryształów) w krystalizatorze, s mean residence time
φ	- parametr w modelu Rojkowskiego parameter in model of Rojkowski

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSRIPTS

i	- dotyczy i -tego rozmiaru kryształów denotes crystal size i
$dosw$	- wartość doświadczalna experimental
obl	- wartość obliczona calculated

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] GARSIDE J., MERSMANN A., NÝVLT J., *Measurement of Crystal Growth Rates*, European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Crystallization, München, 1990.
- [2] ROJKOWSKI Z., SYNOWIEC J., *Krystalizacja i krystalizatory*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1991.

- [3] RANDOLPH A.D., LARSON M.A., *Theory of Particulate Processes. Analysis and Techniques of Continuous Crystallization.*, Academic Press, Inc., 1988.
- [4] ABEGG C.F., STEVENS J.D., LARSON M.A., *Crystal Size Distribution in Continuous Crystallizers when Growth Rate is Size Dependent*, AIChE Journal, 1968, 14, 118-122.
- [5] GARSIDE J., JANČIĆ J., *Prediction and measurement of crystal size distribution for size-dependent growth*, Chem. Eng. Sci, 1978, 33, 1623-1630.
- [6] MYDLARZ J., JONES A.G., *On numerical computation of size-dependent crystal growth rates*, Computers Chem. Engng., 1989, 13, 959-965.
- [7] MYDLARZ J., JONES A.G., *On modelling the size-dependent growth rate of potassium sulphate on MSMPR crystallizer*, Chem. Eng. Comm., 1990, 90, 47-56.
- [8] MYDLARZ J., JONES A.G., *On the estimation of size-dependent crystal growth rate functions in MSMPR crystallizers*, The Chemical Engineering Journal, 1993, 53, 125-135.
- [9] JASCHIK J., *Krystalizacja siarczanu sodu z wieloskładnikowych roztworów elektrolitów*, praca doktorska, Gliwice 2006.
- [10] ISOPESCU R., MOCIOI M., ZAHANAGIU F., FILIPESCU L., *Growth rate models and kinetic estimation for CaCO₃ precipitated in continuous crystallizers*, Journal of Crystal Growth, 1996, 167, 260-264.

JOLANTA JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

MODELLING OF SIZE-DEPENDENT CRYSTAL GROWTH RATE OF DOUBLE SALT 2Na₂SO₃·3Na₂SO₄ CRYSTALS

Kinetics of crystal growth rate of double salt 2Na₂SO₃·3Na₂SO₄ in an MSMPR crystallizer is analyzed using selected size-dependent crystal growth rate models. The measurements of kinetics of crystallization were made in a laboratory scale evaporative installation, containing an 0,2 dm³ crystallizer, at 80°C and 430 hPa, in Na₂SO₄/Na₂SO₃/H₂O and Na₂SO₄/Na₂SO₃/NaHSO₃(Na₂S₂O₅)/H₂O systems. The results of experimental investigations were presented in [9]. The crystal size distributions obtained in the MSMPR crystallizer have shown deviation from the straight line for small crystals, usually caused by growth rate dispersion and/or size-dependent growth.

In this work the experimental population density values obtained from the volume distribution of crystals were fitted by different models of size-dependent crystal growth rate: ASL model [4], two-parameter Mydlarz-Jones (MJ-2) [7], three-parameter Mydlarz-Jones (MJ-3) [8], and two models of Rojkowski [2], exponential (ROJK-W) and hyperbolic (ROJK-H). The usefulness of the models presented for describing the population density data was demonstrated. Then the relation between crystal growth rate and particle size was calculated by the corresponding parameters of the models, and compared to the actual relation obtained from the experimental cumulative volume distribution. It is found that MJ-2 model provides the best approximation for the crystal growth rate and population density function, and the ASL model – the worst.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, MAREK TAŃCZYK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

WPLYW WARUNKÓW HYDRODYNAMICZNYCH PRZEPLYWU W MODULE MEMBRANOWYM NA PROCES ROZDZIAŁU MIESZANINY CO₂/H₂

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wyniki symulacji numerycznych procesu rozdziału mieszaniny CO₂/H₂ dla dwu różnych schematów przepływu gazu w module membranowym: z idealnym wymieszaniem faz po obu stronach membrany oraz z przepływem tłokowym po stronie zasilania i swobodnym odpływem permeatu. Stwierdzono, że warunki hydrodynamiczne w module membranowym znacząco wpływają na czystość i sprawność odzysku obu rozdzielanych składników mieszaniny zasilającej jedynie w zakresie wysokich ciśnień i niskich natężeń przepływu gazu zasilającego.

Results of simulations are presented which concern CO₂/H₂ membrane separation process in which two different flow patterns in a membrane module were assumed: ideally mixed gas phases on the feed and permeate sides, and plug flow on the feed side and unhindered permeate flow. It is concluded that hydrodynamic conditions have a significant impact on hydrogen and carbon dioxide purity and recovery only over a limited range of process parameters (high pressures and low feed gas flow rates).

1. WPROWADZENIE

Modele matematyczne permeacji gazów w module membranowym są niezbędne zarówno do projektowania jak i do optymalizacji membranowych procesów rozdziału. Podstawą wszystkich modeli są prawa zachowania masy, pędu i energii. Bilanse elementarne tych wielkości w module membranowym prowadzą do układu równań różniczkowych, które w większości przypadków mogą być rozwiązane jedynie na drodze obliczeń numerycznych. W literaturze przedstawiono szereg modeli umożliwiających określenie rozdzielnicych właściwości modułów membranowych, w których zachodzi permeacja gazów [1,2,3]. W niniejszej pracy poddano analizie dwa modele matematyczne:

- model zakładający idealne wymieszanie fazy gazowej po obu stronach membrany, tj. po stronie zasilania i po stronie permeatu,
- permeatu.

O wyborze modelu decyduje przede wszystkim konstrukcja modułu i wynikający z niej obraz hydrodynamiczny zjawisk zachodzących w module. Model zakładający idealne wymieszanie fazy gazowej po obu stronach membrany może być wykorzystany do opisu procesu separacji na niektórych modułach płytowych. Natomiast model zakładający tłokowy przepływ mieszaniny zasilającej i swobodny odpływ permeatu jest stosowany w przypadku modułów spiralnych.

W celu określenia wpływu warunków hydrodynamicznych na proces rozdziału mieszaniny CO_2/H_2 przeprowadzono, przy pomocy wspomnianych wyżej modeli, obliczenia symulacyjne dla dwóch membran polimerowych o rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym transporcie masy: PDMS (polidimetylosiloksan) oraz PEBAX (poliester-b-poliamid).

2. OGÓLNE ZAŁOŻENIA MODELI MATEMATYCZNYCH PROCESU PERMEACJI GAZÓW

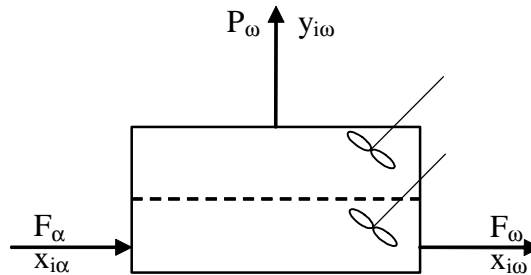
Oba analizowane w niniejszej pracy modele matematyczne procesu permeacji gazów w module membranowym oparte są na następujących założeniach:

- N-składnikowa mieszanina zasilająca zawiera jeden składnik niepermeujący,
- mieszanina gazowa po stronie permeatu zawiera N-1 składników,
- brak jest interakcji strumieni permeujących składników,
- współczynniki permeacji są niezależne od ciśnienia,
- spadki ciśnienia wynikające z oporów przepływu po obu stronach membrany są do pominięcia,
- wpływ dyspersji osiowej na rozkład stężeń jest do pominięcia,
- brak jest oporów wnikania masy po obu stronach membrany, czyli polaryzacja stężeniowa po obu stronach membrany i w porowatej warstwie nośnej membrany asymetrycznej jest do pominięcia,
- procesowi separacji nie towarzyszą żadne efekty cieplne.

W obu modelach składnikiem odniesienia jest najszybciej permeujący składnik (nr 1). Poniżej został opisany model zakładający idealne wymieszanie fazy gazowej po obu stronach membrany, natomiast model zakładający tłokowy przepływ mieszaniny zasilającej i swobodny odpływ permeatu przedstawiono szczegółowo w pracach [1, 4].

3. MODEL Z IDEALNYM WYMIESZANIEM FAZ PO OBU STRONACH MEMBRANY

Model ten jest najprostszym ilościowym opisem właściwości separacyjnych modułu. Wszystkie równania bilansowe występują tu w formie scałkowanej.



Rys. 1. Schemat przepływu strumieni gazowych w module membranowym
Fig. 1. A scheme of gas flow in a membrane module

Równania kinetyczne dla składnika i oraz dla składnika l mają następującą postać:

$$P_{\omega} y_{i\omega} = Q_i A p_F (x_{i\omega} - \delta y_{i\omega}) \quad (1)$$

$$P_{\omega} y_{l\omega} = Q_l A p_F (x_{l\omega} - \delta y_{l\omega}) \quad (2)$$

Dzieląc równanie (1) przez równanie (2) otrzymujemy:

$$\frac{y_{i\omega}}{y_{l\omega}} = \alpha_{il} \frac{x_{i\omega} - \delta y_{i\omega}}{x_{l\omega} - \delta y_{l\omega}} \quad (3)$$

Z przekształcenia równań bilansowych (4) i (5) wyznaczane jest $x_{i\omega}$:

$$F_{\alpha} = F_{\omega} + P_{\omega} \quad (4)$$

$$F_{\alpha} x_{i\alpha} = F_{\omega} x_{i\omega} + P_{\omega} y_{i\omega} \quad (5)$$

$$x_{i\omega} = \frac{x_{i\alpha} - \theta y_{i\omega}}{1 - \theta} \quad (6)$$

$(i = 1, \dots, N - 1)$

Stąd dla składnika l otrzymuje się zależność:

$$x_{1\omega} = \frac{x_{1\alpha} - \theta y_{1\omega}}{1 - \theta} \quad (7)$$

Wstawiając równania (6) i (7) do (3) i dokonując niezbędnych przekształceń otrzymujemy wyrażenie, określające skład strumienia permeatu:

$$y_{i\omega} = \frac{\alpha_{i1} x_{i\alpha} y_{1\omega}}{x_{1\alpha} - y_{1\omega} [\theta + \delta(1 - \theta)] (1 - \alpha_{i1})} \quad (8)$$

$(i = 2, \dots, N - 1)$

Nieznaną wartość $y_{1\omega}$ wyliczamy iteracyjnie z równania wyrażającego fakt, iż suma udziałów molowych wszystkich składników permeatu musi wynosić 1. Sumując równania (8) uzyskujemy więc:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \frac{y_{1\omega} \alpha_{i1} x_{i\alpha}}{x_{1\alpha} - y_{1\omega} [\theta + \delta(1 - \theta)] (1 - \alpha_{i1})} - 1 = 0 \quad (9)$$

Jako wartość startową w iteracji przyjmujemy:

$$y_{1\omega} = \left(\sum_{i=1}^{N-1} \frac{\alpha_{i1} x_{i\alpha}}{x_{1\alpha}} \right)^{-1} \quad (10)$$

Z równania kinetycznego (2) wyliczamy teraz tzw. liczbę permeacji R , która zdefiniowana jest następująco:

$$R = \frac{Q_1 A p_F}{F_\alpha} \quad (11)$$

Dzieląc obustronnie równanie (2) przez F_α otrzymujemy:

$$\frac{P_\omega}{F_\alpha} y_{1\omega} = \frac{Q_1 A p_F}{F_\alpha} (x_{1\omega} - \delta y_{1\omega}) \quad (12)$$

Czyli

$$R = \theta \frac{y_{1\omega}}{x_{1\omega} - \delta y_{1\omega}} \quad (13)$$

Ostatecznie ilościowy opis modelu z idealnym wymieszeniem faz po stronie zasilania i po stronie permeatu zawarty jest w równaniach (10), (9), (8), (6) i (13). Strumienie wylotowe permeatu i retentatu są wyznaczone z zależności wynikających z definicji θ i równania bilansowego (4):

$$P_\omega = \theta F_\alpha \quad (14)$$

$$F_{\omega} = (1 - \theta)F_{\alpha} \quad (15)$$

4. OBLICZENIA SYMULACYJNE ROZDZIAŁU MIESZANINY CO₂/H₂ DLA MEMBRAN POLIMEROWYCH

W celu porównania wpływu warunków hydrodynamicznych na proces separacji mieszaniny CO₂/H₂ przeprowadzono obliczenia symulacyjne dla dwóch membran polimerowych o rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym transporcie masy: PDMS (o warstwie aktywnej wykonanej z polidimetylosiloksanu) oraz PEBAX (wykonanej z polieteru-b-poliamidu). Przez obie badane membrany lepiej, w temperaturze otoczenia, permeuje CO₂. Obliczenia prowadzono przy założeniu, że rozdzielana mieszanina zawiera 50% CO₂ i 50% H₂, ciśnienie po stronie permeatu wynosi 1 bar, a grubość badanej membrany jest równa 10 μm. W modelach zmieniano ciśnienie gazu zasilającego w zakresie 5 – 30 bar oraz natężenie przepływu tego gazu w zakresie 0,25 – 1,0 kmol·h⁻¹. W tabeli 1 podano współczynniki permeacji wodoru i dwutlenku węgla dla badanych membran. Obliczenia prowadzono przy założeniu, że liczba permeacji R powinna być stała w przypadku obu membran. W związku z tym przyjęto, że powierzchnia membrany wykonanej z PDMS wynosi 1 m², a membrany wykonanej z PEBAX – 50 m².

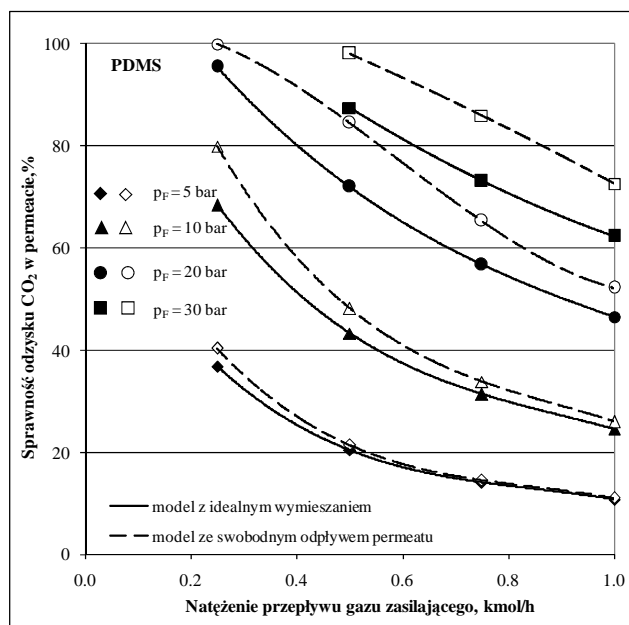
Tabela 1. Współczynniki permeacji CO₂ i H₂ dla membran wykonanych z PDMS i PEBAX
Table 1. Permeability coefficients for CO₂ and H₂ – PDMS and PEBAX membrane system

Rodzaj membrany	Q, kmol·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹		Źródło
	CO ₂	H ₂	
PDMS	3,3·10 ⁻²	0,67·10 ⁻²	[5]
PEBAX 1074	6,98·10 ⁻⁴	0,83·10 ⁻⁴	[6]

Wyniki obliczeń symulacyjnych przeprowadzonych dla membrany PDMS przedstawiono na rysunkach 2, 4, 6 i 8, a dla membrany PEBAX na rysunkach 3, 5, 7 i 9. Przedstawiona na rysunkach 2 i 3 sprawność odzysku dwutlenku węgla w permeacie (η_{CO_2}) jest definiowana jako stosunek ilości CO₂ odprowadzonej w permeacie do ilości CO₂ doprowadzonej do procesu w gazie zasilającym. Z kolei sprawność odzysku wodoru w retentacie (η_{H_2}), zaprezentowana na rysunkach 4 i 5 jest definiowana jako stosunek ilości H₂ w retentacie do ilości H₂ w gazie zasilającym.

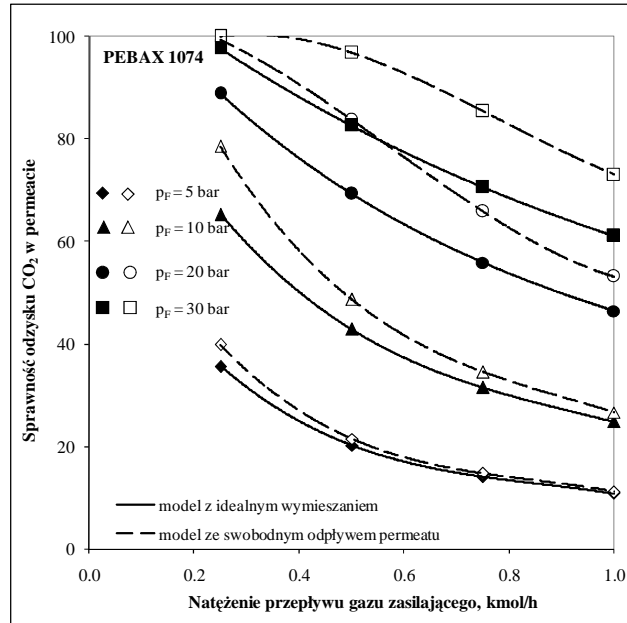
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono sprawność odzysku dwutlenku węgla w permeacie w zależności od natężenia przepływu i ciśnienia gazu zasilającego dla membran PDMS i PEBAX, wyznaczoną przy pomocy dwóch modeli matematycznych procesu permeacji gazu w module membranowym. W przypadku obu membran sprawność odzysku CO₂ obliczona przy pomocy modelu z idealnym wymieszanym faz po obu stronach membrany jest porównywalna ze sprawnością odzysku tego gazu

liczoną modelem z przepływem tłokowym po stronie zasilania swobodnym odpływem permeatu. Maksymalne wartości η_{CO_2} (powyżej 99%) uzyskano dla dużych ciśnień gazu zasilającego (20 – 30 bar) przy minimalnych natężeniach przepływu tego gazu ($0,25 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$). Wraz z obniżaniem ciśnienia gazu zasilającego i zwiększaniem jego natężenia przepływu η_{CO_2} maleje do 11% ($p_{\text{F}} = 5 \text{ bar}$, $F_{\alpha} = 1 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$).



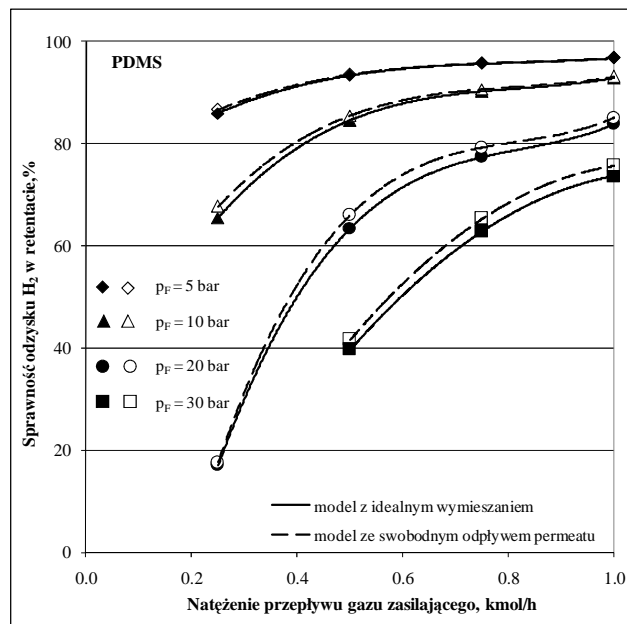
Rys. 2. Sprawność odzysku CO₂ w permeacie w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla membrany PDMS

Fig. 2. CO₂ recovery vs. feed gas flow rate for the PDMS membrane



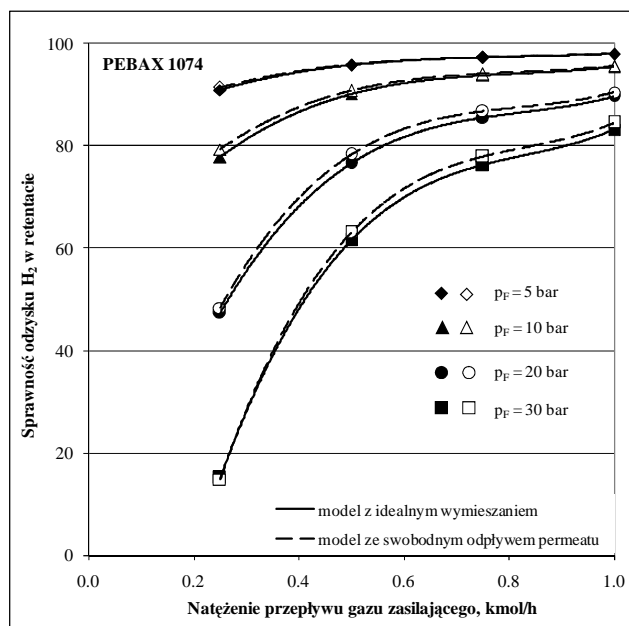
Rys. 3. Sprawność odzysku CO₂ w permeacie w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla membrany PEBAX 1074

Fig.3. CO₂ recovery vs. feed gas flow rate for the PEBAX 1074 membrane



Rys. 4. Sprawność odzysku H₂ w retentacie w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla membrany PDMS

Fig. 4. H₂ recovery vs. feed gas flow rate for the PDMS membrane



Rys. 5. Sprawność odzysku H₂ w retencji w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla membrany PEBAX 1074

Fig.5. H₂ recovery vs. feed gas flow rate for the PEBAX 1074 membrane

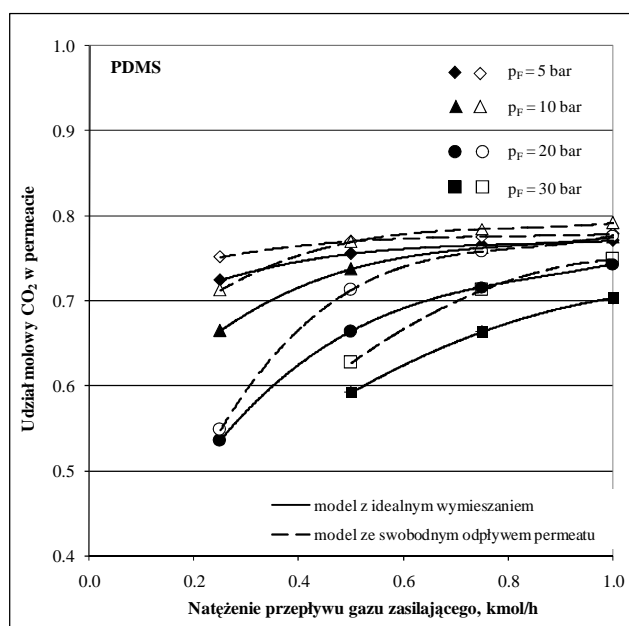
Różnica w sprawnościach odzysku CO₂ wyznaczonych przy zastosowaniu obydwu modeli nie przekracza 18% i jest ona najwyższa dla minimalnych wartości natężeń przepływu gazu zasilającego przy maksymalnym jego ciśnieniu. Wraz ze zwiększaniem natężenia przepływu gazu zasilającego i obniżaniem ciśnienia, różnica w obliczonych wartościach η_{CO_2} maleje do 3%.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono sprawność odzysku wodoru w retencji w zależności od natężenia przepływu i ciśnienia gazu zasilającego dla membran PDMS i PEBAX. W przypadku obu membran sprawność odzysku H₂ w retencji obliczona przy pomocy modelu z idealnym wymieszaniem faz po obu stronach membrany jest porównywalna ze sprawnością odzysku liczoną modelem z przepływem tłokowym po stronie zasilania i swobodnym odpływem permeatu. Maksymalne wartości η_{H_2} (około 96%) uzyskano dla najniższego ciśnienia gazu zasilającego (5 bar) przy maksymalnych obliczeniowych natężeniach przepływu tego gazu (0,75 – 1,0 kmol·h⁻¹). Wraz ze wzrostem ciśnienia gazu zasilającego i zmniejszaniem natężenia przepływu η_{H_2} maleje do 15% (p_F = 30 bar, F_α = 0,25 kmol·h⁻¹). Różnica w sprawnościach odzysku H₂ wyznaczonych przy zastosowaniu obydwu modeli nie przekracza 3% i jest ona najwyższa dla maksymalnych wartości natężeń przepływu gazu zasilającego i dużych ciśnień. Z przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych wynika, że decydujący wpływ na sprawność odzysku wodoru dla wysokich ciśnień gazu zasilającego ma natężenie przepływu rozdzielanego gazu. Na przykład dla membrany PEBAX i ciśnienia gazu zasilającego równego 30 bar, sprawność odzysku wodoru rośnie z 15% do 83% przy zmianie wartości natężenia przepływu gazu zasilającego z 0,25 do 1,0

$\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$. Przy takiej samej zmianie wartości F_{α} , ale przy ciśnieniu gazu zasilającego równym 5 bar, sprawność odzysku H_2 wzrasta z 91% do 98%.

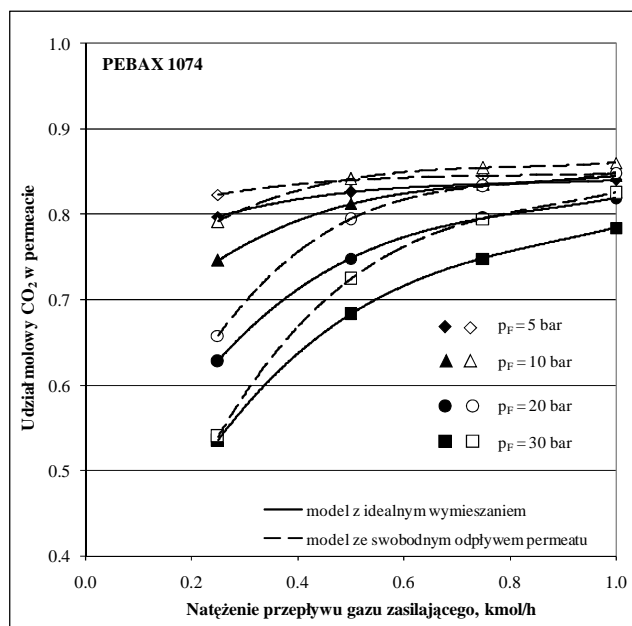
Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono udział molowy dwutlenku węgla w permeacie odpowiednio dla membrany PDMS i PEBAX. Dla obu membran zawartość CO_2 w permeacie rośnie ze wzrostem natężenia przepływu gazu zasilającego i przyjmuje najwyższe wartości dla najniższego ciśnienia po stronie zasilania. Zależności te są potwierdzone przez oba analizowane modele matematyczne. W przypadku modelu ze swobodnym odpływem po stronie permeatu czystość strumienia bogatego w CO_2 jest nieco wyższa niż dla modelu z idealnym wymieszaniem po obu stronach membrany. Różnice względne między oboma modelami są znaczące dla wysokich ciśnień (20 i 30 bar). Jednak praktycznie w całym zakresie natężeń przepływu gazu zasilającego, nie przekraczają one 10%.

Na rysunkach 8 i 9 przedstawiony został udział molowy wodoru w retentacie jako funkcja natężenia przepływu gazu zasilającego. Przeciwnie niż w przypadku czystości dwutlenku węgla zawartość H_2 w retentacie maleje ze wzrostem natężenia przepływu gazu zasilającego i rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia po stronie zasilania. Podobnie jak w przypadku udziału molowego CO_2 w permeacie udział molowy wodoru w retentacie jest wyższy dla modelu ze swobodnym odpływem permeatu. Także różnice względne między oboma modelami są znaczące dopiero dla wysokich ciśnień i dla najmniejszego natężenia przepływu gazu zasilającego sięgają one 25%.



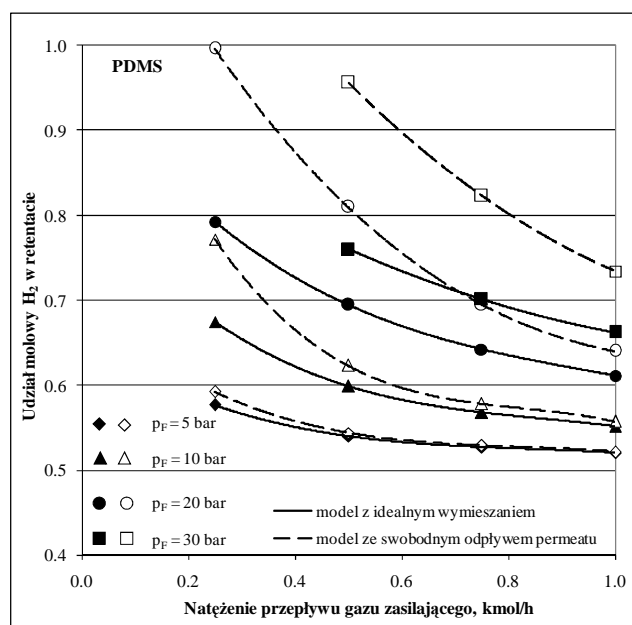
Rys. 6. Udział molowy CO_2 w permeacie w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla membrany PDMS

Fig. 6. CO_2 purity vs. feed gas flow rate for the PDMS membrane



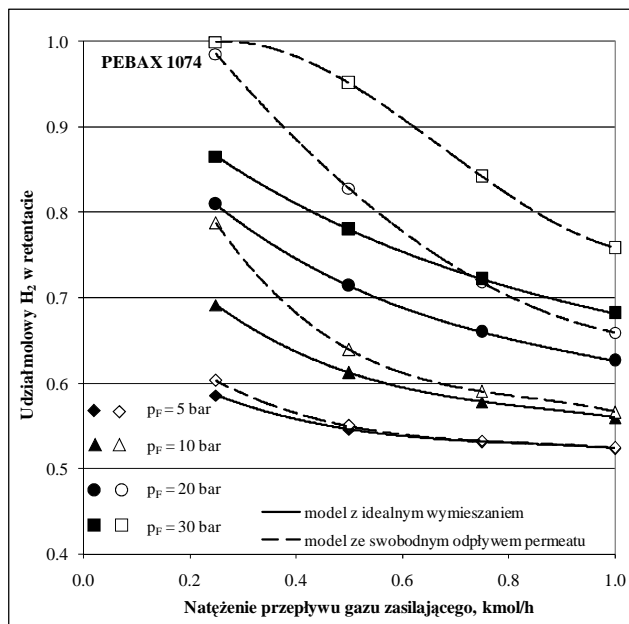
Rys. 7. Udział molowy CO₂ w permeacie w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla membrany PEBAX 1074

Fig.7. CO₂ purity vs. feed gas flow rate for the PEBAX 1074 membrane



Rys. 8. Udział molowy H₂ w retentacie w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla membrany PDMS

Fig. 8. H₂ purity vs. feed gas flow rate for the PDMS membrane



Rys. 9. Udział molowy H₂ w retentacie w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla membrany PEBAX 1074

Fig.9. H₂ purity vs. feed gas flow rate for the PEBAX 1074 membrane

WNIOSKI

- W przypadku modelu z idealnym wymiesaniem faz po obu stronach membrany otrzymuje się nieco niższe wartości stężenia dwutlenku węgla w permeacie oraz wodoru w retentacie niż dla modelu z przepływem tłokowym po stronie zasilania i swobodnym odpływem permeatu.
- Sprawność odzysku dwutlenku węgla jest wyższa dla modelu ze swobodnym odpływem po stronie permeatu niż dla modelu z idealnym wymiesaniem faz po obu stronach membrany. Jednak różnice względne między tymi modelami są znaczące jedynie w przypadku bardzo wysokich ciśnień i nie przekraczają one 18%.
- Sprawność odzysku wodoru jest praktycznie taka sama w przypadku obydwu analizowanych modeli membranowego procesu rozdziału.
- Na podstawie przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych można stwierdzić, że w rozważanych przypadkach warunki hydrodynamiczne procesu separacji wodoru i dwutlenku węgla mają znaczący wpływ na podstawowe wskaźniki tego procesu (czystość i sprawność odzysku produktów) jedynie w ograniczonym zakresie parametrów ruchowych (wysokie ciśnienia i niskie natężenia przepływu gazu zasilającego). Z praktycznego punktu widzenia oznacza to, że wstępne obliczenia projektowe lub symulacyjne można prowadzić przy użyciu najprostszych modeli,

niezależnie od konstrukcji modułu i panujących w nim warunków hydrodynamicznych. Podobny wniosek podał też Rautenbach [7] dla przypadku rozdziału powietrza.

OZNACZENIA - SYMBOLS

A	– powierzchnia membrany, m^2 membrane area
F	– natężenie przepływu gazu po stronie zasilania, $kmol \cdot h^{-1}$ feed gas flow rate
P	– natężenie przepływu gazu po stronie permeatu, $kmol \cdot h^{-1}$ permeate flow rate
p	– ciśnienie, bar pressure
Q	– współczynnik permeacji, $kmol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ permeability coefficient
R	– liczba permeacji, permeation number
x	– udział molowy składnika po stronie zasilania mole fraction on the feed side
y	– udział molowy składnika po stronie permeatu mole fraction on the permeate side
α	– idealny współczynnik rozdziału ($= Q/Q_I$) ideal separation factor
δ	– stosunek ciśnień ($= p_p/p_F$) pressure ratio
η	– sprawność odzysku, % recovery
θ	– stosunek podziału strumieni ($= P_\omega/F_\omega$) cut ratio

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

F	– ciśnienie po stronie zasilania feed pressure
i	– składnik i component i
p	– ciśnienie po stronie permeatu permeate pressure
α	– wlot do modułu inlet parameter
ω	– wylot z modułu outlet parameter
I	– składnik odniesienia (składnik o najwyższym współczynniku permeacji) component I with the highest permeability coefficient

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] RAUTENBACH R., DAM W., *The separation of multicomponent mixtures by gas permeation*. Chem.Eng.Process. 1985, 19, 211.
- [2] RAUTENBACH R., *Procesy membranowe. Podstawy projektowania modułów i instalacji*. Warszawa, WNT 1996.
- [3] HO W., SIRKAR K., *Membrane Handbook*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992.
- [4] BUZEK L., WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JANUSZ-CYGAN A., *Cost analysis for the removal of volatile organic compounds from air using hybrid systems: membrane separation/condensation versus membrane separation/combustion*. Chem.Eng.Process. 1999, 38, 273.
- [5] BAKER R., *Membrane Technology and Applications*. New York, McGraw-Hill 2000.
- [6] FREEMAN B., *Novel nanocomposite membrane structures for H₂ separations*. Final technical progress report, Austin 2005.
- [7] RAUTENBACH R., ALBRECHT R., *Membrane Processes*. New York, John Wiley & Sons, 1989.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, MAREK TAŃCZYK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

THE IMPACT OF HYDRODYNAMIC CONDITIONS IN A MEMBRANE MODULE ON THE SEPARATION OF CO₂/H₂ MIXTURE

A proper choice of a model of the membrane separation process is determined by a construction of a membrane module and resulting hydrodynamic phenomena in the module. The model which assumes ideally mixed gas phases on the feed and permeate sides (described in Section 3) may be used to describe the separation in flat membrane modules. The model with plug flow on the feed side and unhindered permeate flow is used in the case of spiral wound modules. In order to study the impact of hydrodynamic conditions in a membrane module on CO₂/H₂ separation the two models were used in the simulations of the process. The simulations were performed for two polymeric membranes: PDMS and PEBAX, assuming that the mixture consists of 50% of CO₂ and 50% of H₂. It was also assumed that the pressure on the permeate side is 1 bar and the membrane thickness is 10 μm. In order to assure a constant value of the permeation number R it was assumed that the PDMS membrane area is 1 m² and the PEBAX membrane area is 50 m².

The results of simulations for the PDMS membrane are presented in Figs. 2, 4, 6 and 8, and for the PEBAX membrane in Figs. 3, 5, 7 and 9. Carbon dioxide recovery (η_{CO_2}), presented in Figs. 2 and 3, is defined as a ratio of CO₂ amount in the permeate to CO₂ amount in the feed gas. Hydrogen recovery (η_{H_2}), presented in Figs. 4 and 5, is defined as a ratio of H₂ amount in the retentate to H₂ amount in the feed gas. It is concluded that in the case of the model with ideally mixed gas phases on the feed and permeate sides, CO₂ mole fractions in the permeate (Figs. 6 and 7) and H₂ mole fractions in the retentate (Figs. 8 and 9) are somewhat lower than those obtained in the case of the model with plug flow on the feed side and unhindered permeate flow. It is also concluded that carbon dioxide recoveries calculated using the model with unhindered permeate flow are greater than those calculated using the other model. However, the differences are significant only for very high pressures and do not exceed 18%. It is observed that hydrogen recoveries are almost the same for both models. Based on the results of simulations it is concluded that, in the case of CO₂/H₂ membrane separation, hydrodynamic conditions have significant impact on the product purities and recoveries only in a limited range of the process parameters (high pressures and low feed gas flow rates). From the practical viewpoint this means that preliminary design and optimization studies may be performed using the simplest models, regardless of the construction of the membrane module, that is, of the hydrodynamic conditions prevailing in the system. A similar conclusion was also given by Rautenbach [7] for the case of the membrane air separation.

KRYSTIAN PINDUR, RYSZARD PAWEŁCZYK, JOLANTA JASCHIK

OTRZYMYWANIE MIKROKRYSZTAŁÓW SIARCZANU BARU NA DRODZE REAKTYWNEJ KRYSTALIZACJI ZACHODZĄCEJ W STREFIE ZDERZANIA STRUMIENI REAGENTÓW

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wyniki wstępnych badań doświadczalnych procesu reaktywnej krystalizacji siarczanu baru. W badaniach stosowano ekwimolarne roztwory wodne chlorku baru i siarczanu sodu o stężeniach: 0,004, 0,04 i 0,4 mol·dm⁻³. Mieszanie reagentów prowadzono drogą ciągłego zderzania strumieni z wykorzystaniem metody DSP (Dwa Strumienie Prostopadłe). Stwierdzono wyraźny wpływ stężeń reagentów na wielkość i rozkład rozmiarów otrzymanych kryształów.

Results are presented of preliminary experimental investigations on reactive crystallization of barium sulphate. The measurements were made using equimolar solution of barium chloride and sodium sulphate of: 0.004, 0.04 and 0.4 mol·dm⁻³. TPJ (Two Perpendicular Jets) method was used to generate micromixing of reagents in continuous collisions of two streams. The strong effect of reagent concentration on size of produced crystals was found.

1. WPROWADZENIE

Siarczan baru jest materiałem o szerokim znaczeniu aplikacyjnym. Stosowany jest m.in. do produkcji gumy, papieru, kosmetyków (kremy do twarzy i filtry słoneczne), pigmentów (wypełniacz), środków pokrywających, polimerów i wyrobów ceramicznych. Znajduje także zastosowanie w medycynie - zawiesina siarczanu baru wykorzystywana jest jako kontrast w badaniach rentgenowskich [1, 2]. Drobnodziarnisty siarczan baru użyty jako wypełniacz do polimerów modyfikuje właściwości produktu. W przeciwieństwie do innych wypełniaczy, np. silikatów lub tlenków, „czysty” siarczan baru nie wykazuje żadnych oznak interakcji z materiałem polimerowym [1]. Niemniej jest możliwa, a czasem wskazana, ukierunkowana chemiczna modyfikacja powierzchni wytrączanych kryształów siarczanu baru na drodze koprecypitacji jonów baru ze składnikami organicznymi takimi jak np. siarczany aryłowe i alkilowe. Tak

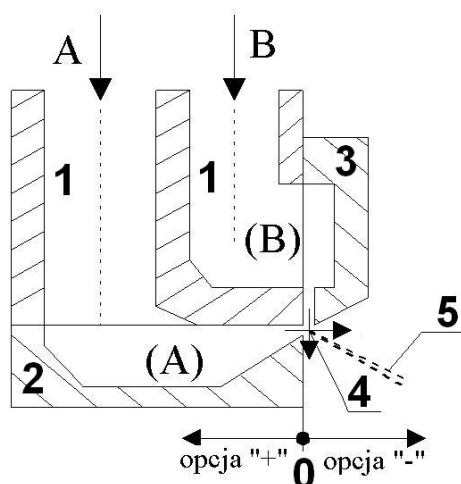
zmodyfikowane kryształy siarczanu baru wykazują tendencję do chemicznej interakcji w kompozytach polimer-bar [1]. We wszystkich wymienionych powyżej przypadkach zastosowań pożądane są drobne lub bardzo drobne kryształy siarczanu baru o rozmiarach submikronowych lub nanokryształy. Na tym poziomie rozmiarów, a więc poniżej 1 μm , właściwości kryształów różnią się od właściwości kryształów większych [3].

Kryształy o wymaganych rozmiarach i innych niezbędnych właściwościach można otrzymywać na drodze reaktywnej krystalizacji [1-8]. Proces precypitacji siarczanu baru obejmuje m.in. natychmiastową, nieodwracalną reakcję między jonami reagentów [1-8]. Najczęściej stosuje się wodne roztwory reagentów – chlorku baru i siarczanu sodu, o stężeniach sięgających 95% wartości stężenia nasycenia [1, 2]. Przy tym przeciętny rozmiar otrzymywanych kryształów zmniejsza się ze wzrostem początkowego stężenia reagentów oraz ze wzrostem intensywności mikromieszania. Przy dużych wartościach stężeń reagentów, prowadzących do osiągnięcia dużych wartości przesylenia roztworu, niezależnie od wzajemnego stosunku tych stężeń, kolejne etapy tworzenia się kryształów składające się na proces wytrącania przebiegają bardzo szybko. Reakcja chemiczna, nukleacja i wzrost kryształów są procesami zachodzącymi na poziomie molekularnym. W takich warunkach mikromieszanie, najszybszy etap turbulentnego mieszania, jako proces zachodzący na tym samym poziomie molekularnym, może silnie oddziaływać na przebieg reakcji i nukleacji kryształów [1, 4]. Dzieje się tak poprzez wpływ mikromieszania na sposób generowania przesylenia i jego historii w czasie i przestrzeni [4].

Zagadnienie reaktywnej krystalizacji siarczanu baru jest przedmiotem rozpoczętych badań. Podstawowym wymogiem procesu wytrącania drobnych kryształów jest zapewnienie warunków szybkiego zmieszania reagentów. Możliwość taką stwarza zaproponowana w tej pracy metoda DSP (Dwa Strumienie Prostopadłe). Prezentowane tu wyniki doświadczeń dotyczą zróżnicowanych między seriami, lecz ekwimolarnych w każdej serii, stężeń reagentów. Tym samym wpływ zarówno mikromieszania jak i przesylenia roztworu na rozmiar wytrączanych kryształów powinien być zauważalny [1, 2, 4]. Przedstawione doświadczenia stanowią pierwszy etap prac mających określić przydatność metody DSP dla procesów reaktywnej krystalizacji.

2. METODA DSP MIESZANIA STRUMIENI REAGENTÓW

Uwzględniając oczekiwania wobec metod wytrącania drobnych kryształów tj. głównie możliwość szybkiego zmieszania reagentów, zaproponowano metodę DSP (Dwa Strumienie Prostopadłe) kontaktowania ciekłych strumieni procesowych. Nazwa ta określa charakterystyczne usytuowanie wzajemne strumieni składowych przed ich zderzeniem, co z pewnością ma wpływ na sposób wytwarzania burzliwości w strumieniu złączonym. W tej pracy metoda DSP jest realizowana przez niezanurzony w cieczy poreakcyjnej dystrybutor DSP. Schemat urządzenia pokazano na rys.1.



Rys. 1. Dystrybutor DSP. Obraz ideowy. (A), (B) – niezależne przedziały dla reagentów A i B w roztworach, 1 – korpus dystrybutora, 2 – przesuwany poziomo element dystrybutora w celu zmieniania odległości wzajemnej dysz, opcja \pm – kierunki przesunięcia elementu 2 względem korpusu 1, opcja „0” – dystrybutor z przylegającymi do siebie krawędziami obu dysz, 3 – nieprzesuwany element dystrybutora, 4 – miejsce zderzenia strumieni z reagentami A i B, 5 – złączony strumień po kolizji

Fig. 1. T.P.J distributor. Idea sketch. (A), (B) – independent compartments for reagents A and B in solutions, 1 – body of distributor, 2 – horizontally shifting element of distributor due to changing mutual distance of nozzles, option \pm – directions of shifting element 2 against body of distributor 1, option „0” – distributor with adjacent edges of both nozzles, 3 – unshifting element of distributor, 4 – site of collision of streams with reagents A and B, 5 – stream after collision

Dystrybutor składa się z dwu niezależnych przedziałów (A) i (B), które są zasilane z zewnątrz przez dwie pompy tłoczące wodne roztwory reagentów. W całym zakresie badań sposób zasilania dystrybutora był taki sam, tj. roztwór reagentu A – BaCl_2 wpływał do przedziału (A) zaś roztwór reagentu B – Na_2SO_4 zasilał przedział (B) dystrybutora. Każdy przedział jest zakończony płaską dyszą o przekroju prostokątnym. Wymiary tych dysz i ich odstęp można regulować i tym samym wprowadzać zmianę warunków mieszania. W każdym przypadku wypływające strumienie mają w pierwszej fazie przepływu postać dwu płaskich strug o przekroju prostokątnym tj. długości 10 mm i szerokości 0,5 mm lub 1 mm, takich jak dysze. Usytuowanie dysz względem siebie sprawia, że strumienie w chwili po wypłynięciu z dysz zderzają się pod kątem zbliżonym do prostego, bardzo blisko dystrybutora.

W przypadku reaktywnej krystalizacji proces nukleacji powinien zachodzić częściowo, bądź całkowicie, w strefie zderzania nie ograniczonej bliskimi ścianami zbiornika. Stabilne położenie strefy zderzania pozwala oczekiwać niezmienności warunków danego procesu w odniesieniu do tych samych wartości parametrów mieszania.

3. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Siarczan baru otrzymywano w reakcji chlorku baru i siarczanu sodu, zgodnie z reakcją:



W badaniach stosowano ekwimolarne, wodne roztwory reagentów o stężeniach: 0,004, 0,04 i 0,4 mol·dm⁻³ [1,2,6]. Roztwory o odpowiednim stężeniu przygotowywano w dwóch zbiornikach o pojemności 20 dm³, z wody destylowanej i odczynników cz.d.a. Każdy ze zbiorników zaopatrzony jest w mieszadło mechaniczne i węzownicę grzejną. Roztwory ogrzane do temperatury 25°C podawano niezależnie, za pomocą wielostopniowych pomp wirowych, do dwóch przedziałów dystrybutora DSP, z których wypływały one w postaci płaskich i cienkich strug formowanych przez prostokątne dysze. Oba strumienie wypływały z tą samą prędkością u_c równą 2,8 m·s⁻¹ lub 10 m·s⁻¹. Badania prowadzono przy niezanurzonej dystrybutorze, co oznacza, że strugi zderzały się w środowisku powietrza, a połączony strumień przepływał swobodnie do punktu, w którym pobierano próbki do analizy.

Konstrukcja dystrybutora pozwala zmieniać parametry geometryczne, tj. szerokość dysz i ich wzajemną odległość oraz prędkość wypływu zderzających się strumieni. Dysze dystrybutora DSP miały kształt prostokąta o szerokości 0,5 mm lub 1 mm oraz długości 10 mm, i były usytuowane prostopadle względem siebie. Odległość między dyszami równa 0 mm oznacza przypadek, gdy dysze mają jedną krawędź wspólną – długość, jak na rys. 1. Badano również inne warianty ustawienia wzajemnego dysz. Dla szerokości dyszy 0,5 mm przyjęto odległość między dyszami 0 mm lub 1,3 mm, zaś dla szerokości dysz 1 mm – odległość dysz 0 mm lub 1,8 mm.

Ze strumienia powstałego po zmieszaniu reagentów pobierano do pustych pojemników próbki zawiesiny do analizy. Ponadto, w celu określenia wpływu przesylenia na wielkość produkowanych kryształów, do pojemników zawierających 200 ml wody dodawano od 25 do 5 ml badanej zawiesiny, a powstałą po rozcieńczeniu zawiesinę także poddawano analizie. Ilość pobieranej zawiesiny malała wraz ze wzrostem stężeń reagentów, aby zapobiec aglomeracji cząstek. Odległość miejsca poboru próbek od dystrybutora w kierunku przepływu złączonego strumienia nie ma istotnego wpływu na wyznaczone wielkości cząstek, co potwierdziły przeprowadzone testy.

Po ok. 15 minutach od pobrania próbki, określano w zawieszynie rozkład rozmiarów powstałych kryształów siarczanu baru. Analizę rozkładu ziarnowego kryształów wykonywano za pomocą laserowego analizatora Mastersizer 2000 firmy *Malvern*. Analizator pozwala na pomiar wielkości cząstek w emulsjach i zawiesinach, w zakresie 0,02 – 2000 μm. Wymiar liniowy cząstek określony jest przez zastępczą średnicę objętościową. Wyznaczony przez analizator rozkład objętościowy przeliczano następnie na liczbowy rozkład rozmiarów kryształów. Dodatkowo, w celu sprawdzenia wpływu czasu, jaki upłynął od pobrania próbki do wykonania analizy, dla kilku wybranych próbek powtórzono pomiar wielkości kryształów po upływie ok.

1 godziny. We wszystkich badanych przypadkach, rozkłady rozmiarów zmierzone po 15 minutach i po 1 godzinie różniły się nieznacznie.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

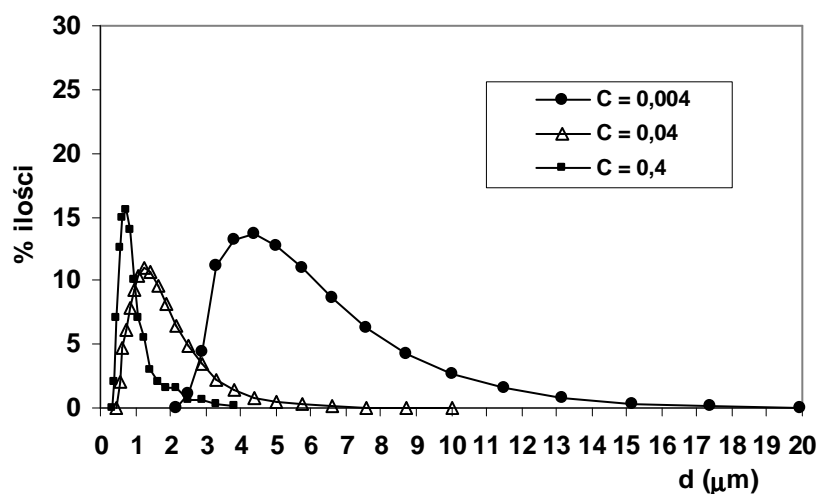
Otrzymane w wyniku analizy ziarnowej rozkłady wielkości kryształów siarczanu baru przedstawiono w formie histogramów, określających jaki % całkowitej liczby cząstek w populacji stanowią cząstki o średnicy zawartej w danym przedziale rozmiarów Δd . Na rysunkach 2-9 przedstawiono wyniki dla próbek pobieranych bezpośrednio do pustych pojemników; jak już wspomniano, wyniki analizy były praktycznie niezależne od sposobu pobrania próbki.

Dla wszystkich przebadanych parametrów dystrybutora i prędkości wypływu strumieni z dyszy stwierdzono, że wzrost stężeń reagentów powoduje istotne zmniejszenie rozmiarów otrzymywanych kryształów. Podobnie mikromieszanie, a właściwie jego intensywność, określona przez prędkość wypływu zderzających się strumieni, wpływa dostrzegalnie na wielkość kryształów; wzrost prędkości wypływu strumieni z dysz prowadzi do zmniejszenia rozmiarów produkowanych kryształów siarczanu baru. Dla niższych wartości stężeń reagentów, tj. $0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, tylko niewielki % całkowitej populacji cząstek stanowią kryształy o średnicy mniejszej od $1 \mu\text{m}$. Przy stężeniu reagentów równym $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, dla pewnych parametrów procesowych i geometrycznych dystrybutora DSP (rysunek 3, 7, 8 i 9) otrzymano zawiesiny, w których wszystkie kryształy w rozkładzie mają rozmiar mniejszy od $1 \mu\text{m}$. W tabeli 1 zestawiono parametry dystrybutora i parametry procesowe wraz z odpowiadającymi im wartościami charakterystycznymi $d_{N,50}$ liczbowych rozkładów rozmiarów kryształów. Pogrubioną czcionką zaznaczono przypadki, kiedy kryształy obecne w zawiesienie mają wyłącznie rozmiar submikronowy tj. są mniejsze od $1 \mu\text{m}$.

Ekwimolarne stężenia reagentów są w pewnych przypadkach niekorzystne, z uwagi na pojawienie się drugiego ekstremum na wykresie rozkładu rozmiarów, świadczącego prawdopodobnie o aglomeracji kryształów [4, 8]. Aby uniknąć lub ograniczyć to niekorzystne zjawisko należy prawdopodobnie prowadzić proces przy przewodzie jonów baru [4]. Planowane są dalsze badania, mające na celu określenie wpływu nieekwimolarnego stężenia reagentów, przy zachowaniu stężenia siarczanu sodu na takim samym poziomie, jaki był stosowany w dotychczasowych badaniach. Pozwoli to prawdopodobnie na zmniejszenie rozmiarów otrzymywanych kryształów siarczanu baru i jednocześnie na ograniczenie zjawiska aglomeracji drobniejszych kryształów. Planowane są także badania mające na celu sprawdzenie powtarzalności produkcji kryształów siarczanu baru o określonych rozmiarach.

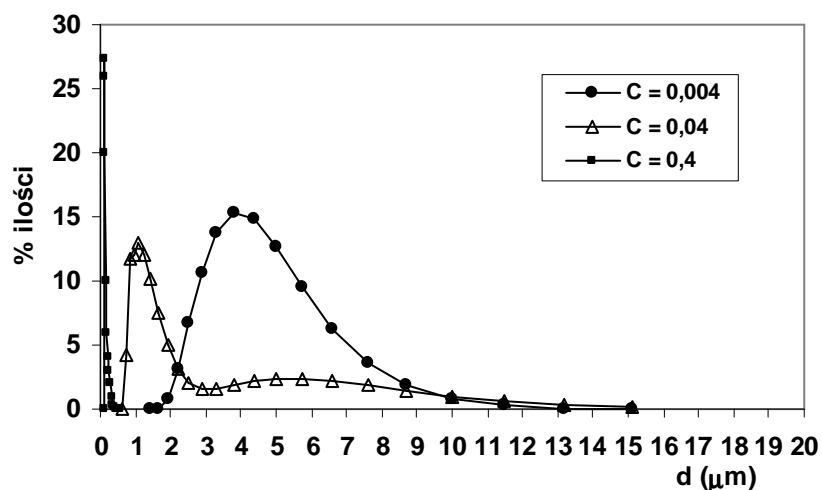
Tabela 1. Zależność rozmiaru kryształów $d_{N,50}$ od parametrów procesowych i geometrycznych dystrybutora
 Dependence of crystals size $d_{N,50}$ on process parameters and geometrical parameters of distributor

Szerokość dysz (mm)	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Odległość dysz (mm)	0	0	1,3	1,3	0	0	1,8	1,8
Prędkość w dyszach u_c ($m \cdot s^{-1}$)	2,8	10	2,8	10	2,8	10	2,8	10
Stężenie reagentów w dyszach C ($mol \cdot dm^{-3}$)	$d_{N,50}, \mu m$							
0,004	4,88	3,80	1,87	0,73	2,02	1,97	3,28	0,97
0,04	1,19	1,17	1,23	0,51	0,96	0,88	0,94	0,84
0,4	0,71	0,11	0,66	0,21	0,90	0,19	0,60	0,10
Nr rys.	2	3	4	5	6	7	8	9



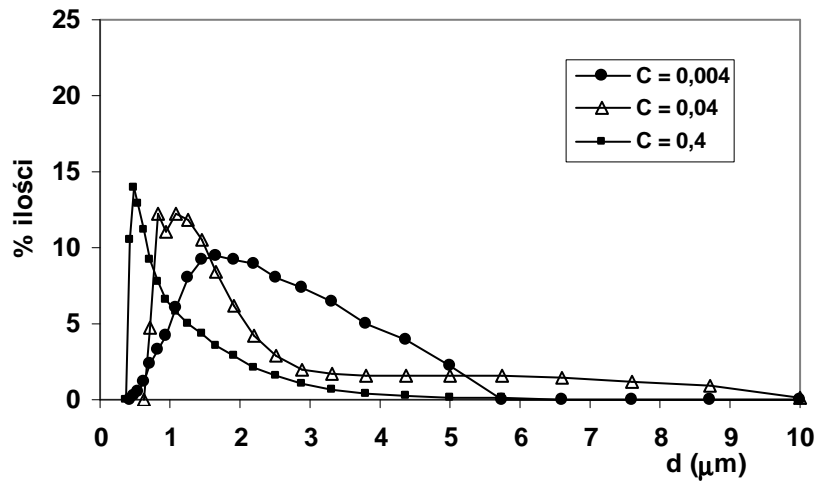
Rys.2. Rozkłady rozmiaru kryształów siarczanu baru dla szerokości dysz 0,5 mm, odległości wzajemnej dysz 0 mm, stężeń reagentów : $C=0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i prędkości roztworu $u_c=2,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dyszach dystrybutora DSP

Fig.2. Barium sulfate crystals distribution for nozzles width 0.5 mm, internozzle distance 0 mm, reagents concentration : $C=0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and TPJ distributor nozzles velocity of reagents solutions $u_c=2.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



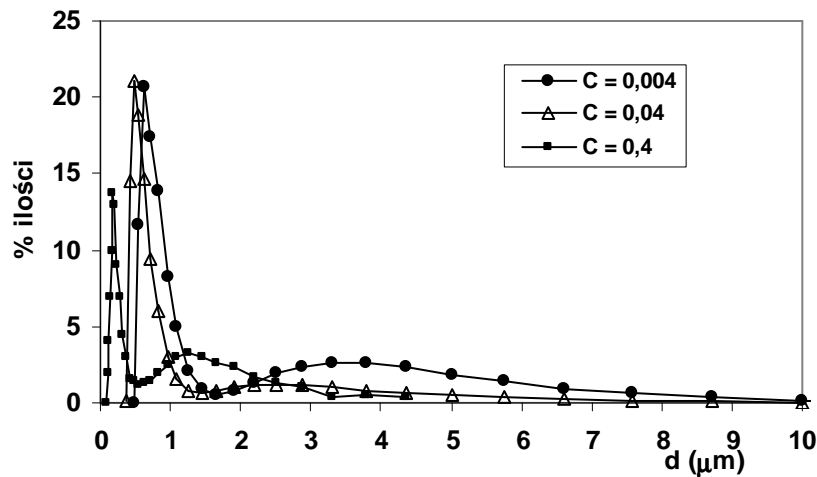
Rys.3. Rozkłady rozmiaru kryształów siarczanu baru dla szerokości dysz 0,5 mm, odległości wzajemnej dysz 0 mm, stężeń reagentów : $C=0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i prędkości roztworu $u_c=10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dyszach dystrybutora DSP

Fig.3. Barium sulfate crystals distribution for nozzles width 0.5 mm, internozzle distance 0 mm, reagents concentration : $C=0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and TPJ distributor nozzles velocity of reagents solutions $u_c=10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



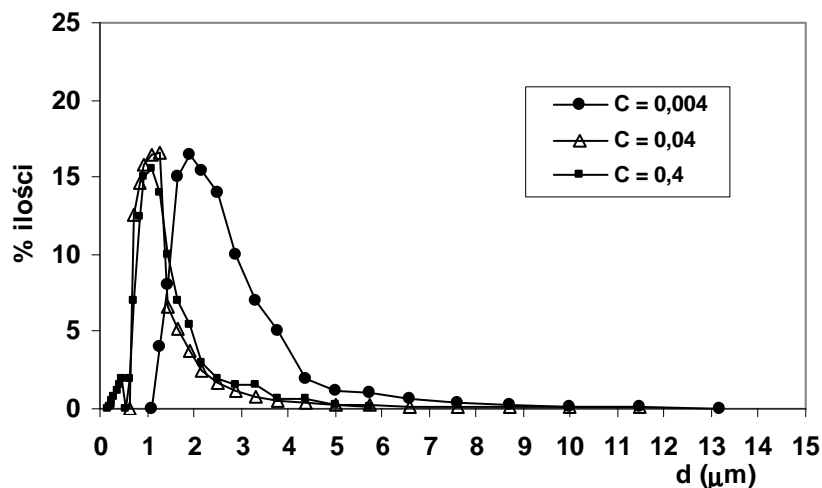
Rys.4. Rozkłady rozmiaru kryształów siarczanu baru dla szerokości dysz 0,5 mm, odległości wzajemnej dysz 1,3 mm, stężeń reagentów : $C=0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i prędkości roztworu $u_c=2,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dyszach dystrybutora DSP

Fig.4. Barium sulfate crystals distribution for nozzles width 0.5 mm, internozzle distance 1.3 mm, reagents concentration : $C=0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and TPJ distributor nozzles velocity of reagents solutions $u_c=2.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



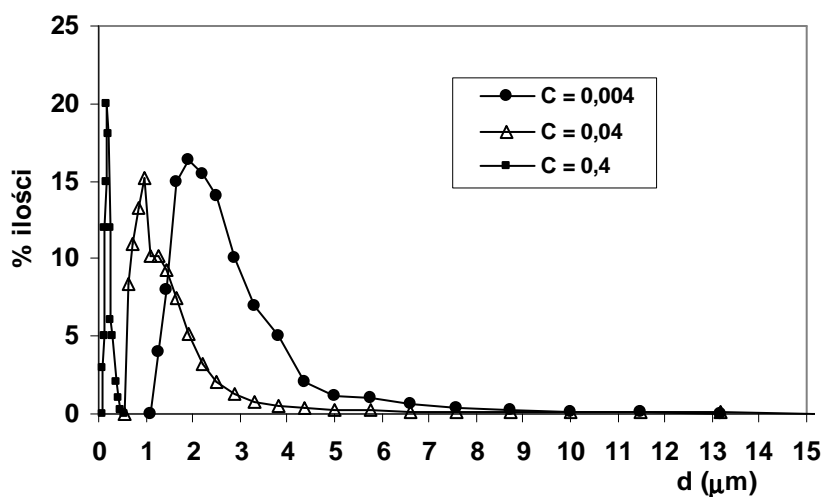
Rys.5. Rozkłady rozmiaru kryształów siarczanu baru dla szerokości dysz 0,5 mm, odległości wzajemnej dysz 1,3 mm, stężeń reagentów : $C=0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i prędkości roztworu $u_c=10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dyszach dystrybutora DSP

Fig.5. Barium sulfate crystals distribution for nozzles width 0.5 mm, internozzle distance 1.3 mm, reagents concentration : $C=0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and TPJ distributor nozzles velocity of reagents solutions $u_c=10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



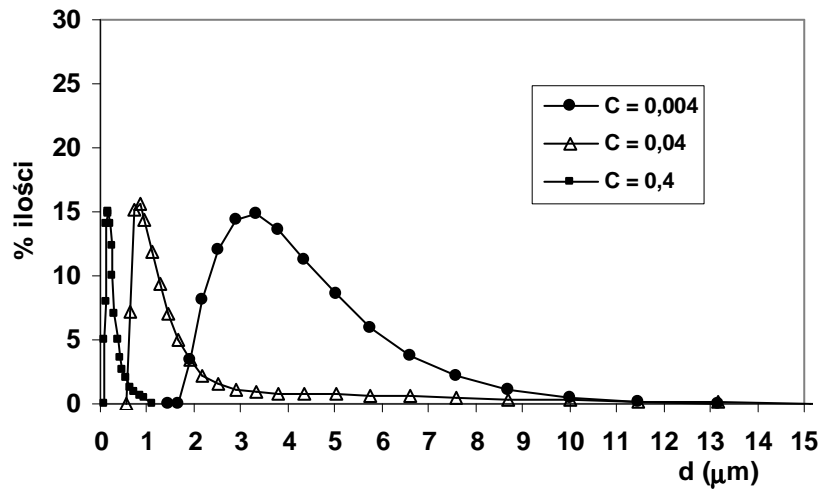
Rys.6. Rozkłady rozmiaru kryształów siarczanu baru dla szerokości dysz 1 mm, odległości wzajemnej dysz 0 mm, stężenia reagentów : $C=0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i prędkości roztworu $u_c=2,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dyszach dystrybutora DSP

Fig.6. Barium sulfate crystals distribution for nozzles width 1 mm, internozzle distance 0 mm, reagents concentration : $C=0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and TPJ distributor nozzles velocity of reagents solutions $u_c=2.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



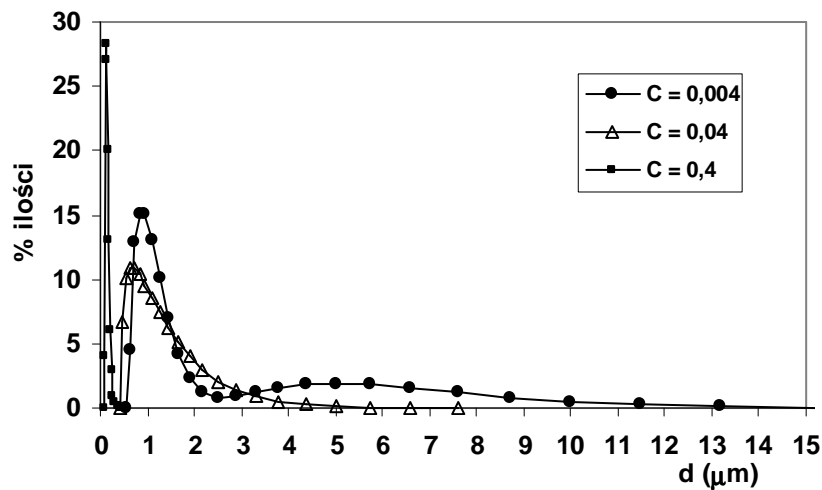
Rys.7. Rozkłady rozmiaru kryształów siarczanu baru dla szerokości dysz 1 mm, odległości wzajemnej dysz 0 mm, stężenia reagentów : $C=0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i prędkości roztworu $u_c=10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dyszach dystrybutora DSP

Fig.7. Barium sulfate crystals distribution for nozzles width 1 mm, internozzle distance 0 mm, reagents concentration : $C=0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and TPJ distributor nozzles velocity of reagents solutions $u_c=10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



Rys.8. Rozkłady rozmiaru kryształów siarczanu baru dla szerokości dysz 1 mm, odległości wzajemnej dysz 1,8 mm, stężeń reagentów : $C=0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i prędkości roztworu $u_c=2,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dyszach dystrybutora DSP

Fig.8. Barium sulfate crystals distribution for nozzles width 1 mm, internozzle distance 1.8 mm, reagents concentration : $C=0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and TPJ distributor nozzles velocity of reagents solutions $u_c=2.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



Rys.9. Rozkłady rozmiaru kryształów siarczanu baru dla szerokości dysz 1 mm, odległości wzajemnej dysz 1,8 mm, stężeń reagentów : $C=0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i prędkości roztworu $u_c=10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dyszach dystrybutora DSP

Fig.9. Barium sulfate crystals distribution for nozzles width 1 mm, internozzle distance 1.8 mm, reagents concentration : $C=0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and TPJ distributor nozzles velocity of reagents solutions $u_c=10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- Badano proces precypitacji kryształów siarczanu baru, przy zastosowaniu metody DSP mikromieszania, polegającej na ciągłym zderzeniu dwu strumieni reagentów. Dysze dystrybutora DSP miały kształt prostokąta o szerokości 0,5 mm lub 1 mm oraz długości 10 mm i były usytuowane prostopadle względem siebie w odległości: 0 mm lub 1,3 mm – dla szerokości 0,5 mm, oraz 0 mm lub 1,8 mm – dla szerokości 1 mm. Odległość 0 mm oznacza, że dysze mają jedną krawędź wspólną – długość.
- Stosowano ekwimolarne roztwory reagentów, chlorku baru i siarczanu sodu, o stężeniach: 0,004, 0,04 i 0,4 mol·dm³. W przypadku niższych stężeń reagentów, kryształy o wymiarach < 1 μm stanowiły niewielką część populacji kryształów, lub nie występowały w ogóle.
- Stwierdzono, że wzrost stężeń reagentów powoduje wyraźne zmniejszenie rozmiarów otrzymywanych kryształów. Natomiast dla ustalonej wartości stężenia, rozmiary otrzymywanych kryształów maleją na ogół przy wzroście prędkości zderzających się strumieni. Wpływ tej prędkości (jakości mikromieszania) nie jest jednak tak silny jak stężenia reagentów. Tym samym w celu uzyskania kryształów o rozmiarach submikronowych należy prowadzić proces przy wysokim stężeniu reagentów i wyższych obciążeniach dystrybutora (prędkościach zderzających się strumieni). Parametry geometryczne dystrybutora przyjęte do badań nie wpływają wyraźnie na rozmiar kryształów.
- Ekwimolarne stężenia obu reagentów okazały się w pewnych przypadkach niekorzystne. Pojawiło się drugie ekstremum na wykresie rozkładu wielkości cząstek, świadczące prawdopodobnie o aglomeracji kryształów. Dotyczy to 5 (rysunki 3, 5, 9) z przebadanych 24 przypadków. Aby lepiej poznać wpływ stężeń na to zjawisko należy przeprowadzić badania przy nieekwimolarnych stężeniach reagentów, a zwłaszcza przy przewodze jonów baru [4].
- Metoda DSP przeznaczona do mieszania strumieni reagentów w procesach precypitacji drobnych kryształów wymaga jeszcze dalszych badań w celu określenia i doboru optymalnych warunków ruchowych dystrybutora i całego procesu precypitacji.
- W przypadku stwierdzenia przydatności metody DSP do produkcji mikrokryształów siarczanu baru, możliwe jest osiągnięcie większej produkcji tego związku, poprzez zwiększenie liczby modułów dystrybutora DSP.

OZNACZENIA - SYMBOLS

d	–	rozmiar kryształu, zastępcza średnica objętościowa, μm size of crystal, volume equivalent diameter
$d_{N,50}$	–	mediana w liczbowym rozkładzie rozmiarów kryształów, μm median diameter in number distribution

C	–	ekwimolarne stężenie reagentów, mol·dm ⁻³ equimolar concentration of reagents
u_c	–	prędkość zderzających się strumieni, m·s ⁻¹ velocity of colliding streams

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] F. Hardinhaus, T. Engels, Jai-Won Park, K. Koehler, J. Glas, *Micronized barium sulfate*, <http://www.patentstorm.us/patents/7001582/fulltext.html>.
- [2] *Barium sulfate*, <http://freshpatents.com/-dt20081225ptan20080314291.pht?ty>.
- [3] G.G. Hen, G.S. Luo, J.H. Xu, J.D. Wang, *Membrane dispersion precipitation method to prepare nanoparticles*, Powder Technology, 139, 180, 2004.
- [4] H.C. Schwarzer, W. Peukert, *Experimental investigation into the influence of mixing on nanoparticle precipitation*, Chem.Eng. Technol., 25, 6, 2002.
- [5] B.Bernard-Michek, M.N. Pons, H. Vivier, *Quantification, by image analysis, of operational conditions on size and shape of precipitated barium sulphate*, Chem. Eng. Journal, 87, 135, 2002.
- [6] N. Benet, L. Falk, H. Muhr, E. Plasari, *Experimental study of a two-impinging-jet mixing device for application in precipitation processes*, Proc 4th Int. Symp. Industrial Crystallization, Cambridge, UK, 1999.
- [7] R.Pohorecki, J. Bałdyga, *The effects of micromixing and the manner of reactor feeding on precipitation in stirred tank reactors*, Chem. Eng. Sci., Vol. 43, No.8, 1949, 1988.
- [8] M. Kucher, D. Babic, M. Kind, *Precipitation of barium sulfate : Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation*, Chem. Eng. Proc., 45, 900, 2006.

KRYSTIAN PINDUR, RYSZARD PAWEŁCZYK, JOLANTA JASCHIK

PRODUCING OF BARIUM SULPHATE MICROCRYSTALS BY REACTIVE PRECIPITATION IN COLLISION ZONE OF REAGENTS STREAMS

An attempt was made to obtain submicron crystals of barium sulphate. Small scale barium sulphate crystals show altered properties and already have widespread applications in such products as pigments, pharmaceuticals, cosmetics, ceramics and filling materials for rubber and polymers. An impinging technique of micromixing of two streams of reagents solutions was employed in these studies, and was called TPJ (Two Perpendicular Jets) method. Two perpendicular streams of reagents solutions issue from two separate compartments of distributor through two flat rectangular nozzles – to impinge and to mix with each other in continuous flow. In all experimental runs the TPJ distributor was operated in nonsubmerged mode. The effects of nozzles velocity, reagents concentration and configuration of distributor i.e. nozzle widths and distance of nozzles, at temperature 25°C, on crystals size distributions, were observed. Samples from stream after collision were collected into an empty flask (some 200 cm³ of jetted sample). The size of the resulting precipitate was measured by means of a laser scattering particle size analyser Malvern Mastersizer 2000, providing distributions of crystals. Based on crystal size distributions (Fig.2 to Fig.9) it was concluded that for lower concentration of reagents only a part of crystals is smaller than 1 μm. Still effects of reagents concentration is noticeable – the higher concentration of reagents the smaller diameters of crystals. Effects of velocities of impinging jets are the same – the higher velocity the smaller crystals, though the effect of concentration of reagents is stronger. From observations made so far it is obvious that higher concentration of reagents and velocity of impinging jets lead to submicron crystals no matter what

parameters of distributor are. To get the smallest crystals it is necessary to raise the concentration even to the proximity to the maximum possible concentration i.e. up to the saturation limit – according to literature. In some cases (3 from 24 distributions) a second pick appears in distributions of particles diameter probably because of agglomeration of smaller crystals. Subsequent studies are necessary to perform in which focus should be made, among others, on concentration of reagents. The agglomeration of resulting precipitate can be reduced, controlled or possibly even completely prevented by increasing the barium concentration in the suspension to get molar ratio of ions greater than one in favour of barium. The above mentioned necessity of next stages of investigations should give a better insight into the process with a TPJ method of micromixing of two liquid streams and in case of promising results the base for planning industrial application of this method in processes of production of fine and monodisperse crystals.

GRAŻYNA BARTELMUS, DAMIAN KASPERCZYK, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI

BADANIA WNIKANIA MASY W FAZIE CIEKŁEJ I GAZOWEJ DLA POLIPROPYLENOWYCH PIERŚCIENI RALU

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wyniki badań wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej dla współprądowego przepływu obu faz przez kolumnę wypełnioną polipropylenowymi pierścieniami Ralu. Badania przeprowadzono w kolumnie o średnicy 0,15m stosując układ dwutlenek węgla – powietrze – woda dla wyznaczenia współczynników wnikania masy w fazie ciekłej i układ amoniak – powietrze – woda dla wyznaczenia współczynników wnikania masy w fazie gazowej. Opierając się na wynikach eksperymentów opracowano równania opisujące współczynniki wnikania masy dla testowanego wypełnienia. Otrzymane zależności zweryfikowano na podstawie wyników badań procesu przenikania masy dla układu powietrze – octan winylu – woda.

The results of experiments of the liquid and gas phases mass transfer for co-current flow of the gas and liquid through the column filled with polypropylene Ralu rings are presented.

The studies were conducted in the column of 0.15 m in diameter using carbon dioxide – air – water system to determine the mass transfer coefficients in the liquid phase and ammonia – air – water system to determine the mass transfer coefficients in the gas phase. Basing on the experimental results the equations describing the mass transfer coefficients for tested packing were developed. The obtained dependencies were verified on the basis of the results of mass transfer process for air- vinyl acetate – water system.

1. WPROWADZENIE

Nowoczesne procesy technologiczne powinny cechować niskie koszty operacyjne oraz niska konsumpcja substratów i energii. Równocześnie powinna być produkowana minimalna ilość zanieczyszczeń, a proces musi być bezpieczny i nieuciążliwy dla środowiska. Spełnienie powyższych założeń wymaga specjalnej staranności przy projektowaniu nowych instalacji i uważnej analizy już istniejących i pracujących obiektów w celu poprawy ich efektywności.

Jednym z podstawowych aparatów, stosowanych powszechnie w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym czy spożywczym jest kolumna wypełniona, w której

prowadzone są takie procesy wymiany masy jak rektyfikacja, absorpcja, desorpcja, ekstrakcja. Stosowane są one również w operacjach nawilżania, chłodzenia czy podgrzewania gazów. W ostatnich latach obszar zastosowań tych aparatów poszerzony został o procesy biologicznego oczyszczania gazów bądź ścieków.


Ze względu na mnogość stosowanych w praktyce wypełnień, kolumny te pracować mogą w warunkach ekstremalnych np. pod próżnią, pod wysokim ciśnieniem, w wysokich temperaturach oraz przy dużej agresywności którejś z faz.

Właściwy wybór wypełnienia decyduje o możliwości uzyskania optymalnej sprawności procesu. W procesach biologicznych kolumna z wypełnieniem pracuje w specyficznych warunkach bowiem tworzący się na powierzchni wypełnienia biofilm z upływem czasu zwiększa swą grubość co prowadzi do stopniowego ograniczania, a w dalszej perspektywie zablokowania, kanałów w wypełnieniu, którymi płyną faza ciekła i gazowa. Stąd wypełnienia stosowane w tych procesach powinna cechować duża porowatość przy odpowiednio dużej powierzchni właściwej.

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej, przeprowadzonych w kolumnie wypełnionej polipropylenowymi pierścieniami Ralu firmy Raschig GMBH z Ludwigshafen, Niemcy. Są to zmodyfikowane pierścienie Palla, chronione zachodnioniemieckim patentem DGM 82 12 260.1. W tabeli 1 zestawiono podstawowe dane techniczne tego wypełnienia .

Tabela 1. Dane techniczne polipropylenowych pierścieni Ralu [1]

Table 1. Technical data of polypropylene Ralu Rings [1]

Rodzaj wypełnienia	Rozmiar nom. [mm]	Waga kg/m ³	Ilość sztuk na m ³ n m ⁻³	Powierzchnia właściwa a, m ² m ⁻³	Objętość swobodna ε, %	
Pierścienie Ralu	15	80	170 000	320	94	

Jak widać, wypełnienie to spełnia wszystkie warunki niezbędne dla pracy z materiałem biologicznym: jest odporne chemicznie, obojętne biologicznie, ma dużą porowatość i powierzchnię właściwą. Według danych Piche' i wsp. [2] opór suchego wypełnienia usypanego z tych pierścieni zmienia się w granicach 5-40 Pa m⁻¹ przy zmianie prędkości gazu w zakresie 0,17-0,5 m s⁻¹.

W procesach biologicznego oczyszczania powietrza prowadzonych w reaktorach trójfazowych oczyszczane są stosunkowo duże strumienie gazu natomiast faza ciekła musi jedynie zapewnić dopływ niezbędnych składników odżywczych do powierzchni biofilmu, łącznie z rozpuszczonym w niej zanieczyszczeniem, które jest jedynym źródłem węgla dla immobilizowanych mikroorganizmów. Stąd preferowana jest praca

przy współprądowym przepływie obu faz. Równocześnie należy na tyle ograniczyć prędkość fazy gazowej aby zapobiec zrywaniu biofilmu w trakcie eksploatacji.

Niestety, dane dotyczące wartości współczynników transportu masy przy współprądowym przepływie obu faz przez stałe złoża są nadzwyczaj skromne i dotyczą najczęściej bardzo drobnych wypełnień (kulki, granulki), charakterystycznych dla trójfazowych reaktorów ze stałym katalizatorem (ang. trickle-bed reactor) [3,4]. Reaktory te stosowane są powszechnie w przemyśle petrochemicznym i naftowym, głównie w procesach traktowania wodorem różnych frakcji ropy naftowej. Informacje zawarte w katalogu producenta [1] również nie dostarczają danych niezbędnych dla oszacowania oporów wnikania masy dla takiego sposobu prowadzenia procesu.

Shende i Sharma [5] przeprowadzili serię doświadczeń, w których, dla współprądowego przepływu gazu i cieczy, wyznaczone zostały wartości współczynników wnikania masy w fazie gazowej dla kilku wypełnień (1" ceramiczne siodełka Intalox, 1" polipropylenowe pierścienie Palla, 5/8" stalowe pierścienie Palla). Niestety, wyniki badań ujęto w formie zależności:

$$k_g a = A w_g^m w_c^n \quad (1)$$

wymiarowanej w $\text{g mole cm}^{-3} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$.

Wartości stałej i wykładników tego równania, odmienne dla każdego z badanych wypełnień, zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości stałej i wykładników równania (1), [5]

Table 2. The values of constant and exponents in eqn. (1), [5]

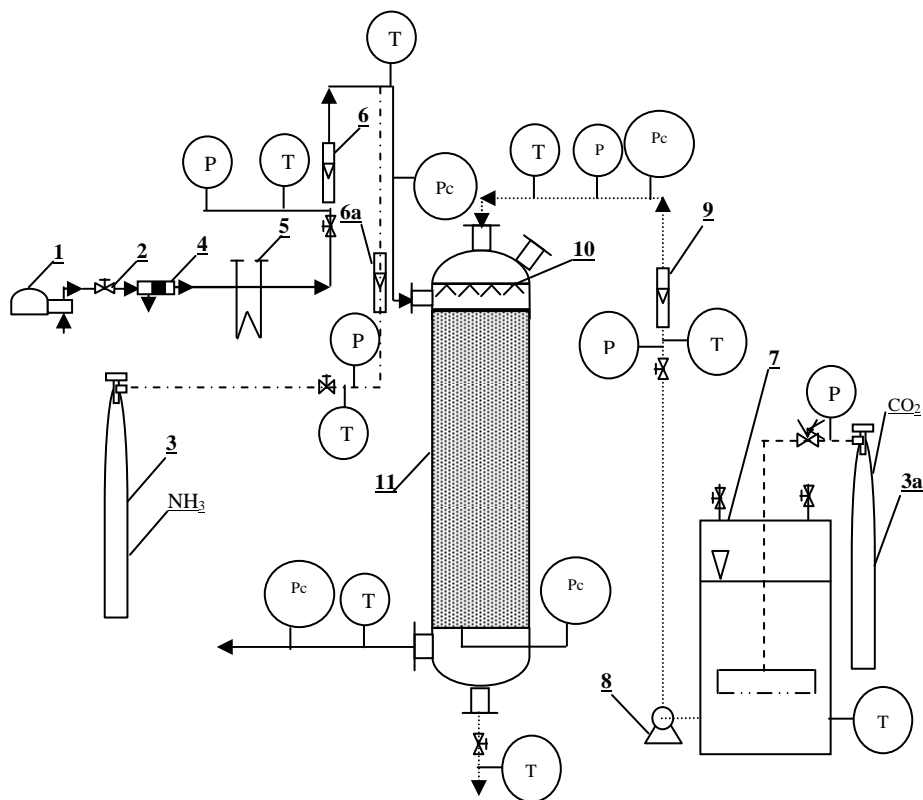
Wypełnienie	A	m	n
1" ceramiczne siodełka Intalox	$1,639 \times 10^{-5}$	0,637	0,375
1" polipropylenowe pierścienie Palla	$1,570 \times 10^{-5}$	0,648	0,399
5/8" stalowe pierścienie Palla	$0,610 \times 10^{-5}$	0,866	0,340

Ponieważ wartości współczynników wnikania masy w obu fazach są niezbędne dla pełnego opisu procesu biologicznego oczyszczania gazu za pomocą immobilizowanych na złożu bakterii, stąd konieczność ich wyznaczenia była podstawowym celem niniejszej pracy.

2. INSTALACJA DOŚWIADCZALNA

Współczynniki wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej wyznaczano w instalacji, w której prowadzony będzie proces biologicznej degradacji lotnych związków organicznych zanieczyszczających powietrze.

Jej głównym elementem jest kolumna o średnicy 0,15 m wypełniona warstwą polipropylenowych pierścieni Ralu o średnicy 15 mm. Kolumna pracuje przy współprądowym przepływie gazu i cieczy. Działanie instalacji wyjaśnia rys.1.



Rys.1. Schemat instalacji doświadczalnej

1 – sprężarka powietrza, 2 – zawory, 3 – butla z NH_3 , 3a – butla z CO_2 , 4 – filtr powietrza, 5 – podgrzewacz gazu, 6 i 6a – przepływomierze gazowe, 7 – zbiornik, 8 – pompa, 9 – przepływomierz ciekłowy, 10 – zraszacz, 11- kolumna wypełniona, T – czujnik temperatury, Pc – pomiar stężenia, P – czujnik ciśnienia, powietrze – —, CO_2 – -----, NH_3 – -.-.-, ciecz –

Fig.1. Scheme of the experimental setup

1 - compressor, 2 - valves, 3 - NH_3 cylinder, 3a - CO_2 cylinder, 4 - air filter, 5 - electric heater, 6 and 6a - gas flow meter, 7 - tank, 8 - pump, 9 - liquid flow meter, 10 sprinkler, 11 - packed column, T - temperature sensor, Pc - concentration sensor, P - pressure sensor, air - —, CO_2 - -----, NH_3 - -.-.-, liquid -

Ciecz zraszająca wypełnienie czerpana jest ze zbiornika (7) o pojemności $1,5 \text{ m}^3$ i za pomocą pompy (8) tłoczona jest do zraszacza.

Specyficzna konstrukcja zraszacza rurkowego (10) zapewnia równomierne rozprzowanie obu faz po powierzchni wypełnienia, a równocześnie zapewnia ich kontakt dopiero w górnym przekroju złoża.

Natężenia przepływu obu faz określane są za pomocą układu wycechowanych rotametrów (6,9). Temperatura gazu i cieczy, w oznaczonych na schemacie punktach instalacji, określana jest za pomocą termopar, a piezoelektryczne czujniki ciśnienia umożliwiają określenie ciśnienia gazów na wlocie i wylocie z kolumny.

3. POMIAR WSPÓŁCZYNNIKA WNIKANIA MASY W FAZIE CIEKŁEJ

Dla wyznaczenia wartości współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej wykorzystano proces desorpcji dwutlenku węgla z nasyconych tym gazem wodnych roztworów. Stosowany układ pomiarowy umożliwiał bezpośrednie wyznaczenie wartości współczynników β'_{Ac} bowiem, ze względu na wysoką wartość stałej równowagi, opór wnikania masy w fazie gazowej jest dla tego układu pomijalnie mały.

Wodę nasycono dwutlenkiem węgla w zbiorniku (7) i poprzez wycechowany rotametr (9) podawano za pomocą pompy (8) do zraszacza (10), który rozprzawiał ją po powierzchni wypełnienia. Wysokość warstwy wypełnienia wynosiła 0,8m.

Stężenie dwutlenku węgla w wodzie na wlocie do kolumny oraz w próbkach cieczy pobieranych bezpośrednio pod warstwą wypełnienia określano za pomocą miareczkowania. W tym celu próbki cieczy pobierano do kolb wypełnionych mianowanym roztworem ługu sodowego, w ilości ustalonej na podstawie miareczkowania orientacyjnego, co zapobiega ewentualnej desorpcji gazu z cieczy, a następnie przeprowadzano ostateczne miareczkowanie w obecności fenoloftaleiny [6].

Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej wyznaczano z zależności:

$$\beta'_{Ac} = \frac{G'_A}{F \Delta \pi_{Am}} \quad (2)$$

Znając stężenia dwutlenku węgla na wlocie i wylocie z kolumny, określano ilość desorbowanego gazu

$$G'_A = G'_{ic} (X_{A(2)} - X_{A(1)}) \quad (3)$$

Średni moduł napędowy wnikania masy $\Delta \pi_{Am}$ obliczano jako średnią logarytmiczną modułów napędowych w skrajnych przekrojach kolumny. Moduły te, dla rozpatrywanego przypadku dyfuzji składnika A (dwutlenek węgla) przez inert (woda), wobec małych wartości stężeń X_A , obliczano z zależności:

$$\Delta \pi_{A(1)} = X_{A(1)} - X_{Az(1)} \quad (4a)$$

$$\Delta \pi_{A(2)} = X_{A(2)} - X_{Az(2)} \quad (4b)$$

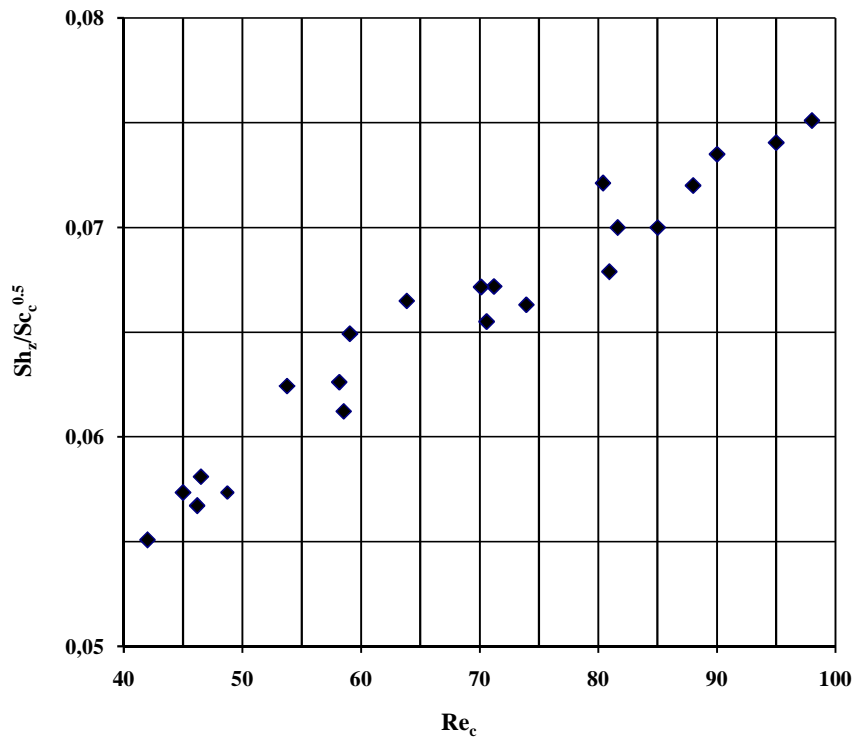
Stężenie dwutlenku węgla na zwierciadle cieczy wyznaczano z prawa Henry'ego

$$X_{Az} \cong x_{Az} = \frac{p_{Az}}{H} \quad (5)$$

Ponieważ w powietrzu dopływającym do skrubera jest nieznaczna ilość dwutlenku węgla zatem można przyjąć, że $y_{A(2)} = 0$, a więc i $p_{A(2)} = 0$, a tym samym $X_{A(2)} = 0$.

Ostatecznie więc

$$\Delta\pi_{A(2)} = X_{A(2)} \quad (6)$$



Rys.2 . Zależność $Sh_z/Sc_c^{0.5}$ od liczby Reynoldsa cieczy
Fig.2. Dependence of $Sh_z/Sc_c^{0.5}$ on the liquid Reynolds number

Przeprowadzone pomiary wykazały (rys.2), że współczynniki wnikania masy w fazie ciekłej, w badanym zakresie zmian liczb Reynoldsa fazy gazowej tj. od 10 – 100, nie zmieniają się ze zmianą prędkości tej fazy. Stąd wyniki pomiarów opisano równaniem kryterialnym o postaci

$$Sh_z = A Re_c^B Sc_c^D \quad (7)$$

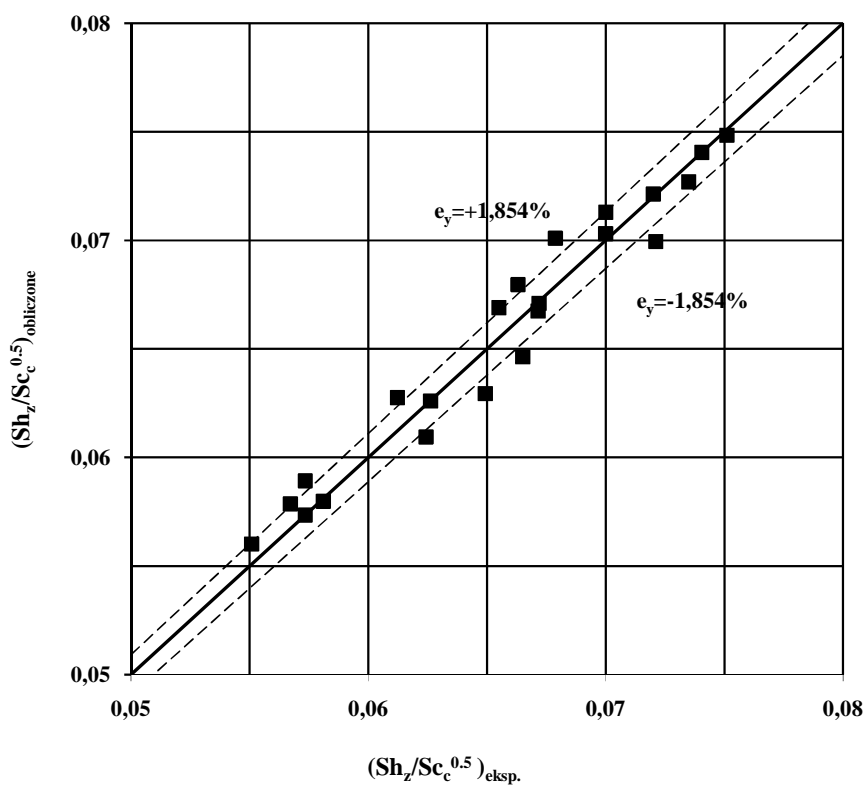
Ponieważ wartość liczby Schmidta nie była zmieniana w pomiarach, zatem – na podstawie danych literaturowych [7] – wykładnik potęgowy przy tej liczbie przyjęto równy 0,5.

Wartość stałej i wykładnika przy liczbie Reynoldsa cieczy wyestymowano za pomocą programu NLREG (Nonlinear Regression Programm) otrzymując wartości:

$$A = 0,0156 ; B = 0,342 \quad (8)$$

Jak widać z rysunku 3, powyższa korelacja przybliży dane eksperymentalne ze średnim błędem względnym nie przekraczającym 2%.

Jako powierzchnię wymiany masy przyjęto iloczyn właściwej powierzchni wypełnienia i objętości złoża.



Rys. 3. Porównanie wartości $Sh_z/Sc_c^{0.5}$ wyznaczonych eksperymentalnie i obliczonych z równania (7)

Fig.3. Comparison of the $Sh_z/Sc_c^{0.5}$ values determined experimentally and calculated from eqn. (7)

4. WSPÓŁCZYNNIK WNIKANIA MASY W FAZIE GAZOWEJ

Dla wyznaczenia współczynnika wnikania masy w fazie gazowej wykorzystano proces absorpcji amoniaku w wodzie z mieszaniny powietrze-amoniak. Dla tego układu pomiarowego opór wnikania masy występuje zarówno po stronie fazy gazowej jak i ciekłej, z przewagą po stronie fazy gazowej. Dla wyznaczenia oporu wnikania masy w fazie ciekłej wykorzystana zostanie przedstawiona powyżej zależność (7).

Pomiary przeprowadzono w instalacji przedstawionej na rys.1 ograniczając wysokość warstwy wypełnienia do 0,18 m. Amoniak, czerpany z butli (3), poprzez rotametr (6a) dopływał do rurociągu powietrznego, w którym, dla dobrego wymieszania obu gazów, zamontowano mieszacze statyczne.

Zasadniczymi wielkościami określanymi w trakcie eksperymentów było stężenie amoniaku w gazie dopływającym i opuszczającym kolumnę. Aby określić wartość tego stężenia przepuszczano określoną ilość gazu przez płuczki wypełnione mianowanym roztworem kwasu siarkowego, a następnie odmiareczkowały jego nadmiar mianowanym roztworem zasady sodowej.

Współczynnik przenikania masy obliczano z zależności:

$$k'_A = \frac{G'_A}{F \Delta\pi_{Am}} \quad (9)$$

Średni moduł napędowy przenikania masy $\Delta\pi_{Am}$ obliczano jako średnią logarytmiczną modułów w skrajnych przekrojach kolumny bowiem dla stosowanego w niniejszych badaniach zakresu stężeń amoniaku w wodzie linia równowagi jest w przybliżeniu prostą, co pozwala na stosowanie tej średniej. W skrajnych przekrojach kolumny (1) i (2), moduły te obliczano z zależności:

$$\Delta\pi_{A(1),(2)} = \ln \frac{(1 + Y_{A(1),(2)})}{(1 + Y_{A(1),(2)}^*)} \quad (10)$$

Wartość stężenia równowagowego $Y_{A(1)}^*$ wyznaczano, dla obliczonego z bilansu masowego stężenia amoniaku w wodzie opuszczającej skrubler, z danych równowagowych dla układu amoniak-woda. Ponieważ w wodzie dopływającej do skrubera stężenie amoniaku wynosi 0 zatem $Y_{A(2)}^* = 0$.

Wartość współczynnika wnikania masy w fazie gazowej oblicza się z zależności:

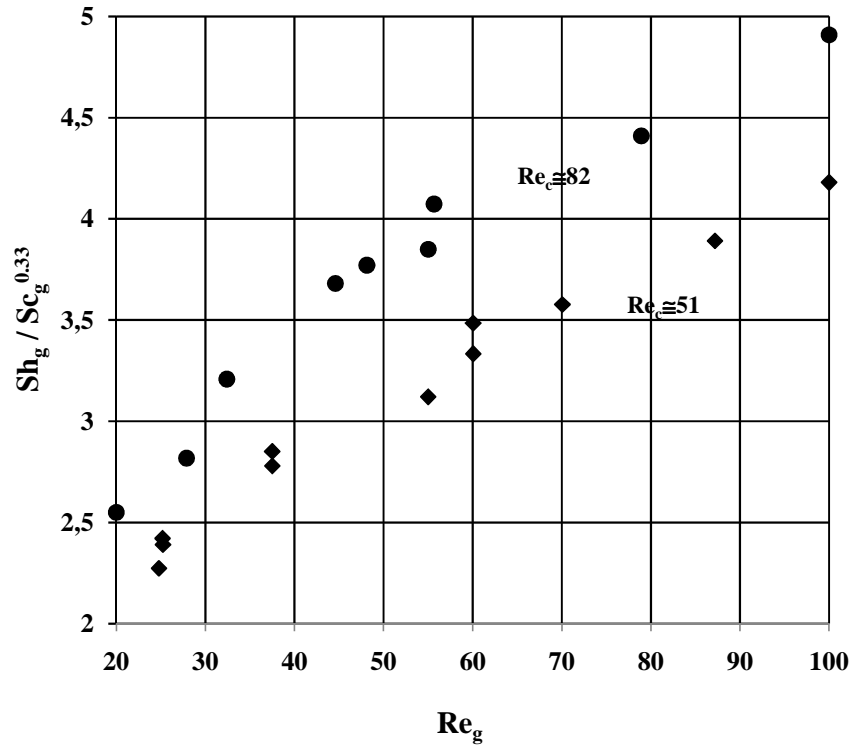
$$\beta'_{Ag} = \frac{k'_A \beta'_{Ac}}{\beta'_{Ac} - nk'_A} \quad (11)$$

Zamiennik stężeń (n), zmieniający się nieznacznie, obliczano jako średnią arytmetyczną w skrajnych przekrojach kolumny, w których określano go z zależności [7]:

$$n_1 = K_{pC1} \frac{[\gamma_c + C_{Ac1}(M_{ic} - M_A)](\gamma_c - C_{Ac1}M_A)}{\gamma_c M_{ic} (P_1 - P_{A1}^*)} \quad (12)$$

$$n_2 = K_{pC(2)} \frac{\gamma_c}{M_{ic} P_2} \quad (13)$$

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów w formie zależności $Sh_g/Sc_c^{0,33} = f(Re_g, Re_c)$.



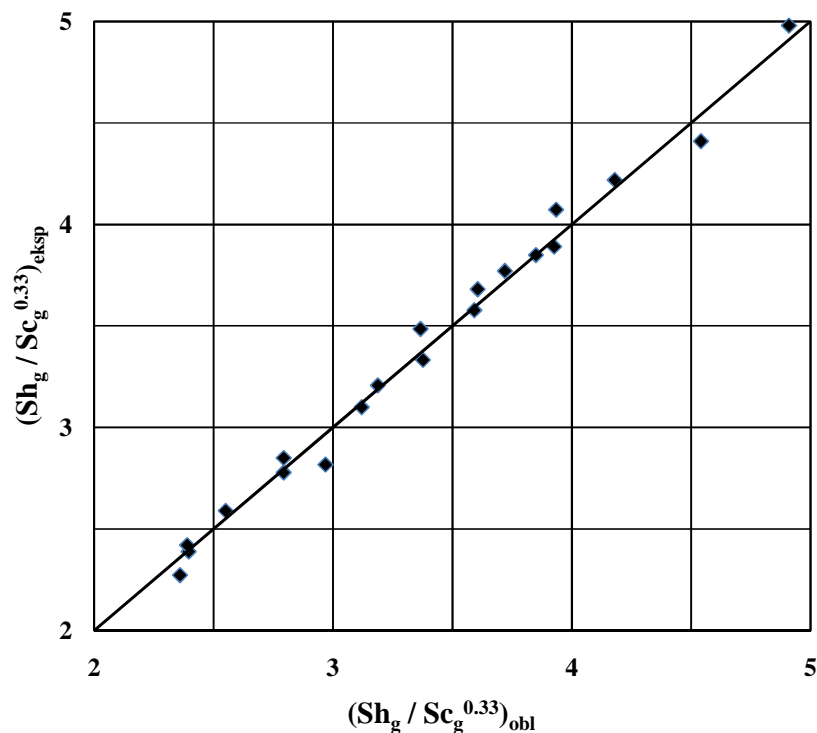
Rys. 4. Zależność $Sh_g/Sc_g^{0,33}$ od Re_g
 Fig.4. Dependence of the $Sh_g/Sc_g^{0,33}$ on the gas Reynolds number

Wykładnik przy liczbie Schmidta, którego wartość nie była zmieniana w trakcie doświadczeń, przyjęto na podstawie danych literaturowych [7] jako równy 0,33. Analizując dane eksperymentalne stwierdzono, że wartość modułu $Sh_g/Sc_g^{0,33}$ zmienia się zarówno ze zmianą natężenia przepływu fazy gazowej jak i ciekłej. Stąd dla skorelowania wyników doświadczeń posłużono się zależnością:

$$Sh_g/Sc_g^{0,33} = C Re_g^A Re_c^B \quad (14)$$

Wartość stałej C i wykładników A i B wyznaczono za pomocą programu NLREG otrzymując: $C = 0,1527$, $A = 0,4073$, $B = 0,362$.

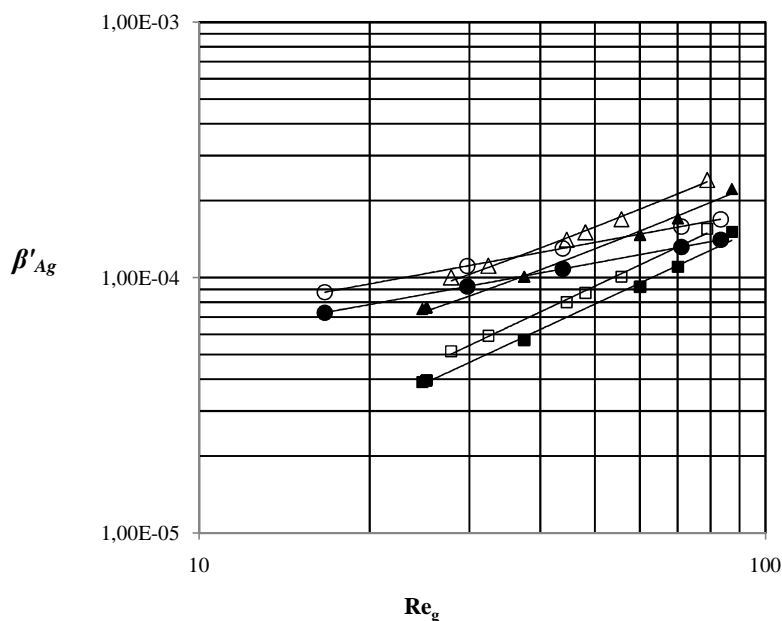
Otrzymane równanie korelacyjne ze średnim błędem względnym nie przekraczającym 2% przybliża eksperymentalne dane (rys. 5).



Rys.5. Porównanie zależności $Sh_g/Sc_g^{0.33}$ wyznaczonych eksperymentalnie i obliczonych z równania (14)

Fig.5. Comparison of the $Sh_g/Sc_g^{0.33}$ values determined experimentally and calculated from eqn. (14)

Na rysunku 6 porównano otrzymane wartości β'_{Ag} z wartościami uzyskanymi przez Shende i Sharmę [5] dla 1'' polipropylenowych oraz 5/8''metalowych pierścieni Palla. Należy podkreślić, że zakres stosowanych przez autorów pracy [5] prędkości fazy gazowej wykracza znacznie poza stosowany w niniejszej pracy, co podyktowane jest ochroną biofilmu przed zrywaniem.



Rys.6. Porównanie wartości β'_{Ag} obliczonych z równania (14) i zależności Shende i Sharmy [5].

Δ, \blacktriangle – Shende, Sharma, 1" pierścienie Palla; \blacksquare - Shende, Sharma, 5/8" pierścienie Palla; \circ, \bullet , - badania własne, puste $-g_{0c} = 7,9$ [$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$]; pełne $-g_{0c} = 4,7$ [$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$]

Fig.6. Comparison of the β'_{Ag} values calculated from eqn. (14) and dependencies given by Shende, Sharma [5].

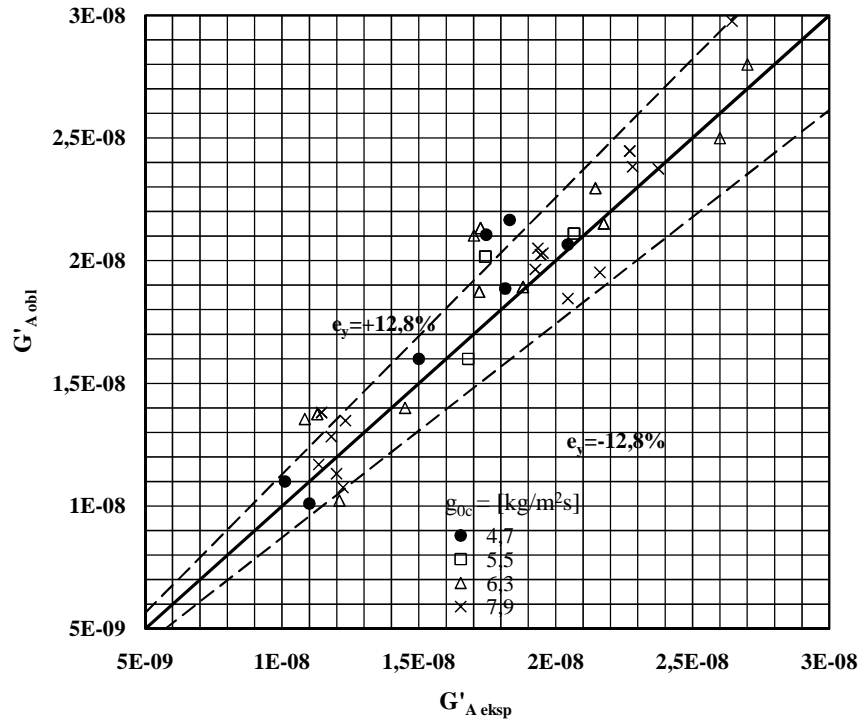
Δ, \blacktriangle – Shende, Sharma, 1" Palla Rings; \blacksquare - Shende, Sharma, 5/8" Palla rings; \circ, \bullet , - own research; empty $-g_{0c} = 7,9$ [$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$], filled $-g_{0c} = 4,7$ [$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$]

5. WERYFIKACJA EKSPERYMENTALNA OTRZYMANYCH ZALEŻNOŚCI

Jedną z substancji z grupy lotnych związków organicznych, która będzie biodegradowana w reaktorze trójfazowym, jest octan winylu. Powietrze zanieczyszczone zostaje octanem winylu przy wytwarzaniu produktów na bazie poli(octanu winylu) np. w trakcie produkcji „Winacetu”, którego odmiany mają szerokie zastosowanie jako składniki do wyrobu farb emulsyjnych, apretur i tworzyw powłokowych, a także do obróbki powierzchniowej skóry, papieru, tkanin itp. Związek ten jest często przedmiotem badań medycznych z wykorzystaniem organizmów wyższych, w tym szczególnie gryzoni, gdyż wykazano jego działanie jako czynnika rakotwórczego w indukowaniu nowotworów nosa.

Poprawność wyestymowanych zależności, umożliwiających obliczenie wartości współczynników wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej, została więc zweryfikowana w oparciu o dane eksperymentalne procesu absorpcji octanu winylu z powietrza w wodzie. Pomiary przeprowadzono w instalacji przedstawionej schematycznie na

rysunku 1. Octan winylu dozowany był za pomocą mikropompki ze śrubą mikrometryczną do cylindra wypełnionego szklanymi kulkami i odparowywał do strumienia powietrza tłoczonego przez kompresor (1). Jego stężenie w powietrzu doprowadzonym do skrubera utrzymywano na poziomie ~ 500 ppm. Dla sprawdzenia bilansu masy skrubera określano stężenia octanu winylu w gazie dopływającym i opuszczającym złoże oraz w cieczy spływającej z wypełnienia (ciecz doprowadzana do skrubera nie zawierała octanu winylu). Stężenia te określano za pomocą chromatografu Varian 3800.



Rys.7. Porównanie wartości G'_A określonej eksperymentalnie i obliczonej z zależności (15)

Fig.7. Comparison of the G'_A values determined experimentally and calculated from eqn. (15)

W pomiarach prędkość gazu zmieniano w granicach 0,03 – 0,16 m/s dla trzech wartości prędkości masywnej cieczy, równych 4,7; 6,3; 7,9 [$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$].

Ponieważ, jak wskazują dane równowagowe badanego układu [8], w procesie fizycznej absorpcji octanu winylu w wodzie opory wnikania masy w obu fazach wpływają na ilość wymienionej masy zatem układ ten będzie odpowiedni do zweryfikowania opracowanych równań korelacyjnych.

Wielkością porównywaną była ilość wymienionej masy otrzymana eksperymentalnie (z bilansu masy skrubera) oraz obliczona z zależności

$$G'_A = k'_A F \Delta \pi_{Am} \quad (15)$$

w której wartości β'_{Ag} , β'_{Ac} obliczano z zależności (7) i (14).

Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 7. Wskazują one, że dla badanego procesu średni błąd względny pomiędzy zmierzoną i obliczoną z zależności (15) wartością G'_A nie przekracza 12,8%.

6. WNIOSKI

W pracy przeprowadzono badania procesu wymiany masy w fazie ciekłej i gazowej dla wypełnienia usypanego z polipropylenowych pierścieni Ralu o średnicy 15 mm w kolumnie pracującej przy współprądowym przepływie obu faz. Opracowano równania, zbudowane z bezwymiarowych modułów podobieństwa, umożliwiające obliczenie oporów wnikania masy w obu fazach. Otrzymane zależności zostały zweryfikowane w oparciu o wyniki badań procesu absorpcji octanu winylu z powietrza w wodzie. Przeprowadzone badania stanowią wstępny etap badań procesu biologicznej degradacji octanu winylu za pomocą mikroorganizmów osadzonych na powierzchni wypełniających bioreaktor pierścieni Ralu. Przedstawione w pracy wyniki badań uzupełniają lukę w danych odnoszących się do polipropylenowych pierścieni Ralu o średnicy 15 mm, usypanych w kolumnie pracującej przy współprądowym przepływie obu faz.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego PBZ – MEiN – 3/2/2006

OZNACZENIA - SYMBOLS

F	-	geometryczna powierzchnia wypełnienia, m ² geometrical bed surface,
G'	-	natężenie przepływu masy, kmol s ⁻¹ mass flow rate,
H	-	stała Henry'ego, Pa m ³ kmol ⁻¹ Henry's constant,
M	-	masa molowa, kg kmol ⁻¹ mole mass
X_A	-	stosunek molowy składnika A w fazie ciekłej, kmol kmol ⁻¹ molar ratio of the A component in liquid phase
Y_A	-	stosunek molowy składnika A w fazie gazowej, kmol kmol ⁻¹ mole ratio of the A component in gas phase
a	-	powierzchnia właściwa wypełnienia, m ⁻¹ specific surface area
$d_e = 4\epsilon/a$	-	średnica hydrauliczna wypełnienia, m hydraulic diameter of the bed
e_y	-	średni błąd względny, %; $e_y = 1/n \cdot \sum_{i=1}^n \left \left(\right)_{\text{exp},i} - \left(\right)_{\text{cal},i} \right / \left(\right)_{\text{exp},i} \cdot 100\%$ relative mean error
g_0	-	prędkość masowa liczona na pusty przekrój kolumny, kg m ⁻² s ⁻¹ mass velocity calculated for empty cross-section of the column

k'_A	-	współczynnik przenikania masy, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ mass transfer coefficient
p_A	-	ciśnienie cząstkowe składnika A, Pa partial pressure of the A component
$\Delta\pi_A$	-	moduł napędowy driving modulus
β'_A	-	współczynnik wnikania masy, $\text{kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ mass transfer coefficient
γ	-	gęstość, kg m^{-3} density
δ'_A	-	dynamiczny współczynnik dyfuzji składnika A, $\text{kmol m}^{-1}\text{s}^{-1}$ dynamic diffusivity coefficient of the A component through the other components
ε	-	objętość swobodna wypełnienia fractional void space (porosity)
η	-	współczynnik lepkości dynamicznej, $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ dynamic viscosity
ϑ_z	-	zastępczy wymiar liniowy, m equivalent linear dimension

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

A	-	dotyczy składnika A denotes component A
eksp	-	dotyczy wielkości eksperymentalnych denotes experimental quantity
g, c	-	dotyczy gazu lub cieczy denotes gas or liquid phase
m	-	dotyczy wartości średniej denotes mean value
obl	-	dotyczy wielkości obliczeniowych denotes calculation quantity
1	-	dotyczy dolnego przekroju kolumny denotes bottom section of column
2	-	dotyczy górnego przekroju kolumny denotes top section of column

Bezwymiarowe moduły podobieństwa

$Re = g_0 d_c / \varepsilon \eta$	-	liczba Reynoldsa Reynolds number
$Sc = \eta / M \delta'_A$	-	liczba Schmidta Schmidt number
$Sh = \beta'_A d_c / \delta'_A$	-	liczba Sherwooda Sherwood number
$Sh_z = \beta'_A \vartheta_z / \delta'_A$	-	zmodyfikowana liczba Sherwooda modifical Sherwood number

PIŚMIENICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Katalog firmy Raschig GMBH: e-mail :www.raschig.com
- [2] PICHE S., RIBEIRO N., BACAQUI A., LARACHI F., *Chem.Eng.Sci.*,2005,60,6452
- [3] SHAH Y. T., *Gas – Liquid – Solid Reactor Design*, McGraw-Hill Inc., N.York, 1979
- [4] SOROHA A.K., NIGAM K.D.P., *Reviews in Chemical Engineering*, 1996,12, 207
- [5] SHENDE B.W., SHARMA M.M., *Chem. Eng. Sci.* , 1974, 29, 1763
- [6] JAROSZYŃSKI M., HOBLER T., *Inż. Chem.*, **IV**, 1974, 1, 69
- [7] HOBLER T., *Dyfuzyjny ruch masy i absorbercy*, WNT, Warszawa 1976
- [8] SANDER R., <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>

GRAŻYNA BARTELMUS, DAMIAN KASPERCZYK, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI

INVESTIGATION OF MASS TRANSFER IN THE LIQUID AND GAS PHASE FOR
POLYPROPYLENE RALU RINGS

The aim of the presented work was to determine the values of mass transfer coefficients in the liquid and gas phase for polypropylene Ralu rings by GMBH company from Ludwigshafen (Germany).

The experiments were carried out in an experimental installation ,whose main element was a 0.15 m in diameter column , working at co-current flow of both phases. The diagram and the way of working of the installation was presented in chapter 2.

The process of carbon dioxide desorption from water solutions was used to determine mass transfer coefficients in the liquid phase. The procedure of measurement of CO₂ concentration in the samples of liquid was presented in chapter 3.

The constant and exponent values of the equation made up of dimensionless similarity modules were estimated by means of NLREG (Nonlinear Regression)program on the basis of the obtained experimental data base. The worked out dependence ,with the average relative error not exceeding 2 % ,approximates the experimental data.

The process of absorption of ammonia in water from air-ammonia mixture was used to determine mass transfer coefficient values in the gas phase. The way of calculating the value of this coefficient and the results of the measurements were presented in chapter 4.

The results of the measurements were described by means of a dimensionless equation (equation 14) which with the error not exceeding 2 % approximates the experimental data.

The correctness of the worked out dependences was verified on the basis of experimental data from the process of absorption of vinyl acetate from air in water (chapter 5).

The research findings presented in the work supplement the gap in data referring to polypropylene Ralu rings (0.015 m in diameter) dumped in a column working at co-current flow of both phases.