Janusz WÓJCIK

# MODELOWANIE Krystalizacji fluidalnej

## MONOGRAFIA



**GLIWICE 2010** 





## Janusz WÓJCIK

## MODELOWANIE KRYSTALIZACJI FLUIDALNEJ

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ GLIWICE 2010

### **Opiniodawcy**

Prof. dr hab. inż. Jerzy BAŁDYGA Prof. dr hab. inż. Piotr SYNOWIEC

Kolegium reaakcyjne		
REDAKTOR NACZELNY	~	Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
REDAKTOR DZIAŁU	_	Dr hab. inż. Jan THULLIE
		Prof. nzw. w Politechnice Śląskiej
SEKRETARZ REDAKCJI	_	Mgr Elżbieta LEŚKO



S.102962

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

ISBN 978-83-7335-761-7

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 2010

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym również nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

179/1

## SPIS TREŚCI

WSTĘP	11
Cele pracy	13
BIBLIOGRAFIA	13
1. ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE KRYSTALIZATORÓW	
FLUIDALNYCH	17
PODSUMOWANIE	34
BIBLIOGRAFIA	34
2. PRĘDKOŚĆ SEDYMENTACJI W KRYSTALIZATORZE FLUIDALNYM.	37
2.1. WPROWADZENIE	37
2.2. METODY POMIAROWE	38
2.3. OBLICZANIE PRĘDKOŚCI SEDYMENTACJI W ODNIESIENIU DO	
OPADAJĄCYCH KRYSZTAŁÓW – WERYFIKACJA RÓWNAŃ	39
2.3.1. Sposoby przedstawiania kształtu kryształów	39
2.3.2. Bilans sił działających na swobodnie opadającą cząstkę	42
2.3.3. Zestawienie wzorów na prędkość opadania swobodnego ziaren	43
2.3.4. Wpływ ścian na opadanie swobodne	47
PODSUMOWANIE	64
OZNACZENIA	64
Indeksy	65
BIBLIOGRAFIA	66
3. METODY PROJEKTOWANIA KRYSTALIZATORÓW FLUIDALNYCH	
Z IDEALNĄ KLASYFIKACJĄ	
3.1. WPROWADZENIE	71
3.2. PIERWSZA ANALIZA TEORETYCZNA PRACY KRYSTALIZATORA	
FLUIDALNEGO [3]	

	3.3. METODA PULLEYA [4,5]
	3.3.1. Analiza złoża nieskończonego
	3.3.2. Krystalizacja w złożu gęstym [4]
	3.3.3. Zastosowanie teorii do krystalizatora typu krystal
	3.4. ANALIZA MATZA [8, 9]
	3.5. ANALIZA MATUSEWICZA [11]
	3.6. WYPROWADZENIE MULINA I NYWLTA [16]
	3.7. ANALIZA I BADANIA SYNOWCA [21] 104
	3.8. MODEL PROCESU KRYSTALIZACJI W ZŁOŻU FLUIDALNYM OPRACOWANY
	PRZEZ MARCINKOWSKIEGO I PACZYŃSKIEGO [22]105
	3.8.1. Równania ruchu kryształów w złożu fluidalnym 106
	3.8.2. Równania górnej warstwy złoża fluidalnego 108
	3.8.3. Algorytm obliczeń na maszynie cyfrowej
	3.8.4. Wyniki obliczeń i ich interpretacja na przykładzie krystalizacji ałunu glinowo-
	amonowego110
	3.9. ALGORYTM KARPIŃSKIEGO [30] 114
	3.10. ANALIZA HIROTY I NAKAJIMY [33, 34]117
	3.11. ANALIZA AUTORA – POJĘCIE TRAJEKTORII PROCESU [35] 118
	3.12. UPROSZCZONY MODEL IDEALNEJ KLASYFIKACJI WG AUTORA [35] 119
	3.13. PODSUMOWANIE I WNIOSKI
	OZNACZENIA 125
	Indeksy górne
	Indeksy dolne
	BIBLIOGRAFIA126
١.	BILANS POPULACJI W KRYSTALIZATORZE FLUIDALNYM Z IDEALNĄ
	KLASYFIKACJĄ129
	4.1. WPROWADZENIE
	4.2. MODEL BRANSOMA [4]
	4.3. MODEL ZMODYFIKOWANY PRZEZ AUTORA
	4.4. BILANS POPULACJI A RÓWNANIE CHARAKTERYSTYCZNE
	4.4.1. Wstęp teoretyczny
	4.4.2. Krystalizator o przepływie tłokowym [2]
	4.4.3. Idealny krystalizator klasyfikujący

	4.5. ABRAZJA KRYSZTAŁÓW	149
	WNIOSKI	156
	OZNACZENIA	157
	Indeksy	158
	BIBLIOGRAFIA	158
5.	. DYSPERSJA WZDŁUŻNA W KRYSTALIZATORZE FLUIDALNYM	160
	5.1. WPROWADZENIE	160
	5.2. DYSPERSJA WZDŁUŻNA W ZŁOŻU FLUIDALNYM CIAŁO STAŁE –	
	CIECZ	160
	5.3. DYSPERSJA WZDŁUŻNA W KRYSTALIZATORZE FLUIDALNYM	165
	5.3.1. Model japoński [1]	165
	5.3.2. Model własny	167
	5.4. SYMULACJA BELCU I TURTOI [43]	175
	5.5. ZASTOSOWANIE PRZEPŁYWU TŁOKOWEGO DO OBLICZENIA SKŁADU	
	ZIARNOWEGO PRODUKTU Z KRYSTALIZATORA FLUIDALNEGO [44]	176
	5.6. WYNIKI OBLICZEŃ I PODSUMOWANIE	179
	OZNACZENIA	182
	Indeksy	184
	BIBLIOGRAFIA	184
6	. WYKORZYSTANIE METOD CFD DO MODELOWANIA KRYSTALIZATORA	
	FLUIDALNEGO	188
	6.1. WPROWADZENIE	188
	6.2. MODELOWANIE PRZEPŁYWU JEDNOFAZOWEGO	188
	6.2.1. Wyniki	191
	6.3. MODELOWANIE PRZEPŁYWU DWUFAZOWEGO ZAWIESIN	
	MONODYSPRESYJNYCH	194
	6.4. MODELOWANIE PRZEPŁYWU WIELOFAZOWEGO ZAWIESIN	
	POLIDYSPRESYJNYCH	197
	6.4.1. Optymalizacja siatki	197
	6.4.1. Optymalizacja siatki         6.4.2. Wyniki symulacji	197 197
	<ul><li>6.4.1. Optymalizacja siatki</li><li>6.4.2. Wyniki symulacji</li><li>6.5. WALIDACJA MODELU</li></ul>	197 197 <b>202</b>

6.7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	
OZNACZENIA	
BIBLIOGRAFIA	
7. ALFABETYCZNY SPIS BIBLIOGRAFII	
8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	222
9. SUMMARY	
Streszczenie	
Abstract	228

## CONTENTS

INTRODUCTION	
Purposes of the monography	
BIBLIOGRAPHY	
1. CONSTRUCTION OF FLUIDISED-BED CRYSTALLIZER	S17
SUMMARY	
BIBLIOGRAPHY	
2. SEDIMENTATION VELOCITY IN FLUIDISED-BED CRY	STALLIZERS
2.1. INTRODUCTION	
2.2. MEASUREMENT METHODS	
2.3. CALCULATION OF SEDIMENTATION VELOCITY OF C	RYSTALS - FORMULAE
VERIFICATION	
2.3.1. Chosen crystal shape factors	
2.3.2. Forces balance of free falling particle	
2.3.3. List of formulae for free falling particle velocity	
2.3.4. Wall influence on free falling particle	
SUMMARY	
SYMBOLS	64
Subscripts	65
BIBLIOGRAPHY	66
3. DESIGNING METHODS OF FLUIDISED-BED CRYSTAL	LIZERS WITH IDEAL
CLASSIFYING	71
3.1. INTRODUCTION	71
3.2. THE FIRST THEORETICAL ANALYSIS OF FLUIDISED-B	ED CRYSTALLIZER
PERFORMANCE [3]	

3.3. THE PULLEY	"S METHOD [4, 5]	81
3.3.1. Infinite bed	l analysis	81
3.3.2. Crystallizat	tion in the dense bed [4]	
3.3.3. Application	n of the theory to the krystal ctystallizer	90
3.4. THE ANALYS	SIS OF MATZ [8, 9]	
3.5. THE ANALYS	SIS OF MATUSEWICZ [11]	97
3.6. THE DERIVA	TION OF MULLIN AND NYVLT [16]	
3.7. THE ANALYS	SIS AND INVESTIGATIONS OF SYNOWIEC [21]	
3.8. THE MARCIN	KOWSKI AND PACZYŃSKI PROCESS MODEL O	F FLUIDISED-BED
CRYSTALLI	ZER [22]	
3.8.1. Crystals mo	otion equations in fluidised-bed	
3.8.2. Upper lyer	of the bed equatios	
3.8.3. The algorith	hm for the diggital computer	
3.8.4. Results and	l their interpretation for the ammonium alum crystallization	on110
3.9. THE ALGORI	THM OF KARPIŃSKI [30]	
3.10. THE ANALY	SIS OF HIROTA AND NAKAJIMA [33, 34]	
3.11. THE AUTHO	R'S ANALYSIS - THE PROCESS TRAJECTORY [3	5]118
3.12. THE SIMPLI	FIED AUTHOR'S MODEL OF THE IDEAL CLASS	IFYING [35]119
3.13. SUMMARY A	AND CONCLUSIONS	
SYMBOLS		
Superscripts		
Subscripts		
BIBLIOGRAPHY.		
4. POPULATION B	ALANCE IN FLUIDISED-BED CRYSTALLIZE	R WITH THE
IDEAL CLASSI	FYING	
4.1. INTRODUCTI	ON	129
4.2. THE BRANSO	M'S MODEL [4]	
4.3. THE MODEL	MODIFIED BY THE AUTHOR	

4.4. POPULATION BALANCE AND CHARACTERISC EQUATION	
4.4.1. Theoretical introduction	
4.4.2. Piston flow crystallizer [2]	140
4.4.3. The ideal classifying crystallizer	142
4.5. THE ABRASION OF CRYSTALS	
CONCLUSIONS	
SYMBOLS	157
Subscripts	158
BIBLIOGRAPHY	
5. AXIAL DISPERSION IN FLUIDISED-BED CRYSTALLIZER	
5.1. INTRODUCTION	
5.2. AXIAL DISPERSION IN SOLIDS-LIQUID FLUIDISED-BED	
5.3. AXIAL DISPERSION IN FLUIDISED-BED CRYSTALLIZER	
5.3.1. Japanese model [1]	
5.3.2. The own model	
5.4. SYMULATION OF BELCU AND TURTOI [43]	
5.5. APPLICATION OF PISTON FLOW FOR FLUIDISED-BED CRYSTAL	PRODUCT
SIZE CALCULATION [44]	176
5.6. CALCULATIONS RESULTS AND SUMMARY	
SYMBOLS	
Subscripts	
BIBLIOGRAPHY	
6. APPLICATION OF THE CFD METODS FOR MODELING OF FLU	IDISED-BED
CRYSTALLIZER	
6.1. INTRODUCTION	
6.2. ONE-PHASE FLOW MODELING	
6.2.1. Results	191
6.3. TWO-PHASE FLOW MODELING OF MONODISPERSED SUSPENSIO	DNS194

6.4. MULTIPHASE FLOW MODELING OF POLYDISPERSED SUSPENSIONS	
6.4.1. Grid optimisation	
6.4.2. Symulation results	197
6.5. MODEL VALIDATION	202
6.6. SCALE-UP	203
6.7. SUMMARY AND CONCLUSIONS	206
SYMBOLS	207
BIBLIOGRAPHY	208
7. TOTAL BIBLIOGRAPHY	210
8. SUMMARY (in Polish)	222
9. SUMMARY	224
Abstract (in Polish)	226
Abstract	228

## WSTĘP

Krystalizatory fluidalne stosowane są w przemyśle od wielu lat [1-4], ale do tej pory właściwie nie opracowano ścisłego modelu matematycznego pozwalającego na poprawne zaprojektowanie takich urządzeń. Trudności w opisie matematycznym i interpretacji danych spowodowały, że dotychczas zakładano głównie występowanie idealnej klasyfikacji [5-10] lub idealne wymieszanie w poszczególnych mieszalnikach ustawionych kaskadowo jeden nad drugim w kaskadzie [11]. W pracach [12-14] przedstawiono częściowe wymieszanie w złożu, jako skutek dodatkowej cyrkulacji zawiesiny, spowodowanej konstrukcją aparatu.

W literaturze spotkano, jak dotąd, tylko jedną próbę uwzględnienia dyspersji wzdłużnej (procesu polegającego na częściowej klasyfikacji ziaren w złożu fluidalnym na skutek interakcji losowego ruchu cząstek i sedymentacji) w modelowaniu krystalizatora fluidalnego [15]. Zastosowanie przedstawionej metody napotyka jednak na znaczne trudności, głównie z powodu nieznajomości wielu stałych doświadczalnych.

Firmy oferujące instalacje wykorzystujące krystalizatory tego typu dysponują bogatymi bankami informacji dla różnego rodzaju substancji. Dane te i doświadczenia ruchowe nie są ogólnie dostępne. Wykorzystują je dobierając odpowiednią wielkość aparatu za pomocą bardzo prostego modelu matematycznego [16], opartego tylko na bilansie masowym i znajomości szerokości strefy matastabilnej. Rezultaty takiego projektowania są niepewne. Stąd też nie zawsze sukcesem kończą się próby empirycznego korygowania parametrów ruchowych w już działających instalacjach, tak aby uzyskać produkt zgodnie z żądaniami odbiorcy. Dlatego udany projekt krystalizatora fluidalnego jest najczęściej efektem dobrego wyczucia projektanta i jego dużego doświadczenia, a projektowanie tego typu aparatów w dalszym ciągu jest bardziej sztuką niż umiejętnością opartą na gruntownych podstawach naukowych.

Niniejsza monografia stanowi podsumowanie wieloletnich badań autora poświęconych krystalizacji w złożu fluidalnym. Pierwszy kontakt z tą tematyką miał miejsce podczas realizacji pracy NB-178/RCh-5/83, gdzie m.in. opracowano algorytm projektowania krystalizatora fluidalnego wg Karpińskiego [17] wraz z programem komputerowym.

W trakcie dyskusji, po obronie przez autora pracy doktorskiej pt. Analiza metod projektowania osadników radialnych, prof. K. Machej zwrócił uwagę, na celowość wykorzystania nabytych doświadczeń w badaniach sedymentacji w krystalizatorze fluidalnym.

Zachęciło to autora do przygotowania referatu pt. *Prędkość sedymentacji w krystalizatorze fluidalnym*, wygłoszonego na III Krajowym Sympozjum Krystalizacja Przemysłowa w Jaszowcu w 1989 r. Wywołał on żywą dyskusję. Profesorowie J. Synowiec i Z. Rojkowski potwierdzili, że temat jest interesujący i mało poznany - stanowiło to silny asumpt do dokonania dokładniejszego przeglądu literatury. W tzw. międzyczasie referat został przyjęty do druku i opublikowany [18].

Opracowana następnie, przez autora niniejszej pracy, prosta metoda projektowania krystalizatora znalazła uznanie prof. F. Löflera podczas stażu naukowego odbytego w ramach Międzynarodowego Seminarium nt. Badań Naukowych i Dydaktyki w Inżynierii Procesowej na Uniwersytecie w Karlsruhe (stypendium DAAD). Stwierdził on, że warto ją opublikować. Ostatecznie ukazała się jako artykuł [19]. Mimo że głównym celem badań prowadzonych w ramach Seminarium były problemy związane z odwadnianiem placka filtracyjnego, jednak, korzystając z dostępu do bogatej literatury fachowej, autor przeprowadził wyczerpujący przegląd publikacji związanych z krystalizacją fluidalną. W wyniku tego powstał artykuł poświęcony konstrukcji krystalizatorów fluidalnych [20] oraz patent [21].

Podczas 12<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization w Warszawie w 1993 r. autor miał okazję przedyskutować tematykę krystalizacji fluidalnej z uznanymi autorytetami, m.in. prof. A. Merssmannem, J. Ulrichem i J. W. Mullinem przy prezentacji pracy [22], którzy w pełni potwierdzili moje wątpliwości co do braku wiarygodnego modelu tego procesu.

W czasie badań wytrącania CaCO<sub>3</sub> prowadzonych przez autora na University College London, w latach 1994-1997, ponadplanowo opracowane zostały artykuły [23, 24].

Następnie autor sporządził sposób przewidywania składu ziarnowego produktu z krystalizatora fluidalnego przy założeniu tłokowego przepływu kryształów w dół złoża [25].

Naturalnym rozwinięciem tych prac były rozważania nad wpływem dyspersji wzdłużnej na proces krystalizacji fluidalnej, które zaowocowały wynikami przedstawionymi na 14<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization w Cambridge [26].

Rozważania przedstawione w niniejszej pracy są zasadniczo nowym spojrzeniem autora, będącym rozwinięciem i podsumowaniem wcześniejszych przemyśleń [18 - 38], opartych na niedostępnych poprzednio danych oraz dodatkowych obliczeniach własnych.

Analiza stanu wiedzy wykonana z pomocą Chemical Abstracts na platformie SciFinder [39] wskazuje, że od 1999 roku opublikowano 105 oryginalnych prac dotyczących krystalizacji fluidalnej. 12 prac dotyczyło modelowania, 11 – badań podstawowych, np. nukleacji itp., 24 – badań kinetyki wzrostu kryształów, a 56 – zastosowań tej techniki (20 – odzyskiwanie fosforu ze ścieków, a 7 – desalinacji). Świadczy to o ciągłym zainteresowaniu badaczy i inżynierów omawianą tematyką. Najnowsze publikacje dotyczące modelowania krystalizacji fluidalnej zostaną omówione w dalszej części tej pracy.

## **Cele pracy**

Cele niniejszej pracy są następujące:

- krytyczna weryfikacja obecnego stanu wiedzy o krystalizacji fluidalnej oparta na przeglądzie literatury, zwłaszcza w aspekcie rozwiązań aparaturowych, zjawisk, procesów, metod modełowania i obliczeń projektowych,
- analiza cząstkowych zjawisk występujących podczas krystalizacji fluidalnej sedymentacji, kinetyki wzrostu kryształów, abrazji oraz ich zastosowania do modelowania metodami idealnej klasyfikacji, bilansu populacji, dyspersji wzdłużnej, przepływu tłokowego, Numerycznej Mechaniki Płynów (CFD)
- opracowanie i przedstawienie własnych rozważań na powyższy temat, a w szczególności propozycji rozwiązania aparaturowego, weryfikacji wzorów na prędkość opadania kryształów, wprowadzenie pojęcia trajektorii procesu, propozycji własnej metody projektowej przy założeniu idealnej klasyfikacji, rozszerzenia bilansu populacji, metody obliczeniowej opartej na założeniu przepływu tłokowego, algorytmu uwzględniającego wpływ dyspersji wzdłużnej oraz wyników modelowania za pomocą Numerycznej Mechaniki Płynów (CFD).

#### **BIBLIOGRAFIA**

- I. Isaachsen, F. Jeremiassen, Ein neues industrielles Kristallisierungsverfahren, Zeitsch. Ang. Chem., 38, 317-322, 1925.
- 2. A. W. Bamforth, Industrial Crystallization, Leonard Hill, London 1965.

- 3. Z. Rojkowski, J. Synowiec, Krystalizacja i krystalizatory, WNT, Warszawa 1991.
- 4. J.W. Mullin, Crystallization, Third Ed. Butterworth Heinemann, Oxford 1993.
- 5. C. A. Pulley, The Krystal crystallizer, Ind. Chem., 38, 63-66, 127 132, 175 178, 1962.
- 6. S.H. Bransom, Continuous crystallizer design, Chem. Proc. Eng., 46, 12, 647 653, 1965.
- 7. G. Matz, Untersuchungsmethoden für die klassifizierende Krystallisation, Warme, 70, 3, 99 107, 1964.
- J.W. Mullin, J. Nyvlt, Design of classifying crystallizers, Trans. Instn Chem. Engrs, 48, T7 - T14, 1970.
- 9. T. Shirotsuka, K. Toyokura, Y. Sekiya, Method for calculating the height of the continuous clasified-bed type crystallizer, Kagaku Kogaku, 29, 698 704, 1965.
- A. Merssmann, ed. Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York, 1995.
- 11. C. Frances, B. Biscans, C. Laguerie, Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer Effect of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate, Chem. Eng. Sci. 49, 3269 3276, 1994.
- P. Miller, W.C. Saeman, Continuous vacuum crystallization of ammonium nitrate, Chem. Eng. Prog. 43, 12, 667 - 690, 1947.
- 13. W.C. Saeman, I.W. McCamy, E.C. Houston, *Production of ammonium nitrate by* continuous vacuum crystallization, Ind. Eng. Chem., 44, 8, 1912 1915, 1952.
- P. Miller, W.C. Saeman, Properties of monocrystaline ammonium nitrate fertilizer, Ind. Eng. Chem., 40, 1, 154 - 160, 1948.
- 15. K. Toyokura, H. Tanaka, J. Tanahashi, Size distribution of crystals from classified bed type crystallizer, J. Chem. Eng. Jap., 6, 4, 325 331, 1973.
- 16. W. Wöhlk, G. Hoffman, Konstrukcje krystalizatorów i metody prostej krystalizacji z roztworów, IV Krajowe Sympozjum Krystalizacjia Przemysłowa, Rudy Raciborskie 1992.
- P. Karpiński, Mass crystallization in fluidized-bed, Pr. Nauk. Inst Inż. Chem. Pol. Wr., Monogr. 22, 1980.
- J. Wójcik, Prędkość sedymentacji w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Ap. Chem., 2 3, 27 - 29, 1990.
- 19. J. Wójcik, Uproszczona metoda projektowania krystalizatora fluidalnego z idealną klasyflkacją, Inż. Ap. Chem., 5, 14 16, 1994.
- J. Wójcik, Rozwiązania konstrukcyjne krystalizatorów fluidalnych, Inż. Ap. Chem., 3, 23 -26, 1993.

- 21. J. Wójcik, Sposób krystalizacji w kaskadzie krystalizatorów fluidalnych, Patent PL 169062 B1, 1996.
- J. Wójcik, Bed voidage in a fluidized-bed crystallizer, 12<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization, ed. Z. H. Rojkowski, Warsaw 5 - 127÷5 - 132, 1993.
- 23. J. Wójcik, Sedymentacja w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. Proc., 3, 441 455, 1995.
- 24. J. Wójcik, Bilans populacji w krystalizatorze fluidalnym z idealną klasyfikacją, Inż. Chem. Proc., 18, 3, 411 - 426, 1997.
- 25. J. Wójcik, Uproszczony sposób określania składu ziarnowego produktu z krystalizatora fluidalnego, Inż. Ap. Chem. 37, (29), 5, 18 20, 1998.
- 26. J. A. Wójcik, *Modelling of fluidized-bed crystallizers*, 14<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization, Cambridge, UK, 1999.
- 27. J. Wójcik, Dyspersja wzdłużna w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. i Proc., 22, (3E), 1513-1518, 2001.
- 28. J. Wójcik, Podstawowe wskaźniki projektowe krystalizacji fluidalnej, Inż. Ap. Chem., 40 (5),33, 2001.
- 29. J. Wójcik, Czas przebywania kryształów w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Ap. Chem., 43(35), Nr 3, 146-147, 2004.
- 30. J. Wójcik, Modelowanie rozkładu czasów przebywania kryształów w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. Proc., 25, 1819-1824, 2004.
- 31. J. Wójcik, Parametry procesowe krystalizacji fluidalnej, Chemik, 6, 310-312, 2005.
- J. Wójcik, R. Plewik, CFD modelling of fluidized-bed crystallizer. Chem. Proc. Engng (Inż. Chem. Proc.), 28, 75-83, 2007.
- 33. R. Plewik, P. Synowiec, J. Wójcik, Symulacja dwufazowa CFD klasyfikacji hydraulicznej złoża w aparacie zbiornikowym z rurą cyrkulacyjną, XIX Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej, 2007.
- R. Plewik, P. Synowiec, J. Wójcik, The simulation the two-phase CFD of hydraulic classification of deposit in cisternal apparatus from circulatory pipe., Pol. J. Chem Technol, 10, 1, 22 - 27, 2008.
- J. Wójcik, Modelowanie krystalizacji fluidalnej z abrazją i idealną klasyfikacją, Chemik, 10, 310-312, 2008.
- 36. J. Wójcik, The fluidized-bed crystallizer optimal height and constrains, ISIC 17th, 2008.

- 37. J. Wójcik, R. Plewik, Hydrodynamic Modeling of Fluidized-Bed Crystallizers with use of the Multi-Phase CFD Method, Chem. Eng.& Proc.: Process Intensification, DOI: 10.1016/j.cep.2009.10.006.
- M. Al-Rashed, P. Synowiec, R. Plewik, A. Kuś, J. Wójcik, Multiphase CFD modelling of Fluidized-Bed Crystallizer Scale-up, ESCAPE 2009.
- 39. J. Wójcik, SciFinder Report on Fluidised bed Crystallization, 21.06.2010.

## 1. ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE KRYSTALIZATORÓW FLUIDALNYCH

Wszędzie tam, gdzie z uwagi na potrzeby rynku wymagany jest duży rozmiar kryształów (powyżej 1 mm) i duża zdolność produkcyjna instalacji, krystalizatory fluidalne nie mają ekonomicznie uzasadnionej alternatywy. Zasada działania tych aparatów bazuje na wzroście kryształów w złożu fluidalnym uzyskiwanym za pomocą cyrkulacji roztworu macierzystego. Są one stosowane do krystalizacji substancji o gęstościach różniących się wyraźnie od gęstości roztworu. Pracują efektywnie, gdy szybkość wzrostu kryształów jest duża, a szybkość zarodkowania stosunkowo mała. Ruchowo cechują się małą elastycznością na skutek konieczności ścisłego przestrzegania odpowiednich warunków hydrodynamicznych i kinetycznych [1]. Nie sposób prowadzić rozważań nad modelowaniem procesu krystalizacji fluidalnej w oderwaniu od konkretnych rozwiązań konstrukcyjnych tych aparatów.

Pierwszy aparat fluidalny zbudowano w 1920 roku w Norwegii w *firmie A.-G. De Norske* Saltverker, do krystalizacji gruboziarnistego NaCl służącego do solenia ryb. W 1925 r. ukazała się publikacja Isaachsona i Jeremiassena [2], w której opisano zasadę jego działania (rys. 1.1) oraz podstawowe zalety w porównaniu z innymi rozwiązaniami zastosowanymi w pozostałych typach krystalizatorów. W zbiorniku 1 znajduje się wysokie złoże fluidalne kryształów 2 ponad dnem sitowym 3. Pompa wirowa 4 podaje roztwór macierzysty przez dno 3, złoże 2 i rury podgrzewacza 6. Roztwór przepływający przez wymiennik ciepła podgrzewany jest o ok. 1°C, ale dzięki ciśnieniu słupa cieczy nie powstają w nim pęcherzyki pary. Przesycenie roztworu zostaje rozładowywane w warstwie kryształów 2. Kryształy, które osiągnęły odpowiednie rozmiary, opadają przez króciec 8 i rurę 9 do elewatora 10. Poprzez przewód 11 doprowadza się świeży roztwór macierzysty, który przepływając przez rurę 9 oraz otwór 8 zapobiega opadaniu drobnych kryształów. Zaworem 12 można regulować natężenie przepływu roztworu, czyli jednocześnie wielkość opadających kryształów. Istotną częścią instalacji jest wirówka 13, która oczyszcza boczny strumień cyrkulującego roztworu z zarodków krystalicznych. Zaworem 14 reguluje się skuteczność działania tego oddzielacza.

W 1923 r. firma A.-G. Krystal w ówczesnej Krystiani (obecnie Oslo) przejęła na własność patenty i prawa autorskie opisanego wyżej aparatu. Jeremiassen [4, 5] w dalszym ciągu



4 - osadnik,

5 - wymiennik ciepła,

7 - przelew roztworu macierzystego 6 - zawór spustowy,

Fig. 1.2. Fluidised-bed crystallizer improved by Jeremiassen b) crystallizer cooled through the wall c) evaporative crystallizer

- a) vacum crystallizer
- 1 vapor chamber,
- 4 thickener,

2 - central tube, 5 - heat exchanger, 3 - crystallizer tank,

6 - release valve,

7 - mother liquor overflow

19

udoskonalał przedstawioną instalację i w latach 1929  $\div$  1939 uzyskał wiele patentów [1-5] (rys. 1.2). Wprowadził przede wszystkim rurę centralną 2 skierowaną w dół, z której



Rys. 1.1. Pierwszy krystalizator fluidalny [2] Fig. 1.1. The first fluidised-bed crystallizer [2]



Rys. 1.3. a) Tradycyjny krystalizator typu Oslo b) Zmodernizowany krystalizator typu Sandard Messo [7] Fig. 1.3. a) Standard Oslo crystallizer b) Crystallizer modernised by Standard Messo [7] wypływa roztwór cyrkulacyjny do krystalizatora. Częściowo znika też dno sitowe (rys. 1.2*a*, *b*). Zamiast wirówki pojawia się osadnik (rys. 1.2*b* 4).

Na cześć współtwórcy krystalizatory tego typu noszą nazwę Oslo lub Jeremiassen. Po jego śmierci w 1960 r. prawa autorskie przypadły w udziale firmie The Power-Gas Corporation, która przyjęła słowo Krystal jako znak firmowy. Obecnie nazwa Oslo określa generalnie aparaty z rurą centralną skierowaną ku dołowi i pracujące ze złożem klasyfikującym.

Na rys 1.3 przedstawiono porównanie tradycyjnego aparatu typu *Oslo* ze zmodyfikowanym krystalizatorem firmy *Standard-Messo* [7-9]. Zapotrzebowanie na dużą ilość NaCl (3 t/h) o rozmiarach ziaren 2-3 mm, o czystości większej od soli kopalnej, było przyczyną zbudowania tego aparatu. Zastosowanie krystalizatora MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) nie wchodziło w rachubę z uwagi na zbyt mały rozmiar otrzymywanych kryształów. Tradycyjny krystalizator Oslo po bardzo krótkim okresie pracy był zainkrustowany w komorze wyparnej i dolnej części rury centralnej. Odwrócenie kierunku przepływu w komorze wyparnej (rys. 1.3 b) wyeliminowało inkrustację w tej części aparatu. Podgrzany, ale nienasycony roztwór macierzysty przepływa w pobliżu ścianek komory wyparnej, na skutek odparowania na zwierciadle cieczy ulega przesyceniu i taki wpływa do rury centralnej.

Rysunek 1.4 *a* przedstawia schemat technologiczny instalacji do krystalizacji wielostopniowej przy użyciu krystalizatorów *Oslo* [10, 11]. Wzrost kryształów i ich jednoczesna klasyfikacja przebiega w pojedynczych aparatach *1-4* połączonych kolejno rurami 5, dla przepływu zawiesiny ze stopnia do stopnia. Świeży, przesycony roztwór macierzysty dostarczany jest do każdej jednostki rurą 6. Przewodem 7 przepływa roztwór wyczerpany wraz z małymi kryształami do osadnika 8, skąd roztwór kierowany jest do podgrzewacza, a zawiesina drobnych kryształów rurą 9 do pierwszego aparatu. Zawiesina produktu podawana jest do oddzielacza przewodem *10*. W instalacji tej niemożliwe jest zawrócenie mniejszych kryształków z sekcji następnej do poprzedniej. Występują duże straty energii na skutek wymuszenia fluidyzacji przepływem świeżego roztworu macierzystego oraz kłopoty z rozruchem z powodu cyrkulacji drobnicy przewodami na tak długiej drodze (duży czas martwy).

Rysunek 1.4 *b* ilustruje propozycję usprawniającą pracę instalacji, na którą autor niniejszej pracy uzyskał patent [12]. Polega ona na tym, że roztwór wyczerpany z każdego aparatu poza pierwszym dzieli się na dwa strumienie, przy czym pierwszy zawraca się do tego samego aparatu, a drugi do poprzedniego. Korzystne jest zastosowanie stosunku natężeń przepływu





b/



Rys. 1.4. a) Instalacja do krystalizacji wielostopniowej z wykorzystaniem aparatów Oslo [10, 11], b) Instalacja do krystalizacji wielostopniowej przy użyciu aparatów Oslo [12],

- c) Wielosekcyjna jednostka krystalizacyjna [10,11]
- Fig. 1.4.a) Multistage system based on Oslo crystalizers [10, 11]
  - b) Multistage system using Oslo crystalizers [12]
  - c) Multistage crystallization unit [10, 11]

tych strumieni > 1, natomiast strumień roztworu wyczerpanego z pierwszej jednostki w całości kieruje się z powrotem do tego krystalizatora. Sposób ten eliminuje osadnik (oszczędność materiałowa). Ponadto, umożliwia zawrócenie drobnicy do poprzedniego aparatu, co jest korzystne z uwagi na mniejsze straty energii i łatwiejszy rozruch.

Na rys. 1.4 c przedstawiono schemat wielosekcyjnej jednostki krystalizacyjnej [10, 11]. Wnętrze aparatu podzielone jest pionowymi przegrodami 2 na poszczególne sekcje. Są one połączone ze sobą w przestrzeni powyżej przegród 3 i u podstawy 6. Roztwór przesycony dostarczany jest przez otwory 7 pod każdą sekcją, natomiast zawiesina drobnych kryształów w roztworze wyczerpanym usuwana jest z jednostki przez króciec 4, znajdujący się nad pierwszą sekcją. Zawiesina zawierająca zarodki jest wprowadzana przez otwór 5. Produkt odbiera się króćcem 8. W porównaniu do systemu na rys. 1.4 a możliwy jest zawrót mniejszych kryształów z sekcji następnej do poprzedniej. W każdej sekcji szerokość rozkładu ziarnowego jest niewielka, co powinno pozwolić na pracę przy większych prędkościach przepływu bez znaczących strat kryształów. Prędkość w każdej sekcji dobierana jest ze względu na wymianę masy.



- Rys. 1.5. Krystalizator fluidalny typu *IChN* [14]: a) z pompą śmigłową w obiegu otwartym, b) z pompą w obiegu zamkniętym
- Fig. 1.5. *IChN* fluidised-bed crystallizer [14]: a) with propeller pomp in open circuit b) with pomp in closed circuit

W rezultacie wydajność aparatu wielosekcyjnego jest większa od wydajności układu wielostopniowego o tej samej pojemności. Wydaje sie jednak, że podana wartość wydajności (18000 kg/h przy całkowitej objętości 132 m<sup>3</sup>, p. tabl. 1.1) jest zawyżona. Natomiast w porównaniu do rozwiązania z rys. 1.4 b regulacja procesu jest utrudniona z uwagi na stałe strumienie cyrkulujących roztworów. Na rys, 1.5 przedstawiono schemat oryginalnego krystalizatora fluidalnego z wewnetrznym chłodzeniem przeponowym opracowanego w Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach [13, 14]. W tradycyjnym krystalizatorze Oslo umieszczenie wymiennika ciepła poza aparatem oraz rozbudowany układ roboczy stwarza wiele trudności eksploatacyjnych wynikających z zarastania przewodów. Rozwiązanie typu IChN posiada cztery funkcionalnie współpracujące ze soba strefy we wnętrzu aparatu, co eliminuje część z wymienionych wyżej problemów. W strefie chłodzenia I nastepuje kontrolowane oziebienie roztworu prowadzące do jego przesycenia, które rozładowuje się w strefie wzrostu II na kryształach przebywających w złożu fluidalnym. Kontrolę wzrostu prowadzi się za pomocą zmian przesycenia roztworu, gestości złoża i czasu przebywania kryształów w krystalizatorze. Do dolnej części tej strefy doprowadza się świeży roztwór zasilający, tworząc w ten sposób warunki do dobrego odebranja i osadzenia na kryształach substancji rozpuszczonej równocześnie redukując powstawanie osadów na ścianach wymiennika ciepła.



Rys. 1.5c. Krystalizator fluidalny *IChN* do produkcji CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O [14] Fig. 1.5c. *IChN* fluidised-bed crystallizer for CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O production [14] To samo zadanie spełnia wewnętrzna cyrkulacja zawiesiny, która dodatkowo pozwala na pracę przy wyższych przesyceniach roboczych. W strefie klarowania *III* przebiega częściowe wydzielenie najdrobniejszych kryształów kierowanych do rozpuszczenia w zbiorniku roztworu zasilającego. W strefie częściowej klasyfikacji *IV* następuje oddzielenie ziaren produktu od głównej masy kryształów unoszonych do strefy wzrostu *II*. Zależnie od potrzeb strefa chłodzenia może być umieszczona poniżej (rys. 1.5 *a*) lub powyżej (rys. 1.5 *b*) strefy wzrostu. Udane połączenie obu powyższych konstrukcji, zastosowane do produkcji CuSO<sub>4</sub>-5H<sub>2</sub>O, zaprezentowano na rys. 1.5*c*.

Rysunek 1.6 *a* przedstawia schemat technologiczny instalacji do krystalizacji soli o silnej zależności rozpuszczalności od temperatury, konstrukcji Vragova [15]. Roztwór soli przepływa ze zbiornika *I* do rury łączącej pompę cyrkulacyjną 4 z górną sekcją krystalizatora 5. Mieszanina roztworów pompowana jest do wymiennika ciepła 7, gdzie jest chłodzona do temperatury przesycenia i przesyłana do dolnej sekcji aparatu 6, powodując fluidyzację kryształów i ich klasyfikację - małe unoszone są do sekcji górnej. Roztwór, po przejściu obu sekcji krystalizatora, dopływa do węzła cyrkulacji. Kryształy są dodatkowo rozdzielane w klasyfikatorze 8. Rysunek 1.6 *b* przedstawia szczegóły konstrukcyjne fluidalnego krystalizatora dwusekcyjnego *KDK*.



Rys. 1.6. Krystalizator *KDK* Vragova [15] Fig. 1.6. Vragov's *KDK* crystallizer [15]

Jednym z najstarszych krystalizatorów klasyfikujących jest aparat Howarda (rys. 1.7) [5]. Jest on chłodzony przeponowo za pomocą płaszcza, stożkowego wkładu chłodzącego i wężownicy. Roztwór macierzysty przepływa wewnątrz układu stożków, zawieszając kryształy w złożu fluidalnym. Zarodki, które są zbyt małe, aby utrzymać się w złożu, wypływają z roztworem wyczerpanym przez przelew. Natomiast kryształy, które osiągnęły odpowiednie rozmiary, opadają do chłodzonego osadnika, skąd są odbierane.



## Rys. 1.7. Krystalizator Howarda [5] Fig. 1.7. Howard's crystallizer [5]

Krystalizator *Crystal Engineering Corporation Osaka* (*CEC*) jest mutacją krystalizatora Howarda i *Oslo* (rys. 1.8) [18, 19]. Zamiast wkładu chłodzącego umieszczono w nim rurę centralną, którą dopływa przesycony roztwór macierzysty. Na uwagę zasługują dodatkowe obiegi cyrkulacyjne (rys. 1.8 *b*) roztworu nienasyconego i płynu unoszonego wraz z produktem, który po oddzieleniu w hydrocyklonie zawracany jest do klasyfikatora.

Rysunek 1.9 przedstawia krystalizator z drgającymi rurami firmy *Giovanola Freres* [5], który został opracowany ok. 1950 r. przez Zdansky'ego. Aparat składa się z cylindrycznego zbiornika podzielonego na wiele komór stożkowymi przegrodami z otworem w dnie. Cały układ chłodzący, będący pękiem koncentrycznych rur, wibruje na zasadzie młota pneumatycznego z częstotliwością 1 Hz. Powoduje to ścinanie kryształów osiadających na ściankach rur. Ziarna zostają zawieszone w złożu fluidalnym, narastają i przepływają z komory do komory. Gotowe kryształy odbierane są z dna aparatu przez otwarcie zaworu spustowego w cyklach 6- do 10-sekundowych.

Na rys. 1.10 pokazano krystalizator CCCC (cylinder-cone classifying crystallizer) [20] konstrukcji Vragova, którego cechą charakterystyczną są dwa cylindry połączone częścią stożkową. Ma to zredukować całkowitą wysokość krystalizatora i rozszerzyć spektrum rozmiarów kryształów pozostających w aparacie.





- Rys. 1.8. Krystalizator CEC [18, 19]: a) próżniowy, b) izohydryczny; 1 rura centralna, 2 komora oparowa, 3 hydrocyklon, 4 wirówka, 5 zbiornik roztworu zasilającego, 6 chłodnica, 7 roztwór wyczerpany, 8 klasyfikator
- Fig. 1.8. CEC crystallizer [18, 19]: a) vaccum type, b) isohydric type; 1 central tube, 2 vapor chamber, 3 – hydrocyclone, 4 – centrifuge, 5 – feed tank, 6 – cooler, 7 – spent liquor, 8 – classifyer



Rys. 1.9. Krystalizator Zdansky-Giovanola [5] Fig. 1.9. Zdansky-Giovanola's crystallizer [5]





Wiele danych dotyczących różnych typów krystalizatorów można znaleźć w monografii [1]. Gdy jednak chodzi o krystalizatory fluidalne, to brakuje w literaturze usystematyzowanych informacji, dotyczących parametrów procesowych. Pierwsze próby systematyzacji przeprowadzono w badaniach [21-26]. Stąd wydaje się celowe przeprowadzenie w niniejszej pracy ponownej analizy wielkości, takich jak czas przebywania, wydajność obiętościowa i powierzchniowa czy współczynnik intensywności rozdziału.

### Czas przebywania kryształów

W pracy [21] przedstawiono podstawowe wskaźniki procesowe krystalizacji fluidalnej, z których jednym z najważniejszych jest czas przebywania kryształów, czyli ich czas wzrostu  $\tau$ . Jego wielkość można oszacować z liniowej szybkości wzrostu kryształów  $G_L$ , którą mierzy się bezpośrednio w naczyńku pomiarowym [1, 22] lub w przypadku posiadania danych doświadczalnych oblicza ze wzoru

$$\tau = \frac{l_p - l_0}{G_L}$$
(1.1)

Żeby z niego skorzystać trzeba jednak obliczyć odpowiednią wartość  $G_L$ , a zatem wyznaczyć średnią wartość przesycenia w krystalizatorze, co nie jest rzeczą prostą. Często [21] wartość czasu wzrostu kryształów w omawianym krystalizatorze wynosi od 7 do 10 godzin.

Czas przebywania kryształów jest związany z inną zmienną procesową, tj. czasem rozładowania przesycenia T (draw-down time, overall residence time - całkowity czas

przebywania). Według autorów [21] wartość tego parametru w wielu krystalizatorach klasyfikujących jest rzędu 2 godzin.

Powiązanie między tymi wielkościami można wyprowadzić [21] następująco, ale tylko dla krystalizatora MSCPR (złoże idealnie wymieszane i klasyfikacja produktu) [22], o czym autorzy [21] milczą:

Całkowitą masę kryształów w złożu oblicza się z

$$W \cong \sum_{l_0}^{l_p} M(l) = \sum_{l_0}^{l_p} \psi_V N_i \rho_s l_i^3 = \sum_{l_0}^{l_s} \frac{\dot{G} l_i^3 \Delta \tau_i}{l_p^3} \cong \frac{\dot{G} \bar{l}^3 \tau}{l_p^3}$$
(1.2)

gdzie

$$\bar{l}^{3} = \frac{1}{l_{p} - l_{0}} \int_{l_{0}}^{l_{p}} l^{3} dl = \frac{l_{p}^{4} - l_{0}^{4}}{4(l_{p} - l_{0})}$$
(1.3)

Po podstawieniu (1.3) do (1.2), przy założeniu że  $l_p >> l_0$ , otrzymamy

$$W = \frac{G\tau}{4l_p^3} \frac{l_p^4 - l_0^4}{(l_p - l_0)} \cong \frac{1}{4} \dot{G} \, r \tag{1.4}$$

czyli

$$T = \frac{W}{G} = \frac{1}{4}\tau \tag{1.5}$$

Wynika z tego, że czas wzrostu kryształów w krystalizatorze fluidalnym równy jest czterm czasom rozładowania przesycenia.

Jednak już bardzo proste przeliczenia pokazują, że w większości przypadków założenie  $l_p >> l_0$  prowadzi do poważnych błędów. I tak, jeśli  $l_0 = 0, ll_p$ , stąd bez uproszczeń z (1.4)  $T = 0,278\tau$ , a błąd wynosi tylko 10,0%, to dla  $l_0 = 0,4l_p$   $T = 0,406\tau$ , a błąd równa się już 38,4% względem wartości dokładnej.

#### Współczynnik intensywności rozdziału

W pracy [27] po raz pierwszy wprowadzono pojęcie współczynnika intensywności rozdziału (*Separation Intensity Factor*), a w artykule [21] dokonano tego za pomocą następującego równania, które jest równaniem wielkościowym (nie zgadzają się jednostki))

$$SIF = \frac{l[mm]G}{V} = 100 \div 500 \frac{kg}{mh}$$
(1.6)

Współczynnik ten wyraża wydajność ekwiwalentnych jednomilimetrowych kryształów produktu z jednego metra sześciennego objętości roboczej aparatu otrzymanych dla stanu

"just suspended". Równanie (1.6) obowiązuje dla kryształów większych od 1 *mm*, natomiast dla kryształów mniejszych wg [27] wzór ten jest obarczony zbyt dużym błędem. W monografii [28] zastosowano jednak *SIF* dla ziaren mniejszych od *1 mm*, zalecając zachowanie wartości z przedziału zmienności wg równania (1.6). Mersmann [29] skorygował jednostki tego równania do  $kg/(m^3h) \cdot mm$  i zmniejszył górną granicę do 200. *SIF* jest zależny od rozpuszczalności, temperatury, lepkości, prędkości przepływu oraz obecności zanieczyszczeń. Podany przedział zmienności wg [27-28] zawiera większość przypadków przemysłowych, przy czym dolne wartości osiągane są dla niższych temperatur (10-20°C), a górne dla wyższych. Gdy czystość produktu nie ma specjalnego znaczenia, to mogą być osiągane bardzo wysokie wartości *SIF*, ale wtedy może zachodzić aglomeracja i granulacja produktu.

## Wydajność krystalizatora

Wydajność krystalizatora z definicji równa jest ilorazowi zdolności produkcyjnej przez objętość aparatu G/V, natomiast wydajność powierzchniowa ilorazowi zdolności produkcyjnej przez powierzchnię przekroju poprzecznego G/F. Na pozór oczywiście wielkości te powinny być jak najwyższe. Jednak z uwagi na wielkość ziaren produktu za wysokie wydajności nie są korzystne, gdyż powodują skrócenie czasu przebywania (równanie 1.5). Wydajność powierzchniowa ma znaczenie zwłaszcza podczas krystalizacji wyparnej.

## Wyniki obliczeń

Na rys. 1.11 i 1.12 oraz w tablicy 1.1 przedstawiono dane dotyczące podstawowych wskaźników procesowych krystalizacji fluidalnej uzyskane na podstawie literatury oraz z obliczeń własnych. Zamieszczone w tabeli wartości parametrów trudno bezpośrednio porównać z uwagi na brak informacji, dotyczących czasów przebywania i poziomów przesyceń roboczych. Możliwe, że niektóre dane zostały celowo zmienione przez producentów, aby nie zdradzać sukcesów konkurencji. Z obliczeń własnych uzyskano wartości wydajności od 13 do 407 kg/m<sup>3</sup>h, wydajności powierzchniowej z przedziału (60-2266 kg/m<sup>2</sup>h) oraz *SIF* od 15 do 600 kg/m<sup>3</sup>h, co zgadza się z obserwacjami [21].

Mimo wymienionych wyżej wątpliwości obliczone tutaj wartości podstawowych wskaźników procesowych mogą być wskazówką przy obliczaniu krystalizatorów fluidalnych.

31



Rys. 1.11. *SIF* w funkcji rozmiaru produktu Fig. 1.11. SIF vs product diameter





Fig. 1.12. Interdependence of process parameters for laboratory fluidised-bed crystallizer for NaNO<sub>3</sub> crystallization investigation [1]

Aparat	Rozmiary /m, m <sup>1</sup>	Krystalizująca substancja	Zdolność produkcyjna / kg/h	Wielkość produktu	Wydajność kg/m³h	Wydajność pow. kg/m²h	SIF /kg/m <sup>1</sup> h	Źródło
l Krystalizator fluidalny	D=0,67	NaCl	21,3	5	120,8	60,4	604,1	[2]
Krystal	D=4,3 H=3,4 V=40	NH4NO3	2268	2	\$6,7	156,2	113,4	[6]
Standard Messo	D=6 V=230	NaCl	3000	3	13,0	106,1	39,1	[7]
Krystalizator wielosekcyjny	H=5 V1=18,8 V=132	K <sub>2</sub> SO <sub>6</sub>	18000	2	136,4	681,8	272,7	[10]
IChN	D=0,9 H=4,2 V=2,2	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>1</sub> SH <sub>2</sub> O	50	2,0	22,7	78,6	45,5	[14]
IChN	D=1,8 H=7 V=17,5	CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	500	0,54	28,6	196,5	15,4	[14]
Oslo pilotowy	D=0.6 H-3.72 V=1.05	NaNO,	18-72	1,28-0,78	17-68	63-255	22-53	[1]
КДК	D=2,2-1,4 H=6,7 V=16	KAI(SO <sub>4</sub> 1, 12H <sub>2</sub> O	350	2	21,9	92,1	43,8	[15]
Oslu laboratoryjny	H=0,725 D=0,13	NaClO <sub>3</sub>	1,71	0,35	177,7	128,8	62,2	[16]
Oslo pilotowy cylindryczny	H-0,82 D-0,19	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,84	0,8	122.2	100,2	97,7	[17]
Oslo stożkowy	H=3,7 D=2,35-3,5	Na;SO4	2640	0,96	222,5	274,4	213,6	[18]
Oslo stożkowy	H=5,0 D=3,3-5,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3720	1,3	94.0	156,6	122,1	[17]
CEC	D=1,5-2,8 H=3,1 V=9,7	NH4Ai(\$04) -12H;0	1736-398	1,7-4,0	179,0-41,0	281,9 -64,6	304,3-164,1	[18]
CEC	D=1,5-2,8 H=3,1 V=9,7	KAI(SO, )1 12H2O	2182-596	0,9-5,5	225,0-61,4	354,4-61,4	202,5-337,9	[18]
Oslo ZA Tamów Mościce	D=5,4-8,8 H=16,05 V=200	(NH4)2SO4	17200	2,0	86,0	342,2	172,0	[32]
Zdansky-Giovanola	D=0,53 H=6,5 F=12 V=4	kwas adypinowy	500	0,5	125,0	2266,4	62,5	[5]

## Porównanie danych ruchowych krystalizatorów fluidalnych różnych typów

V1 - objętość 1 sekcji

#### PODSUMOWANIE

Jak widać, różnorodne typy aparatów fluidalnych używane są do produkcji dużych ziaren wielu różnych substancji, z wydajnością wielotonażową. Jako ciekawostkę można podać, że w Grecji pracuje instalacja do produkcji jednocentymetrowych kryształów soli kuchennej z wody morskiej [30] oparta o zmodernizowany krystalizator *Standard Messo*.

Wypada w tym miejscu zauważyć, że w tablicy 1.1 zamieszczono w kilku przypadkach dla tego samego aparatu zakres zmienności zdolności produkcyjnej, a w związku z tym również przedział zmienności rozmiaru produktu. Mniejszej wydajności odpowiadają większe rozmiary kryształów. W przypadku krystalizatora Zdansky-Giovanola zakres zmian zdolności produkcyjnej jest niewielki, stąd też praktycznie stała wielkość ziaren produktu.

Poprawka Mersmanna [29] ograniczająca górną wartość SIF do 200 wobec przedstawionych tu wyliczeń oraz [21, 27] jest zbyt pesymistyczna.

Przytoczony w niniejszym rozdziale bogaty przegląd rozwiązań konstrukcyjnych krystalizatorów fluidalnych świadczy o stałym zainteresowaniu tą tematyką przez przemysł i badaczy. Jak świadczy referat [31] tylko ok. 1% rynku światowego jest opanowany przez krystalizatory fluidalne, 7% stanowią krystalizatory DTB (z rurą cyrkulacyjną i przegrodą) natomiast 92% to najprostsze aparaty FC (o wymuszonym obiegu zawiesiny). Wynika z tego, że na ogół wymagania rynku, jeśli chodzi o rozmiar i jakość kryształów, nie są za wysokie. Krystalizacja bowiem stała się w nowoczesnej technologii i ochronie środowiska jedną z częściej używanych operacji jednostkowych do rozdziału termicznego substancji. Jednak do specjalnych celów krystalizatory fluidalne są niezastąpione.

### **BIBLIOGRAFIA**

- 1. Z. Rojkowski, J. Synowiec, Krystalizacja i krystalizatory, WNT, Warszawa 1991.
- 2. I. Isaachsen, F. Jeremiassen, *Ein neues industrielles Kristallisierungsverfahren*, Zeitschrift für angewandte Chemie, **38**, 317-322, 1925.
- 3. G. E. Seavoy, H. B. Caldwell, Vacuum and mechanical crystallizers, a comparison, Ind. Eng. Chem. 32, 5, 627 - 636, 1940.
- 4. H. Svanoe, Krystal classifying crystallizer, Ind. Eng. Chem. 32, 5, 636 639, 1940.
- 5. A.W. Bamforth, Industrial Crystallization, Leonard Hill, London 1956.
- 6. P. Miller, W.C. Saeman, Continuous vacuum crystallization of ammonium nitrate, Chem. Eng. Prog. 43, 12, 667 - 690, 1947.
- T. Messing, G. Hoffmann, Industrielle Kristallisation Moderne großtechnische Anlagen und Fallstudien, Chem.-Ing. Tech. 52, 11, 870 - 874, 1980.
- 8. R. Shock, Crystallization: a field of growing interest, Process Eng., 43 46 Sept. 1984.
- 9. H.P. Wirges, Apparate für die Kristallisation, Chem.-Ind. Tech. 57, 11, 916 920, 1985.
- 10. V.M. Kharin, Analysis of the process within a subdevided classifying crystallizer with a suspended layer, Theor. Found. Chem. Eng., 13, 136 146, 1979.
- 11. V.M. Kharin, Design of sectional classifying crystallizers with a fluidized bed and optimum parameters, Theor. Found. Chem. Eng., 12, 154 161, 1978.
- J. Wójcik, Sposób krystalizacji w kaskadzie krystalizatorów fluidalnych, Patent PL 169062 B1, 1996.
- J. Synowiec, *The way we solve our industrial crystallization problems*, Ind. Cryst. 78, de Jong E.J., Jancic S.J. (editors), North Holland Pub. Co., 1979.
- J. Synowiec, K. Pacuła, Krystalizator fluidalny z chłodzeniem przeponowym, Inż. Ap. Chem. 2, 17 - 20, 1983.
- 15. A.P. Vragov, Experimental-industrial tests of a continuous crystallization unit with classifying crystallizer, Sov. Chem. Ind., 17, 12, 1465 1470, 1985.
- 16. T. Shirotsuka, K. Toyokura, Y. Sekiya, Method for calculating the height of the continuous clasified-bed type crystallizer, Kagaku Kogaku, 29, 698 - 704, 1965.
- 17. K. Toyokura, H. Tanaka, J. Tanahashi, Size distribution of crystals from classified bed type crystallizer, J. Chem. Eng. Jap., 6, 4, 325 331, 1973.
- Y. Aoyama, G. Kawakami, T. Mukaida, K. Toyokura, Crystallization Phenomena of Alum and other substances in CEC Crystallizer, Ind. Cryst. 81, North Holland Pub. Co. 1982.
- 19. Y. Yamazaki, Y. Aoyama, K. Toyokura, *Crystallization characteristics of CEC type crystallizer*, Ind. Cryst. 84, North Holland Pub. Co., 1984.
- A. P. Vragov, Simulating and designing cylinder-cone classifying crystallizers, *Chemical and Petroleum Engineering*, 35, 3-4, 1999.
- J.W. Mullin, J. Nyvlt, Design of classifying crystallizers. Trans. Instn Chem. Engrs, 48, T7 - T14, 1970.
- 22. W. C.Saeman, Crystal size distribution in mixed suspensions, AIChEJ, 2, 1, 107-112, 1956.
- 23. J.W. Mullin, Crystallization, Third Ed. Butterworth Heinemann, Oxford 1993.

- J. Wójcik, Podstawowe wskaźniki projektowe krystalizacji fluidalnej, Inż.i Ap. Chem., 40 (5),33 2001.
- 25. J. Wójcik, Modelowanie rozkładu czasów przebywania kryształów w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. Proc., 25, 1819-1824, 2004.
- 26. J. Wójcik, Parametry procesowe krystalizacji fluidalnej, Chemik, 6, 310-312, 2005.
- 27. H. Griffiths, Crystallization, Trans. Instn Chem. Engrs, 25, 14-18, 1947.
- P. Karpiński, Mass crystallization in fluidized-bed, Pr. Nauk. Inst. Inż. Chem. Pol. Wr., Monogr. 22, 1980.
- 29. A. Merssmann, ed. Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York 1995.
- G. Hoffmann, Informacja osobista, IV Sympozjum Naukowo Techniczne nt. Krystalizacja Przemysłowa, Rudy Raciborskie 1992.
- 31. G. Hoffmann, Situation of plant construction in industrial crystallization a process intensyfication, ISIC16, 759-772, 2005.
- 32. P. Synowiec, Informacja osobista, 2006.

# 2. PRĘDKOŚĆ SEDYMENTACJI W KRYSTALIZATORZE FLUIDALNYM

## 2.1. WPROWADZENIE

Bardzo istotna funkcja projektowa dla krystalizatorów fluidalnych jest charakterystyka fluidyzacji  $\varepsilon = \varepsilon(w_0)$ , mająca wpływ zarówno na wielkość pola przekroju poprzecznego aparatu, jego wysokość, jak i na jakość otrzymywanych kryształów. Najpewniejszym sposobem otrzymania precyzyjnych zależności miedzy porowatościa złoża a predkościa fluidyzacji jest eksperyment. Do tego celu można wykorzystać urządzenie do pomiaru szybkości wzrostu lub rozpuszczania kryształów w złożu fluidalnym opisane w [1] na str. 97 (z dodatkowym pomiarem przepływu i wysokości złoża). Również laboratoryjny krystalizator fluidalny przedstawiony w [2] na str. 229, czy też bardzo prosty układ pomiarowy opisany w następnej sekcji niniejszej pracy na podstawie [3] może tu znaleźć zastosowanie. Czasami zachodzi konieczność szybkiego oszacowania wartości predkości fluidyzacji, np. dla wstepnych celów projektowych. Wtedy wskazówka odnośnie do dolnej granicy predkości fluidyzacji - minimalnej prędkości fontannowania - mogą być wyniki [4 - 6]. Inny sposób postepowania w tym przypadku - to wykorzystanie jednego z wielu wzorów na predkość sedymentacji skrępowanej lub fluidyzacji homogenicznej, które w większości opracowano dla ziaren kulistych (dla ziaren izometrycznych badano też wpływ kształtu). Spotyka się, co prawda, w literaturze wyniki badań dla cząstek niekulistych np. [7], pozostaje jednak watpliwość, na ile wszystkie te wzory są adekwatne do kryształów o różnym pokroju. W pracy [8] sprawdzono kilka podstawowych równań na prędkość sedymentacji na podstawie danych doświadczalnych [9] dla kryształów K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Badania te rozszerzono znacznie w [10]. Ninjejszy rozdział podsumowuje badania własne oraz weryfikuje i koryguje wzory oparte na bogatym materiale doświadczalnym pochodzącym z analizy procesu fluidyzacji pięciu różnych rodzajów kryształów.

## **2.2. METODY POMIAROWE**

Schemat prostego układu laboratoryjnego do pomiaru charakterystyki fluidyzacji kryształów przedstawiono na rys. 2.1 [3].

Zasada działania układu jest następująca: pompa próżniowa zasysa roztwór nasycony krystalizującej substancji z termostatu A, przez rurę B, chłodnicę C, kolumnę fluidalną D do odbieralnika E. W termostacie A znajduje się zawiesina kryształów w roztworze nasyconym. Rura B zaopatrzona jest w filtr z delikatnej tkaniny nylonowej, który zapobiega przepływowi kryształów z termostatu do układu. W kolumnie D, na sitku, umieszcza się zważoną próbkę kryształów. W celu umożliwienia dokładnej rejestracji temperatury procesu kolumna D zaopatrzona jest w dwa termometry. Mierząc czas, skład ziarnowy (przed i po fluidyzacji), objętość zasysanego roztworu oraz wysokość złoża przy znanej masie początkowej i końcowej kryształów, można otrzymać dane dotyczące zarówno kinetyki krystalizacji



Rys. 2.1. Schemat stanowiska laboratoryjnego do pomiaru charakterystayki fluidyzacji kryształów [3] Fig. 2.1. Flowchart of laboratory rig for fluidisation characteristics of crystals measurement [3]

(prędkości zarodkowania i wzrostu kryształów), jak i charakterystykę fluidyzacji ( $\varepsilon = \varepsilon(w_0)$ ). Tak uzyskane wyniki nadają się do przenoszenia skali, co zostało potwierdzone w pracy [3].

Równocennym sposobem otrzymania charakterystyki fluidyzacji może być pomiar prędkości sedymentacji kryształów w kolumnie (rurze) sedymentacyjnej [10, 11].

# 2.3. OBLICZANIE PRĘDKOŚCI SEDYMENTACJI W ODNIESIENIU DO OPADAJĄCYCH KRYSZTAŁÓW - WERYFIKACJA RÓWNAŃ

Do obliczenia prędkości sedymentacji konieczna jest, w wielu przypadkach, znajomość prędkości opadania swobodnego ziaren, która jest funkcją parametrów fizykochemicznych środowiska, materiału ciała stałego, przyśpieszenia ziemskiego, wielkości i kształtu kryształów.

## 2.3.1. Sposoby przedstawiania kształtu kryształów

W dostępnej literaturze napotkano kilka sposobów opisu kształtu kryształów [7, 11, 16-19, 49-51]. Bardzo istotny w tym względzie jest odpowiedni wybór rozmiaru charakterystycznego cząstki, który bardzo zależy od metody pomiaru składu ziarnowego. Dodatkowy problem stanowi spotykana czasami zmiana kształtu ziaren wraz ze zmianą ich wielkości. Poniższe rozważania dotyczą ziaren o stałych kształtach niezależnych od rozmiaru cząstek.

Sferyczność ziarna jest zmienną opisaną równaniem [60, 61]

$$\psi = \frac{A_k}{A} = \frac{\pi^{1/3} (6V)^{2/3}}{A} = \frac{d_V^2}{d_A^2}$$
(2.1)

gdzie  $A_k$  to powierzchnia kuli o objętości cząstki.

W celu zdefiniowania objętości cząski izometrycznej można użyć następującego wzoru:

$$V = \psi_V l^3 \tag{2.2}$$

Powierzchnię całkowitą ziarna można obliczyć za pomocą formuły

$$A = \psi_A l^2 \tag{2.3}$$

W przypadku cząstek izometrycznych i geometrycznie podobnych o ciągłej funkcji rozkładu wykazano w przykładzie 2.81 [19], że  $\psi_A = 6\psi_V$  nawet dla bardzo nieregularnych kształtów ziaren, pod warunkiem odpowiedniego doboru rozmiaru charakterystycznego. Ma to znaczenie w bilansowaniu.

Powierzchnię przekroju poprzecznego lub rzutu na płaszczyznę prostopadłą do kierunku ruchu przedstawia wzór

$$f = \psi_f l^2 \tag{2.4}$$

39

Jeśli określić rozmiary ziaren na podstawie analizy sitowej, przyjmując jako liniowy rozmiar charakterystyczny funkcję trzeciego pierwiaska z objętości, to otrzymamy

$$l = \psi_l V^{1/3} \implies V = (l/\psi_l)^3 \tag{2.5}$$

Taki współczynnik kształtu jest po prostu trzecim pierwiastkiem z odwrotności  $\psi_{\nu}$ . Objętościowy współczynnik kształtu wg Heywooda [11] jest zdefiniowany następująco:

$$\psi_{\nu}^{*} = \frac{\pi l_{k}^{3}}{6 l_{p}^{3}}$$
(2.6)

gdzie  $l_k$  jest średnicą kuli o objętości cząstki, a  $l_p$  średnicą koła o polu przekroju równym polu przekroju ziarna leżącego w najbardziej stabilnej pozycji, co ma znaczenie przy pomiarach mikroskopowych. Z uwagi jednak na to, że w trakcie opadania bryły izometryczne układają się zwykle wzdłuż dłuższej osi minimalnym przekrojem poprzecznym w kierunku ruchu, stąd wybrano stosowne przekroje. Najczęściej spotykane współczynniki kształtu dla wybranych brył przedstawiono w tablicy 2.1.

Należy zauważyć, że nie zawsze geometryczny rozmiar charakterystyczny odpowiada regule  $\psi_A = 6\psi_V$ . Wówczas szczególnie uważnie trzeba prowadzić bilansowanie, aby uniknąć błędów. Można próbować rozwiązać ten problem dobierając inny rozmiar. I tak np. w pozycji 6 (prostopadłościan), gdyby przyjąć L=(6/5)a, wtedy powyższa zależność byłaby spełniona. Pozostaje jeszcze istotne pytanie, jaki rozmiar jest mierzony w analizie ziarnowej?

Alternatywnym, uproszczonym podejściem jest założenie, że cząstki mają pokrój zbliżony do kulistego. Założenie to odbiega od rzeczywistości, ale jest usprawiedliwione dla małych kryształów izometrycznych, które w obszarze laminarnym opadają z prędkościami bliskimi opadającym kulkom. Natomiast duże kryształy w złożu fluidalnym, na skutek abrazji, mają zaokrąglone naroża i ich kształt jest bardzo zbliżony do kulistego [3, 13-15].

Oba powyższe alternatywne ujęcia zostaną przetestowane w dalszej części pracy.

Współczynniki kształtu wybranych brył

Lp.	Bryła/rozmiar charakterystyczny	Ψ	$\psi_r$	W <sub>A</sub>	Ψ,	Ψı	Ψ'γ	$\frac{\psi_A}{\psi_V}, \frac{\psi_V}{\psi_V}$
1.	kula/średnica	1	$\frac{\pi}{6} \cong 0,5236$	<i>π</i> ≅ 3,1416	$\frac{\pi}{4} \cong 0.7854$	$\sqrt{\frac{6}{\pi}} \cong 1.2407$	$\frac{\pi}{6} \cong 0,5236$	6, 2/3
2.	sześcian/dł. boku	$\sqrt{\frac{\pi}{6}} \cong 0,8060$	1	6	1	1	$\left(\frac{\pi}{4}\right)^{1.4} \cong 0,6960$	6, 1
3.	walec <i>h=D/</i> średnica	$\sqrt{\frac{2}{3}} \cong 0,8736$	$\frac{\pi}{4} \cong 0,7854$	1,5 π	$\frac{\pi}{4} \cong 0,7854$	$\sqrt{\frac{4}{\pi}} \cong 1.0839$	$\frac{\pi}{4} \cong 0,7854$	6, 1
4.	ośmiościan foremny/dł. boku	$\frac{\sqrt[3]{\pi}}{\sqrt{3}} \cong 0,8456$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \cong 0.4714$	$2\sqrt{3} \cong 3,4641$	1	$\sqrt{\frac{3\sqrt{2}}{2}} \cong 1.284^{\circ}$	$\frac{\sqrt{2}\pi^{4,3}}{24} \cong 0,3281$	$3\sqrt{6} \cong 7.3485$ , $\frac{\sqrt{2}}{3} \cong 0.4714$
5.	elipsoida D·D·2D/średnica	$\frac{2^{5/3}}{1+1,39\sqrt{3}} \cong 0.931$	$\frac{1}{3}\pi \cong 1,0472$	$\frac{\pi}{2}(1+1,39\sqrt{3}) \cong 5,353$	$\frac{\pi}{4} \cong 0.7854$	$\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cong 0.9847$	$\frac{1}{3}\pi \cong 1.0472$	$1.5(1.39\sqrt{3}+1) \cong 5$ 4/3
6.	prostopadłościan <i>a•a•2a</i> dł. boku	$\frac{\sqrt{144\pi}}{10} \cong 0.7677$	2	10	1	$\sqrt[3]{\frac{1}{2}} \cong 0,7937$	$\frac{1}{8}\pi^{13} \cong 0.6960$	5, 2
7.	Walec <i>h=2D/</i> średnica	0,4∛9 ≅ 0,8320	$\frac{\pi}{2} \cong 1,5708$	$2,5\pi \cong 7,8540$	$\frac{\pi}{4} \cong 0,7854$	$\sqrt[3]{\frac{2}{\pi}} \cong 0,8603$	$\frac{\pi}{2} \cong 1,5708$	5, 2

4

# 2.3.2. Bilans sił działających na swobodnie opadającą cząstkę



Rys. 2.2. Schemat sił działających na swobodnie opadającą cząstkę Fig. 2.2. Diagram of forces balance acting on free falling partice

Na opadającą swobodnie cząstkę działają następujące siły: efektywny ciężar  $S_1$  i siła oporu ośrodka  $S_2$ . Wobec tego wypadkowa tych sił S jest równa ich sumie.

$$S = S_1 + S_2$$
 (2.7)

Korzystając z drugiej zasady dynamiki i prawa Archimedesa można to równanie przedstawić w następującej postaci:

$$ma = m\bar{g} - \frac{m}{\rho_s}\rho\bar{g} - \lambda \frac{w^2}{2}\rho f$$
(2.8)

przy czym *f* jest polem rzutu ziarna na płaszczyznę prostopadłą do kierunku ruchu. Po wprowadzeniu objętości opadającego ziarna do powyższego równania można uzyskać

$$\frac{dw}{dt} = \frac{(\rho_s - \rho)\overline{g}}{\rho_s} - \lambda \frac{w^2 \rho}{2\rho_s} \frac{f}{V}$$
(2.9)

zakładając opadanie ustalone, któremu cząstka podlega po początkowym okresie rozbiegowym, wtedy

$$\frac{dw}{dt} = 0 \tag{2.10}$$

a prędkość opadania przedstawia wzór

$$w = \sqrt{\frac{2V(\rho, -\rho)g}{f\rho\lambda}}$$
(2.11)

W tym miejscu można wprowadzić kształt cząski, i tak np. dla kuli

$$w = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\rho_{1} - \rho}{\rho} \frac{\bar{g}d}{\lambda}}$$

Dla ziaren o innych kształtach należy się posłużyć odpowiednimi rozmiarami charakterystycznymi i współczynnikami kształtu, nie zapominając o zależności od nich współczynnika oporu opływu  $\lambda$ . Ważna jest też orientacja cząstki w kierunku ruchu.

## 2.3.3. Zestawienie wzorów na prędkość opadania swobodnego ziaren

Poniżej przedstawiono częściej spotykane w literaturze wzory na prędkość opadania swobodnego cząstek kulistych. Należy podkreślić, że dla opadania laminarnego dolną granicę stosowalności poniższych wzorów określają efekty związane z ruchami Browna (przyjmuje się Re>10<sup>-4</sup>):

1. Wzór Stokesa [20]

$$w_{\infty} = \frac{l^2(\rho_s - \rho)\bar{g}}{18\eta} \tag{2.13}$$

2. Wzór Zogga [21]

 $\operatorname{Re}_{=} = 0.048835 A r^{1.0850 - 0.030844 \ln(Ar) + 0.00052409 (\ln(Ar))^2}$ 

gdzie:  $Re_{\infty} = \frac{w_{\infty}l\rho}{n}$ 

## 3. Wzór Dallavalle [53]

$$Re_{\infty} = \left[-3,8095 + (3,8095^{2} + 1,8329Ar^{0.5})^{0.5}\right]^{2}$$

4. Wzór Richardsona-Schillera-Neumanna [22]

$$Ar = 18 \operatorname{Re}_{\infty} + 2.7 \operatorname{Re}_{\infty}^{1.687} \quad 3.6 \le Ar \le 10^5$$
(2.16)

 $Ar = 1 / 3 Re_*^2 \qquad Ar \ge 10^5$ 

5. Wzór Martina [23]

$$Re_{\infty} = 18\left(\sqrt{1+1} / 9\sqrt{Ar} - 1\right)^{2}$$
(2.17)

6. Wzór Matusewicza [26]

$$\lg Re_{\infty} = 0,6580 \lg Ar - 0,8949 \qquad 14 < Ar < 316,23 \tag{2.18}$$

 $\lg Re_{\infty} = 0,3809 \lg Ar - 0,2023 \qquad 316,23 < Ar < 10000$ 

(2.14)

(2.15)

7. Wzór Khana - Richardsona [22]

$$\operatorname{Re}_{\infty} = \left(2,23Ar^{0.018} - 1,53Ar^{-0.016}\right)^{13.3}$$
(2.19)

8. Wzory wykorzystujące współczynnik oporu opływu cząstki  $\lambda$ . Wtedy z bilansu sił działających na kryształ opadający ruchem ustalonym można otrzymać:

$$\lambda_{co}(Re_{\infty},\psi)w_{\infty}^{2} - \frac{2\psi_{F}l(\rho_{s}-\rho)\check{g}}{\psi_{f}\rho} = 0 \quad \text{lub} \quad \lambda_{\infty}(Re_{\infty},\psi)Re_{\infty}^{2} = \frac{2\psi_{F}}{\psi_{f}}Ar$$

Za iloraz  $\psi_{V}/\psi_{f}$  można podstawić odpowiednie liczby z tablicy 2.1 dla kształtów w niej wymienionych.

$$\lg Re_{\infty} = -1,7095 + 1,33438 \lg \left(\lambda_{\infty} Re_{\infty}^{2}\right) - 0,11591 \left(\lg \left(\lambda_{\infty} Re_{\infty}^{2}\right)\right)^{2}$$
(2.20)

 $2,37 < Re_{\infty} < 12,2$ 

 $\lg Re_{\infty} = -1,81391 + 1,34671\lg(\lambda_{\infty}Re_{\infty}^{2}) - 0,2427(\lg(\lambda_{\omega}Re_{\infty}^{2}))^{2} + 0,006344(\lg(\lambda_{\omega}Re_{\infty}^{2}))^{3})$ 

 $12,2 < Re_{\infty} < 6350$ 

2) Wzór Kaskasa [27]

$$\lambda_{\infty} = \frac{24}{Re_{\infty}} + \frac{4}{\sqrt{Re_{\infty}}} + 0.4 \quad \text{dla} \quad Re_{\infty} < 2 \times 10^5$$
(2.21)

3) Wzór Yilmaza [28]

$$\lambda_{\infty} = \frac{24}{Re_{\infty}} + \frac{3.73}{\sqrt{Re_{\infty}}} - \frac{0.00483\sqrt{Re_{\infty}}}{1 + 3 \times 10^{-6} Re_{\infty}^{-3/2}} + 0.49 \quad \text{dia} \quad Re_{\infty} < 2 \times 10^{5}$$
(2.22)

4) Wzór Dallavalle [53]

$$\lambda_{\infty} = \left(0,63 + 4,8Re_{\infty}^{-0.5}\right)^{2}$$
(2.23)

5) Wzór Wadella [54]

$$\lambda_{\infty} = 2 \left( 0,445 + 3,39 R e_{\infty}^{-0.5} \right)^2$$
(2.24)

6) Wzór Khana - Richardsona [54]

$$\lambda_{\infty} = 2 \left( 1.84 R e_{\infty}^{-0.31} + 0.293 R e_{\infty}^{0.06} \right)^{3.45} \text{ dla} \qquad R e_{\infty} < 10^5$$
(2.25)

7) Wzór Brauera [27]

$$\lambda_{e} = \frac{24}{Re_{\infty}} + \frac{5.48}{Re_{\infty}^{0.573}} + 0.36 \quad \text{dla} \qquad Re_{\infty} < 2 \times 10^5$$
(2.26)

8) Wzór Kürtena [29-31]

$$\lambda_{\infty} = \frac{24}{Re_{\infty}} + \frac{6}{\sqrt{Re_{\infty}}} + 0.28 \quad \text{dla} \quad Re_{\infty} < 2 \times 10^5$$
(2.27)

9) Wzór Schillera-Neumanna [29, 32]

$$\lambda_{\infty} = \frac{24}{Re_{\infty}} \left( 1 + 0.15 Re_{\infty}^{-0.687} \right) \, dla \qquad Re_{\infty} \le 500$$

$$\lambda_{\infty} = 0.44 \qquad Re_{\infty} > 500$$
(2.28)

10) Wzór Molerusa [33]

$$\lambda_{\infty} = \frac{24}{Re_{\infty}} + \frac{5,48}{\sqrt{Re_{\infty}}} + 0,36 \qquad \text{dla} \qquad Re_{\infty} < 2 \times 10^5$$
(2.29)

Po przeprowadzeniu obliczeń wstępnych okazało się, że korzystna może być kombinacja stałych ze wzorów (2.21, 2.26, 2.27). Wykonano następujące próby:

$$\lambda_{\infty} = \frac{24}{Re_{\infty}} + \frac{6}{\sqrt{Re_{\infty}}} + 0.36 \tag{2.30}$$

$$\lambda_{\infty} = \frac{24}{Re_{\infty}} + \frac{6}{\sqrt{Re_{\infty}}} + 0.4 \tag{2.31}$$

Wzory dla cząstek kulistych i niekulistych

1) Wzory Stokesa, Allena i Newtona [7]

$$\lambda_{e} = \frac{24}{Re_{e} \cdot 0.8424 \cdot \lg \frac{\psi}{0.065}} \qquad \text{dla} \quad Re_{e} < 0.2$$
(2.32)

 $\lambda_{\infty} = \frac{18.5}{Re_{\infty}^{0.6}} \qquad 0.2 < Re_{\infty} < 1000 \text{ dla różnych } \psi \text{ interpolacja z wykresu lub tablice}$ 

 $\lambda = 5,31 - 4,87\psi$  1000 <  $Re_{\infty}$  < 2×10<sup>5</sup>, Perry [54] podaje, że nie należy tego wzoru używać dla  $\psi$  < 0,67.

2) Przez analogię do wzorów (2.30 i 2.31) oraz równania (2.32) zaproponowano w niniejszej pracy następującą formułę, której stałe uzgodniono z tablicą 3-2 s.141 [7], uzyskując wartości ze średnim błędem  $\pm$  7% dla zakresu  $\psi \in <0,526,1>$  i  $Re_{\infty} < 200000$ .

$$\lambda_{\infty} = \frac{24}{Re_{\infty} \cdot 0.8424 \lg \frac{\psi}{0.065}} + \frac{0.9893}{\sqrt{Re_{\infty}}} + 5.27 - 4.87\psi$$
(2.33)

Zależność tę przedstawino na rys. 2.3. Wyraźnie widać, że dla Re < l kształt opadającej cząstki praktycznie nie ma znaczenia dla obliczeń wstępnych (oczywiście zależy to od wymaganej dokładności wyników) podczas opadania swobodnego w rozpatrywanym zakresie zmian  $\psi$  (tabl. 2.1).

3) Wzór Gansera [55, 56]

$$\frac{\lambda_{\infty}}{K_2} = \frac{24}{Re_{\infty}K_1K_2} \left[ 1 + 0.1118 \left( Re_{\infty}K_1K_2 \right)^{0.6567} \right] + \frac{0.4305}{1 + \frac{3305}{Re_{\infty}K_1K_2}},$$
(2.34)

przy czym  $K_1$  to współczynnik kształtu Stokesa, a  $K_2$  – współczynnik kształtu Newtona. Oba te współczynniki są funcjami sferyczności  $\psi$  i dla ziaren izometrycznych można je wyliczyć z następujących formuł:

$$K_{1} = \left[ (1/3) + (2/3)\psi^{-0.5} \right]^{-1} \qquad K_{2} = 10^{1.0140(-\log\psi)^{0.786}}$$
(2.34a)

Warto zaznaczyć, że równanie to zostało w pracy [56] porównane do propozycji Heidera i Levenspiela, Thompsona i Clarka, Chiena, Venumadhava i Chabry oraz Hartmana at al. i jest z nich najdokładniejsze.

4) Wzór Tran-Cong, Gaya, Michaelidesa[57]

$$\lambda_{\infty} = \frac{24d_{f}}{Re_{\infty}d_{\nu}} \left[ 1 + \frac{0.15}{\sqrt{c}} \left( \frac{d_{f}}{d_{\nu}} Re_{\infty} \right)^{0.687} \right] + \frac{0.42 \left( \frac{d_{f}}{d_{\nu}} \right)^{2}}{\sqrt{c} \left[ 1 + 4.25 \cdot 10^{4} \left( \frac{d_{f}}{d_{\nu}} Re_{\infty} \right)^{-1.16} \right]};$$
(2.35)

 $d_{\nu}$  to objętościowa średnica ekwiwalentna,  $d_{f}$ , powierzchniowa średnica ekwiwalentna, c – sferyczność powierzchniowa, które można wyliczyć z następującego wzoru wzoru

$$d_V = \sqrt[3]{6V/\pi}$$
  $d_f = \sqrt{4f/\pi}$   $c = \pi d_f / P$ , (2.35a)

P to obwód rzutu cząski w kierunku ruchu.

5)Wzór Hölzera i Sommerfelda [58, 59]

$$\lambda_{m} = \frac{8}{Re_{m}\sqrt{\psi_{\parallel}}} + \frac{16}{Re_{m}\sqrt{\psi}} + \frac{3}{\sqrt{Re_{m}\psi^{0.75}}} + \frac{0.4210^{0.4(-\log\psi)^{0.75}}}{\psi_{\perp}};$$
(2.36)

 $\psi_{\parallel}$  to sferyczność podłużna, będąca stosunkiem pola przekroju podłużnego objętościowo ekwiwalentnej kuli i różnicy między połową całkowitej powierzchni i podłużnym przekrojem ziarna, natomiast  $\psi_{\perp}$  to sferyczność poprzeczna, która jest ilorazem przekroju poprzecznego objętościowo ekwiwalentnej sfery i rzutu przekroju poprzecznego cząstki w kierunku ruchu.

$$\psi_{\parallel} = \frac{d_{\nu}^2}{2d_A^2 - d_{f\parallel}^2} \qquad \qquad \psi_{\perp} = \frac{d_{\nu}^2}{d_{f\perp}^2}$$
(2.36a)

## 2.3.4. Wpływ ścian na opadanie swobodne

W przypadku gdy odległość opadającego ziarna od ściany naczynia jest porównywalna z rozmiarami ziarna nie można stosować założenia o opadaniu swobodnym. Dodatkowe opory przepływu powodują zmniejszenie prędkości opadania. Stosuje się wtedy empiryczne współczynniki korygujące. W pracy [52] stwierdzono, że efekt ścian można pominąć, gdy l/D < 0,05. W pozostałych przypadkach należy użyć poprawki. Dla ruchu laminarnego poleca się

$$\frac{w_{0}}{w_{-}} = \left(\frac{1 - l/D}{1 - 0.475l/D}\right)$$
(2.37)

Natomiast dla ruchu burzliwego

$$\frac{w_0}{w_{\infty}} = (1 - l/D) \cdot (1 - 0.5l/D)^{0.5}$$
(2.38)

Brown [50] zaleca użyć dla ruchu uwarstwionego następującego wzoru:

$$\frac{w_0}{w_{\omega}} = (1 - l/D)^{2,25}$$
(2.39)

Dla ruchu burzliwego poleca użyć następującej formuły:

$$\frac{w_0}{w_0} = 1 - \left(\frac{l}{D}\right)^{1.5}$$
(2.40)

Mullin [9] zaleca użycie następującego wzoru:

$$\frac{w_0}{w_0} = \frac{1}{1+2,1-1/D}$$
(2.41)



Rys. 2.3. Zależność współczynnika oporów opływu od charakteru przepływu i kształtu cząstki Fig. 2.3. Dependance of coefficient of resistance flow round the partice on flow character and corn shape

48



Rys. 2.4. Wpływ ścian naczynia na prędkość opadania swobodnego ziaren Fig. 2.4. Influence of vessel wals on free falling particle velocity

Coulson i Richardson [22] podają następującą poprawkę:

$$\frac{w_0}{w_{\infty}} = 1 - 1.15 \frac{I}{D}$$
 (2.42)

Na rys. 2.4 przedstawiono wykresy powyższych poprawek. Wydaje się, że propozycja [52] pominięcia wpływu ścian dla D/l>20 jest do przyjęcia, gdyż dla każdego wzoru (2.37-2.42) daje wartości poprawek mniejsze niż 10%. W dalszej części pracy zostaną również przedstawione poprawki dla opadania skrępowanego.

Tablica 2.2

Porównanie wyników doświadczalnych  $w_{\infty}/mms^{-1}$  z obliczonymi ze wzorów (2.13-2.36) dla K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

rozmiar kryształów l/mm	0,387	0,65	0,925	1,86	2,61	Suma kwadratów błędów
wartości doświad.	51	77	100	158	187	
Re	18,5	46,8	86,5	274,9	456,5	
Nr wzoru						
2.13	115	325	659	2666	5250	1028,2101
2.14	54	97	138	251	321	1,0753
2.15	50	88	124	219	279	0,4695
2.16	54	95	134	249	341	1,1836
2.17	51	92	130	234	300	0,7245
2.18	22	23	24	27	28	2,8031
2.19	15	29	44	86	117	1,5483
2.20	53	98	138	247	313	0,9916
2.21	56	99	138	237	298	0,8380
2.22	55	98	136	241	312	0,9329
2.23	50	88	124	219	279	0,4695
2.24	50	88	124	219	280	0,4748
2.25	54	97	138	250	320	1,0602
2.26	55	101	143	251	318	1,1254
2.27	51	92	132	242	313	0,8770
2.28	51	92	132	242	342	1,1100
2.29	51	92	130	231	294	0,6688
2.30	50	89	126	226	288	0,5692
2.31	49	88	123	219	279	0,4659
2.32	71	124	168	273	334	2,1365
2.33	58	81	99	145	174	0,0332
2.34	24	39	52	79	93	1,2539
2.35	33	60	86	160	211	0,2055
2.36	36	62	83	136	167	0,1809

# Tablica 2.3

Porównanie wyników doświadczalnych  $w_{\infty}/mms^{-1}$  z obliczonymi ze wzorów (2.13-2.36) dla NaBO3

rozmiar kryształów l/mm	0,3275	0,39	0,4625	0,55	0,655	
wartości doświad,	20,3	26	32,1	41,4	50,8	
Re	6,7	10,2	13,7	22,8	33,3	
Nr wzoru			75.2	106.4	150.0	10.0124
2.13	37,7	53,5	75,3	106,4	150,9	10,0124
2.14	23,2	29,4	36,6	45,2	55,4	0,0738
2.15	21,6	27,3	30,6	41,7	50,9	0,0088
2.16	29,8	39,3	45	64,6	81,4	1,3190
2.17	21,8	27,7	34,7	42,9	53,5	0,0204
2.18	13,6	15,4	15,5	16,1	16,6	1,3693
2.19	6,2	8	9,1	12,9	16,2	2,4129
2.20	22,1	27	29,9	40	48,9	0,0166
2.21	23,6	30,2	37,8	46,8	57,1	0,1164
2.22	23,7	30,2	37,7	46,5	56,7	0,1132
2.23	21,6	27,3	30,6	41,7	50,9	0,0088
2.24	21,6	27,4	30,7	41,8	50,9	0,0090
2.25	23,3	29,5	33,2	45,5	55,7	0,0602
2.26	22,4	28,8	36,4	45,5	56,1	0,0609
2.27	21,6	27,5	34,5	42,7	52,5	0,0151
2.28	23,4	29,6	36,7	45	54,7	0,0765
2.29	21,9	27,9	34,8	43,1	52,7	0,0217
2.30	21,4	27,1	33,8	41,8	51,1	0,0077
2.31	21,2	26,9	33,5	41,4	50,5	0,0051
2.32	23,2	28,6	32	44,8	55,4	0,0454
2.33	22,4	25,3	26,9	31,6	35,1	0,1892
2.34	4,3	4,9	5,4	6,5	7,3	3,4177
2.35	14,2	18,1	22,7	28,1	34,4	0,4756
2.36	13,7	17,3	21,8	27	33	0,5644

Porównanie wartości prędkości opadania swobodnego  $w_{\infty}$  obliczonych ze wzorów (2.13 - 2.36) i doświadczenia [9] dla kryształów K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> opadających w nasyconym wodnym roztworze tej soli w temperaturze 20°C przy  $\varepsilon = 0.96$  przedstawiono w tablicy 2.2. Przyjęto tutaj, że przy takim stężeniu ciała stałego w zawiesinie wzajemny wpływ opadających ziaren jest do pominięcia.

W celu obiektywizacji oceny dokładności porównywanych wzorów jako kryterium zastosowano sumę kwadratów błędów względnych. W tablicy 2.3 zamieszczono porównanie danych doświadczalnych [25], pochodzących z pomiaru prędkości opadania swobodnego kryształów NaBO<sub>3</sub> z wynikami obliczeń.

Analizując zawartość samej tylko tablicy 2.3, można dojść do błędnego wniosku, że wzory (2.15, 2.23, 2.31) są wystarczająco dokładne przy założeniu kulistości cząstek. Jest to konsekwencją pomiaru opadania stosunkowo małych kryształów (<0,7 mm). Dopiero analiza obu tablic razem prowadzi do bardziej prawdziwych wniosków:

- Wzoru (2.13) nie należy stosować dla kryształów w złożu fluidalnym poza dozwolonym zakresem ( $Re < 0, 2, l \le 100 \mu m$ ), gdyż daje największe błędy, mimo stwierdzeń zawartych w książce [20] i innych pracach tego samego autora.

 Wzór (2.31) daje wyniki najbardziej zgodne z doświadczeniem przy założeniu kulistości cząstek, choć dla dużych kryształów (2,61 mm) rozrzut wynosi nawet ok. 50% (może tu być widoczny wpływ opadania skrępowanego i kształtu ziaren na wyniki doświadczeń).

- Równanie (2.17) jest trochę mniej dokładne, jednak z uwagi na swoją postać jest wygodne do obliczeń na kalkulatorach.

- Formuła (2.33) dla sferyczności bliskiej  $\psi = 0.8$  jest najdokładniejsza. Jej gorsze rezultaty dla NaBO<sub>3</sub> należy tłumaczyć tym, że w tym przypadku  $\psi = 0.526$  znajduje się na granicy przedziału, dla którego uzgadniano stałe dla tego wzoru.

- Wzór Matusewicza (2.18) [7] daje wyraźnie zaniżone wartości i stąd nie jest godny polecenia.

 Zaskakująco dobre wyniki dają wzory przy założeniu kulistości ziaren (2.23 i 2.31) dla NaBO<sub>3.</sub>

- Podsumowując analizę (2.34-2.36), rozczarowuje precyzja tych formuł.

Uważając, że wybrany wzór (2.31) jest najbardziej godny polecenia, przy założeniu kulistości cząstek, a (2.33) przy zastosowaniu rzeczywistej sferyczności cząstek, można

przystąpić do sprawdzenia równań na prędkość sedymentacji skrępowanej. Poniżej przedstawiono najbardziej znane formuły, służące do jej obliczania:

1. Wzór Richardsona-Zaki [11]

$$w_0 = w_{\infty} \varepsilon''$$

gdzie

 $n = 4,65 + 19,5 \frac{l}{D} \quad dla \qquad Re_{\infty} < 0,2$  $n = \left(4,35 + 17,5 \frac{l}{D}\right) Re_{\infty}^{-0,03} \quad dla \qquad 0,2 < Re_{\infty} < 1$  $n = \left(4,45 + 18 \frac{l}{D}\right) Re_{\infty}^{-0,1} \quad dla \qquad 1 < Re_{\infty} < 200$ 

$$n = 4,45 Re_{\infty}^{-0.1}$$
 dla  $200 < Re_{\infty} < 500$ 

n = 2,4 dla  $Re_{\infty} > 500$ , dla czastek niekulistych  $n = 2,7 \cdot \psi'_{V}^{0,16}$ 

Niestety, dla cząstek niekulistych wzór ten obowiązuje jedynie w obszarze burzliwym, a wartość *n* obliczona dla kuli wynosi 2,4345 zamiast 2,4. czyli nie jest zbyt dokładna. W celu korekty tego błędu proponuje się użycie w miejsce 2,7 stałej o wartości 2,6618. Powyższe wzory wygodniej dla obliczeń jest przedstawić za pomocą liczby Archimedesa. Richardson przedstawił wynik przekształceń w monografii [22].

$$n = 4,6 + 20\frac{I}{D} \quad dla \quad Ar < 3,6$$

$$n = \left(4,8 + 20\frac{I}{D}\right)Ar^{-0.03} \quad 3,6 < Ar < 21$$

$$n = \left(5,5 + 23\frac{I}{D}\right)Ar^{-0.075} \quad 21 < Ar < 2,4 \cdot 10^{4}$$

$$n = Ar^{-0.075} \quad 2,4 \cdot 10^{4} < Ar < 8,3 \cdot 10^{4}$$

$$n = 2,4 \quad Ar > 8,3 \cdot 10^{4}$$

1) Wzór Garside-Al-Dibouni [34]

$$n = \frac{5,1+0,27Re_{\infty}^{0,9}}{1+0,1Re_{\infty}^{0,9}}$$

(2.44)

(2.43)

2) Wzór Rowe [22]

$$\frac{4,7-n}{n-2,35} = 0,175 Re_{\infty}^{0.75}$$

3) Wzór Khana-Richardsona [22]

$$\frac{4.8-n}{n-2.4} = 0.043 A r^{0.57} \left( 1 - 1.24 \left( \frac{1}{D} \right)^{0.27} \right)$$
(2.46)

2. Wzór Carmana-Kozeny

Należy zauważyć, że niektóre przedstawione poniżej wzory mają charakter czysto empiryczny i nie zawsze  $w_0 \rightarrow w_{\infty}$  gdy  $\varepsilon \rightarrow l$ .

$$w_0 = w_- \frac{\varepsilon^3}{2k(1-\varepsilon)}$$

1) Wzór na stałą k z powyższego równania opracowany przez autora [8]

$$k = 0,409 A r^{0.035} (1 - \varepsilon)^{-1,015}$$
(2.47)

2) Wzór uproszczony opracowany przez autora [10]

$$w_0 = w_\infty \frac{\varepsilon^3}{0.818 A r^{0.035}}$$
(2.48)

3) Wzór van Dijka-Wilmsa [35]

$$W_{0} = \left(\frac{\varepsilon^{3}}{(1-\varepsilon)^{0.8}} \frac{gl^{1.8}}{\eta^{0.8}} \frac{\rho_{s}-\rho}{130\rho^{0.2}}\right)^{10/12}$$

3. Wzór Andersona [36]

 $a{w_0}^2 + b{w_0} + c = 0$ 

$$a = \frac{15\rho}{Re^{1/3}\varepsilon^3 l} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{0.45}$$
$$b = \frac{18\eta}{\varepsilon^2 l^2} \exp\left(\frac{2.5(1-\varepsilon)}{1-\frac{39}{64}(1-\varepsilon)}\right)$$

$$c = g(\rho_{\rm s} - \rho)$$

4. Wzory Kurlanda [37]

$$Re^{1.6} = 2/130 Ar \varepsilon^{1.6} (l_{max} / l_e)^{0.6}$$

(2.51)

(2.49)

(2.50)

(2.45)

$$Re = 0.064 Ar^{0.714} \varepsilon^{1.711} (l_{\max} / l_e)^{0.145}$$

$$_{0} = \frac{2,33\varepsilon^{3}}{1,05^{3}} \left( \frac{l(\rho_{s} - \rho)}{\rho} \right)^{0.5}$$
(2.53)

$$\frac{W_0}{a\varepsilon} = 1,96 \times 10^{-3} \left( \frac{1}{\left(\frac{4\eta^2}{\rho(\rho_s - \rho)}\right)^{1/3}} \right)^{2.126} + 0,3$$

gdzie

$$a = \left(\frac{4g\eta(\rho_s - \rho)}{3\rho^2}\right)^{1/3}$$
  
5. Wzory Todesa [32, 38, 39]

$$\varepsilon = (18Re + 0.36Re^2)^{0.21} / Ar^{0.21}$$

$$Re = Ar\varepsilon^{4.75} / (18 + 0.6\sqrt{Ar\varepsilon^{4.75}})$$
(2.56)

Powyższe wzory są wynikiem rozważania tego samego zagadnienia [39] z dwóch punktów widzenia. Na skutek niedokładniości w oryginalnym artykule w obliczaniu logarytmów wystąpił błąd w druku. Zdaniem autora bardziej prawidłowa jest poniższa postać

$Re = Ar\varepsilon^{4,756} / \left( 18 + 0,6\sqrt{Ar\varepsilon^{4,756}} \right)$	(2.57)
6. Wzory Kmiecia [32]	
$\varepsilon = (18Re + 2,7 \mathrm{Re}^{1,687})^{-209} / Ar^{0,209}$	(2.58)
$\varepsilon = 1,733 Re^{0,2926} Ar^{-0,209}$	(2.59)

Wzór Vragova [38]

 $Re = 0.105 Ar^{0.78} \varepsilon^{3.6}$  36 < Ar < 2500

 $Re = 0.335 Ar^{0.63} \varepsilon^{-1.05}$   $2500 < Ar < 10^{5}$ 

(2.60)

(2.52)

(2.54)

8. Wzór Matza [40]

$$\varepsilon = 1,698 \left( \frac{\eta}{\bar{g}(\rho_s - \rho)} \frac{w_0}{l^2} \right)^{0,176} \quad \text{dia} \quad Re < 2$$

$$\varepsilon = 1,584 \left[ \frac{\rho^{0.23} \eta^{0.43}}{\tilde{g}^{0.71} (\rho_s - \rho)^{0.71} l^{1.14}} \right]^{0.252} \quad \text{dla} \quad Re > 2$$

9. Metoda Beraneka [31]

$$w_0 = 0,728 w_\infty \varepsilon^z$$

 $z = 3,55 Ar^{-0,0253}$  dla Ar $\ge 4170$ 

$$w_{-} = \sqrt{\frac{4gl(\rho_s - \rho)}{3\lambda\rho}}$$

$$\lambda = \frac{21}{Re} + \frac{6}{\sqrt{Re}} + 0,28 \text{ dla } 1 \le \text{Re} \le 2840$$

10. Wzór Molerusa [33]

$$r = \frac{1}{\frac{\zeta}{(1-\varepsilon)^{1/3}} - 1} \qquad \text{gdzie} \quad \zeta = 0,9$$

$$Eu = \frac{4}{\sqrt{Re}} + \frac{24}{Re} (1 + 0.347r(1 + 0.5r)) + 0.4 + 0.565r$$

11. Wzór Steinoura [41]

$$w_0 = w_{\infty} \varepsilon^2 \times 10^{-1.82(1-\varepsilon)}$$

12. Wzór Suwy [42]

 $w_0 = 0.952 w_\infty \varepsilon^3$ 

13. Wzór Bransoma [43, 44]

$$w_0 = \frac{k \, l \varepsilon^2}{\left(1 - \varepsilon\right)^{1/3}}$$

$$k = 0.1157 \left(\frac{\bar{g}^{2}(\rho, -\rho)^{2}}{\rho^{2}\eta}\right)^{1/3}$$

56

(2.63)

(2.64)

(2.65)

(2.66)

(2.62)

14. Wzór Ponomarenki [45]

$$w_{0} = \frac{2,23 \cdot 10^{-3} l^{2} \rho^{2} g}{\epsilon \eta (\rho_{s} - \rho)}$$
(2.67)

Zdaniem autora niniejszej pracy bardziej poprawny, z teoretycznego punktu widzenia, byłby następujący wzór, który byłby ograniczony do ciał o gęstości różnej od gęstości płynu:

$$w_0 = \frac{2,23 \cdot 10^{-3} l^2 \rho^2 \bar{g} \varepsilon^3}{\eta(\rho_s - \rho)}$$
(2.68)

15. Wzór Matusewicza [26] (najpierw z równania (2.18) należy obliczyć  $Re_{\infty}$ )

$$w_0 = \frac{Re_{\infty}\eta\varepsilon}{l\rho} \tag{2.69}$$

Podobnie jak w przypadku równania (2.68) zdaniem autora bardziej poprawny byłby następujący wzór:

$$w_0 = \frac{Re_\pi \eta \varepsilon^3}{l\rho} \tag{2.70}$$

16. Wzór Barnea-Mizrahi [60, 61]

$$w_{0} = w_{-} \frac{\varepsilon^{2}}{\left[1 + (1 - \varepsilon)^{1/3}\right] \exp\left[\frac{5(1 - \varepsilon)}{3\varepsilon}\right]}$$
(2.71)

alternatywną formą tego wzoru jest układ równań

$$\lambda_0 = \left(0,63 + \frac{4,8}{\sqrt{Re_0}}\right)^2$$
(2.71a)

$$Re_{0} = Re_{\infty} \frac{W_{0}/W_{\infty}}{\exp(5(1-\varepsilon)/3\varepsilon)}$$
$$\lambda_{0} = \lambda_{\infty} \left(\frac{W_{\infty}}{W_{0}}\right)^{2} \frac{\varepsilon^{3}}{1+(1-\varepsilon)^{1/3}}$$

Według autorów [60, 61] wzór (2.71) obowiązuje tylko dla zakresu opadania laminarnego, natomiast (2.71a) ma być ważny dla całego zakresu ( $Re_{\infty} < 2 \cdot 10^5$ ).

17. Wzór Zimmelsa [61, 62]

$$w_0 = \varepsilon \left( \frac{-a_2 + \sqrt{a_2^2 + 4a_1 a_3^{0.5}}}{2a_1} \right)^2$$
(2.72)

$$a_{1} = 0,63(l\rho)^{0.5}$$

$$a_{2} = 4,8\eta^{0.5} \exp\left[\frac{5(1-\varepsilon)}{6\varepsilon}\right]$$

$$a_{3} = \frac{4l^{2}(\rho_{s}-\rho)\varepsilon\overline{g}}{3(1+(1-\varepsilon))^{1/3}}$$

inną formą tego wzoru ma być następujący układ równań

$$\log \lambda_0 = 0.5\{20,490 - \log Re_0 - [311,822 - 30,672\log Re_0 - 9(\log Re_0)^2]^{0.5}\}$$
(2.72a)

natomiast  $\lambda_0$  i  $Re_0$  są zdefiniowane jak we wzorze Barnea-Mizrahi. Niestety, tej formy wzoru nie udało się zweryfikować dla posiadanych danych z uwagi na prawdopodobne błędy w druku w oryginalnej pracy [62].

# 18. Wzór autora

Przez analogię do wzorów Barnea-Mizrahi i Zimmelsa postanowiono zweryfikować następujący wzór:

$$\lambda_0 = \frac{24}{Re_0 \cdot 0.8424 \lg \frac{\psi}{0.065}} + \frac{0.9893}{\sqrt{Re_0}} + 5.27 - 4.87\psi$$

$$Re_{0} = Re_{\infty} \frac{w_{0}/w_{\infty}}{\exp(5(1-\varepsilon)/3\varepsilon)}$$
$$\lambda_{0} = \lambda_{\infty} \left(\frac{w_{\infty}}{w_{0}}\right)^{2} \frac{\varepsilon^{3}}{1+(1-\varepsilon)^{1/3}}$$

19. Wzory Riby - Couderca [63, 64]

$$\frac{GaMv}{18Re} = \begin{cases} 1,21(\Phi(\varepsilon))^{1,28} & \varepsilon < 0.85 \\ 0,77(\Phi(\varepsilon))^{2,7} & \varepsilon > 0.85 \end{cases} \qquad GaMv < 18$$

$$\frac{GaMv}{18Re} = \begin{cases} [1,21(\Phi(\varepsilon))^{1,28}]^{1,4} & \varepsilon < 0.85 \\ [0,77(\Phi(\varepsilon))^{2,7}]^{1,4} & \varepsilon > 0.85 \end{cases} \qquad 18 < GaMv < 10$$

$$\frac{3GaMv}{18Re} = \begin{cases} [1,21(\Phi(\varepsilon))^{1,28}]^2 & \varepsilon < 0.85 \\ [0,77(\Phi(\varepsilon))^{2,7}]^2 & \varepsilon > 0.85 \end{cases} \qquad GaMv > 10^5$$

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{1-1,24(1-\varepsilon)^{2/3}} \qquad Mv = \frac{\rho_* - \rho}{\rho} \qquad Ga = \frac{l^3 \rho^2 \bar{g}}{\eta^2}$$

(2.74)

(2.73)

20. Wzory Limasa-Ballesterosa [63, 65]

$$1,61\psi^{1,35}\varepsilon^{-4,94} = \frac{Ga_{A}Mv}{0,75(24Re_{A} + \lambda_{I}Re_{A}^{2})} \qquad 200 \le Re_{A} \le 6000, \ 6\cdot10^{4} \le Ga_{A} \le 5,6\cdot10^{7} \quad (2.75)$$

$$0,47 \le \varepsilon \le 0,97$$
  $0,64 \le \psi \le 1,0$ 

$$Re_{A} \in (200, 500) \begin{cases} \lambda_{I} = 2,53 - 0,283 \exp(2,3\psi) & \psi < 0,8 \\ \lambda_{I} = 2,53 - 0,615 \exp(1,27\psi) & 0,8 \le \psi \le 0,906 \\ \lambda_{I} = 0,8(100 / Re_{A})^{0,34} & \psi = 1 \end{cases}$$

$$Re_{A} \in (500, 3000) \begin{cases} \lambda_{I} = 2,25 (Re_{A} / (1,33 \cdot 10^{6}))^{0,216\psi^{2,1}} & \psi \le 0,9 \\ \lambda_{I} = 0,7(10 / Re_{A})^{0,0876} & \psi = 1 \end{cases}$$

 $\operatorname{Re}_{\lambda} \in (3000, 2 \cdot 10^5) \ \lambda_1 = 2,53 - 0,283 \exp(2\psi) \qquad 0 < \psi \le 1$ 

W tablicy 2.4 zamieszczono zakresy zmienności parametrów doświadczalnych dla K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [9], NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [13], NaCl [3], NaBO<sub>3</sub> [25] i aspiryny [40] przy pomiarach charakterystyk fluidyzacji  $\varepsilon = \varepsilon(w_0)$ .

# Zakres zmienności parametrów eksperymentalnych

Kryształ	gęstość ciała stałego $ ho_s$ / kgm <sup>-3</sup>	gęstość cieczy p/ kgm <sup>-3</sup>	dynami- czny współ- czynnik lepkości ηx10 <sup>3</sup> / Pas	rozmiar kryształów l / mm	porowatość zło≵a €	prędkość pozorna roztworu w <sub>0</sub> /mms <sup>-1</sup>	średnica naczynia D /cm	sferyczność kryształów ¥	współczynnik kształtu wg Heywooda <i>ψ'v</i>	liczba pomiarów
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2660	1057	1,13	0,387÷2,61	0,62÷0,96	26÷187	7,0	0,846	0,328	61
aspiryna	1390.2	869,5	2,06	0,15÷1,35	0,41÷0,88	0,5÷14,2	10,8	0,655	0,560	65
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1600	1300	0,89	0,912÷ 4,013	0,47÷0,82	2,3÷48,2	5,08	0,846	0,328	29
NaCl	2170	1187	1,52	1,1÷1,6	0,70÷0,83	29÷34	2,54	0,806	0.696	4
NaBO <sub>3</sub>	1730	1052	1,05	0,3275÷ 0,655	0,55÷0.86	0,8÷11,3	7,0	0,526	0,380	66

Wartości Wyoszacowano na podstawie podobieństwa kształtu i table 6.3, s. 159 [24].

Т

Wzór	W,	W <sub>r min</sub>	W <sub>r max</sub>	5
Richardson-Zaki (2.43)	1,3169	0,4501	2,6998	0,5122
Richardson-Zaki (2.43y)	1,2080	0,3510	2,7330	0,4049
Garside - Al-Dibouni (2.44)	1,4521	0,5602	3,5648	0,6570
Garside - Al-Dibouni (2.44\u00cc)	1,1675	0,4426	2,5176	0,3375
Rowe (2.45)	1,6947	0,6781	4,9187	0,9402
Rowe (2.45\u00c0)	1,3668	0,5370	3,5380	0,5531
Khan-Richardson (2.46)	1,7209	0,6927	5,1278	0,9747
Khan-Richardson (2.46y)	1,4206	0,5635	3,9889	0,6297
autora (2.47)	1,6806	0,4768	4,9075	1,0448
autora (2.47y)	1,4376	0,3925	4,5507	0,8022
autora uproszczony (2.48)	1,7127	0,4825	4,9695	1,0719
autora uproszczony (2.48w)	1,4654	0,3971	4,6071	0,8236
van Dijk-Wilms (2.49)	1,7480	0,4774	8,6282	1,2332
Anderson (2.50)	1,3659	0,5609	3,3565	0,5810
Kurland (2.51)	1,1815	0,2405	6,5198	1,0360
Kurland (2.52)	1.4137	0.3661	6.0496	0.9547
Kurland (2.53)	2,0249	0,3245	13,0863	2,1470
Kurland (2.54)	1,8496	0,2473	11,2623	1,9200
Todes (2.55)	1,9546	0,7263	4,0260	1,1351
Todes (2.56)	1,6744	0,5883	3,4798	0,8384
Todes (2.57)	1,1807	0,3191	2,2056	0,3916
Kmieć (2.58)	1,5640	0,5153	3,3725	0,7352
Kmieć (2.59)	7,5601	2,0305	20,4844	7,1488
Vragov (2.60)	1,1956	0,3293	2,1943	0,3850
Matz (2.61)	1,3301	0,3328	2,9682	0,5424
Beranek (2.62)	1,4023	0,4900	3,8815	0,6831
Beranek (2.62y)	1,1138	0,3705	2,9054	0,4377
Molerus (2.63)	2,5013	0,9116	7,3221	1,8948
Steinour (2.64)	0,7645	0,1498	1,4633	0,3531
Steinour (2.64 $\psi$ )	0,6430	0,1218	1,2191	0,4211
Suwa (2.65)	1.7173	0.5242	4.8487	1.0237
Suwa (2.65ψ)	1,3010	0,3869	3,6732	0,6160
Bransom (2.66)	0.2414	0.0644	0.8543	0.7707
Ponomarenko (2.67)	16,4432	0,0411	550,1700	56,9891
Ponomarenko (2.68)	2,3522	0,0349	29,3205	6,1875
Matusewicz (2.69)	1,8068	0,1459	11,7968	2,0922
Matusewicz (2.70)	0,7848	0,1401	3,9791	0,7016
Barnea-Mizrahi (2.71)	0,7359	0,1415	1,4321	0,3709
Barnea-Mizrahi (2.71a)	1,2780	0,4671	2,7025	0,4868
Barnea-Mizrahi (2.71 y)	0,6181	0,1151	1,2611	0,4405
Zimmels (2.72)	1,2780	0,4671	2,7025	0,4868
autora (2.73y)	1,1567	0,4950	2,2789	0,3652
Riba-Couderc (2.74)	0,4656	0,0857	2,2825	0,6914
Limas-Ballestreros (2.75)	1,7673	0,5076	4,7796	1,1061

# Porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi

W celu weryfikacji wzorów (2.43-2.75) dla każdego punktu doświadczalnego przeprowadzono obliczenia zmiennej zredukowanej  $w_{ri} = w_i/w_{exi}$  oraz wyznaczano wartości estymatorów dla całej tak otrzymanej serii ze wzorów:

$$w_{r} = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_{ri}}{n} \qquad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (w_{ri} - 1)^{2}}{n-1}}$$

Obliczenia takie przeprowadzono oddzielnie dla każdego ze wzorów (2.43-2.75), a rezultaty zamieszczono w tablicy 2.5. Gdyby porównywane formuły dawały wyniki takie jak eksperyment, wtedy  $w_r = 1$ , a s = 0. Wszędzie tam, gdzie było konieczne obliczenie prędkości  $w_{\infty}$ , porównano założenie kulistości cząstek (pozycja pierwsza) oraz użyto doświadczalnej sferyczności cząstek oraz wzoru (2.33) (pozycja następna).

Z analizy dokładności badanych wzorów widać, że równania (2.60) i (2.64) dały niezłe wyniki zarówno ze względu na uzyskane wartości  $w_r$ , jak i niewielki rozrzut. Są one tym korzystniejsze, gdyż nie wymagają znajomości prędkości opadania swobodnego  $w_{\infty}$ . Stosowany przez wielu autorów, głównie z uwagi na prostotę postaci, wzór Richardsona-Zaki (2.43) nie jest zbyt dokładny. Wzory autora (2.47, 2.48) opracowane tylko na podstawie danych dla K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [9] niestety nie sprawdziły się w innych warunkach.

Najlepszym sposobem obliczenia prędkości sedymentacji kryształów jest zastosowanie rzeczywistej sferyczności cząstek do wzoru autora (2.33), a następnie wzoru Garside-Al-Dibouni (2.44). Często stosowany wzór Steinoura (2.64) cechuje się najmniejszym pasem rozrzutu, przy założeniu kulistości cząstek, ale daje zaniżone wartości  $w_0$  (średnio o 30%), co nie jest zaskoczeniem, gdyż był uzyskany na podstawie badań sedymentacji tapioki w oleju (podobne wyniki otrzymano w pracy [46]). Oryginalny wzór Todesa (2.56) jest gorszy od równania (2.57), co wydaje się potwierdzać opinię autora na temat błędów w druku artykułu [39]. Tłumaczy to też rezultaty otrzymane w [47], gdzie stwierdzono duży rozrzut wyników przy zastosowaniu formuły (2.56). Zaskoczenie budzi rekordowo duże odchylenie standardowe uzyskane za pomocą formuły Ponomarenki (2.67); wynika ono prawdopodobnie z tego, że opracowano ją dla innych warunków i substancji niż użyte w tej weryfikacji. Nawet zastosowanie poprawki teoretycznej nie prowadzi do wzoru godnego zalecenia. Możliwy też jest błąd cytowania przez [45],-niestety do oryginału nie udało się autorowi niniejszego opracowania dotrzeć.

Stosowanie sferyczności cząstek w przebadanym zakresie może budzić wątpliwości, gdyż należy się spodziewać błędów doświadczalnych w określeniu tej wartości. Uproszczone założenie stałego kształtu ziaren niezależnego od ich wielkości, zmiany orientacji opadających ziaren o tym samym kształcie (a tym samym zmiana ilorazu  $\psi_V/\psi_f$ ), w różnych zakresach opadania [64], wyjście poza obszar stosowalności, np. [54], słaba korelacja  $\psi$ 

i prędkości opadania [22] mogą być przyczynami dalszych błędów. A jednak mimo tych wątpliwości okazało się, że uzyskane prędkości opadania są na ogół dokładniejsze niż przy zastosowaniu założenia uproszczonego o kulistości cząstek. Wyjątek stanowi tu równanie Steinoura (2.64).

Zastosowanie współczynnika kształtu wg Heywooda do wzoru (2.43) nie powiodło się z powodu braku odpowiednich danych doświadczalnych, gdyż oryginalna praca Richardsona i Zaki [10] obejmowała ciała m. in. metalowe, czyli ciężkie i znacznie większe od kryształów występujących w krystalizacyjnej praktyce przemysłowej. Podobna uwaga dotyczy wzoru Limasa- Ballestrerosa (2.75).

Z uwagi na najmniejszy rozrzut uzyskany dla równania Steinoura (2.64), przy założeniu kulistości ziarn, postanowiono obliczyć stałą, która skorygowałaby wartości względne do jedności. Przy zastosowaniu stałej równej 1,309 otrzymano średnią wartość zredukowaną prędkości  $w_r=1,0007$  przy mierze rozrzutu s=0,3437. Podobnie korygując równanie Barnea-Mizrahi (2.71) stałą 1,360 uzyskano  $w_r=1,0008$  z rozrzutem s=0,3533.

Korygując inne dokładniejsze równania, zawierające także sferyczność, otrzymano również dokładniejsze wyniki: np. Steinoura  $(2.64 \psi)$  dla stałej 1,556 uzyskano  $w_r=1,0005$  przy s=0,3454. Wyniki skorygowane zawiera tablica 2.6.

Tablica 2.6

Wzór	Stała	w <sub>r</sub>	W <sub>r min</sub>	W <sub>r max</sub>	S
autora (33) + Garside - Al- Dibouni (2.44 $\psi$ )	0,857	1,0005	0,3793	2,1576	0,2509
Todes (2.57) w liczniku ε do potęgi 6,5	1,029	1,0009	0,2290	2,0179	0,3353
Steinour (2.64)	1,309	1,0007	0,1960	1,9155	0,3437
Steinour (2.64 w)	1,556	1,0005	0,1895	1,8970	0,3454
Barnea-Mizrahi (2.71)	1,360	1,0008	0,1924	1,9477	0,3533
Barnea-Mizrahi (2.71 $\psi$ )	1,619	1,0008	0,1863	2,0418	0,3531
autora (2.73 \u03c6)	0,865	1,0005	0,4282	1,9712	0,2852

#### Zestawienie wyników wybranych wzorów po korekcji

W tym miejscu wypada jeszcze wspomnieć o jeszcze jednym sposobie wyznaczania prędkości sedymentacji, tzw. graficznym, użytym przez Mersmanna [69]. Niestety, autor ten nie podaje ani założeń, ani literatury źródłowej. Dłuższe poszukiwania autora wykazały, że w 1957 roku został opublikowany przez Zenza bardzo podobny wykres [70], który był potem

cytowany przez Weavera, Lapidusa i Elgina [71] oraz Treybala [72]. W 1974 r. Kozioł opublikował pierwszy artykuł [73], a cztery lata później [74]. Postać wykresu Mersmanna (fig. 1.6, praca [69]) wskazuje, że znał on co najmniej jedną z pozycji [70-74]. Jest to o tyle ważne, że pozwala na sprecyzowanie założeń, dla których opracowano ten wykres oraz oszacowanie jego dokładność. Okazuje się, że oryginalny wykres Zenza [70] został wykonany na podstawie danych dla cząstek kulistych, szklanych katalizatorów opadających w wodzie, powietrzu, oleju i CCl<sub>4</sub>. Natomiast wykres z [74] jest sporządzony dla cząstek kulistych i narysowany na podstawie równania Richardsona Zaki (2.43) z uproszczeniem Rowa (2.45). Rzut oka na tablicę 2.5 upewnia, że nie jest to godne polecenia, jeśli chodzi o obliczanie prędkości sedymentacji kryształów.

#### PODSUMOWANIE

Weryfikacja eksperymentalna najczęściej stosowanych równań na prędkość swobodnego opadania kryształów oraz zależności na prędkość sedymentacji skrępowanej kryształów (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaCl, NaBO<sub>3</sub>, aspiryny) pozwoliła na określenie skali błędu, wynikającego z ich stosowania oraz zaproponowanie nowych, znacznie dokładniejszych równań. Ciekawy wynik daje kombinacja wzoru autora na współczynnik oporu opływu (2.33) i wzoru Garside-Al-Dibouni (2.44), dla której uzyskano rekordowo niski rozrzut (s = 0,2509). Stąd jest ona najbardziej godna polecenia do podobnych zastosowań. Trochę gorszą dokładność wykazuje wzór autora (2.73).

## **OZNACZENIA**

$$Ar = \frac{l^{2}(\rho_{s} - \rho)\rho g}{\eta^{2}}$$
liczba Archimedesa  

$$Eu = \frac{4(\rho_{s} - \rho)l \bar{g} \varepsilon}{3\rho w^{2}}$$
liczba Eulera  

$$Ga = \frac{l^{3}\rho^{2} g}{\eta^{2}}$$
liczba Galileusza  

$$Mv = \frac{\rho - \rho}{\rho}$$
liczba względnego ilorazu gęstości (moduł masowo  
objętościowy [65]

$Re = \frac{wl\rho}{\eta}$	liczba Reynoldsa	
A	powierzchnia całkowita	m <sup>2</sup>
С	sferyczność powierzchniowa	
$d_A$	powierzchniowa średnica ekwiwalentna	m
$d_f$	średnica ekwiwalentna liczona na przekrój porzeczny	m
dv	objętościowa średnica ekwiwalentna	m
f	powierznia przekroju poprzecznego lub rzutu	m <sup>2</sup>
	na płaszczyznę prostopadłą do ruchu	
g	przyśpieszenie ziemskie	m/s <sup>2</sup>
i	numer pomiaru	
KI	współczynnik kształtu Stokesa	
<i>K</i> <sub>2</sub>	współczynnik kształtu Newtona	
1	charakterystyczny rozmiar kryształu	
m	masa	kg
п	współczynnik Richardsona-Zaki, ilość punktów pomiaro	owych
r	bezwymiarowy współczynnik opisujący geometrię	
	przestrzeni dostępnej dla przepływającego płynu - wzór	(2.32)
s	odchylenie średnie	
t	czas	S
V	objętość	m <sup>3</sup>
w	prędkość	m/s
ε	porowatość złoża	
5	parametr upakowania cząstek - wzór (2.34)	
η	dynamiczny współczynnik lepkości	Pas
λ	współczynnik oporu opływu	
ρ	gęstość	kg/m <sup>3</sup>
1//	sferyczność, współczynnik kształtu wzory (2.1÷2.5)	

#### Indeksy

A	powierzchnia całkowita	
f	powierzchnia przekroju poprzecznego lub rzutu na płaszczyznę prostopadłą do	)
	ruchu	
0	liczona na pusty przekrój	
ex	wartość eksperymentalna	
i	dotyczy danego punktu pomiarowego	
k	kula	
max	wartość maksymalna	
min	wartość minimalna	
μ	wartość zredukowana	
5	ciało stałe	
V	objętość	
00	opadanie swobodne	
1	dotyczy sferyczności podłużnej	
L	dotyczy sferyczności poprzecznej	

# **BIBLIOGRAFIA**

- 1. Z. Rojkowski, J. Synowiec, Krystalizacja i krystalizatory, WNT, Warszawa 1991.
- 2. J.W. Mullin, Crystallization, Third Ed. Butterworth Heinemann, Oxford 1993.
- F. Rumford, J. Bain, *The controlled crystallization of sodium chloride*, Trans. Instn. Chem. Engrs, 38, 10-20, 1960.
- 4. R. Koch, J. Mydlarz, Hydrodynamics of a classifying crystallizer of the Krystal type, Industrial Crystallization 81, S.J., Jancić, E.J., de Jong (editors) North Holland Publ. Comp., 1982.
- 5. J. Mydlarz, R. Koch, Hydrodynamik eines Klassierkristalisators mit Zentralrohr, Chem. Tech., 35, 10, 502 506, 1983.
- 6. J. Mydlarz, R. Koch, Hydrodynamika krystalizatora klasyfikującego typu Krystal. I Spadki ciśnienia na złożu fontannowym i minimalna prędkość fluidyzacji fontannowej, Inż. Chem. Proc., 3, 3 - 4, 585 - 598, 1982.
- 7. M. Serwiński, Zasady inżynierii chemicznej i procesowej, WNT, Warszawa 1982.

- 8. J. Wójcik, Prędkość sedymentacji w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Ap. Chem., 2-3,27 -29, 1990.
- 9. J. Mullin, J. Garside, Velocity-voidage relationships in the design of suspended bed crystallizers, Brit. Chem. Engng, 15, 6, 773 775, 1970.
- J. Wójcik, Sedymentacja w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. Proc., 3, 441 455, 1995
- 11. J.F. Richardson, W.N. Zaki, Sedimentation and fluidisation: Part 1, Trans Instn Chem Engrs, 32, 35-53, 1954.
- 12. S. Mirza, J.F. Richardson, Sedimentation of suspensions of particles of two or more sizes, Chem. Eng. Sci., 34, 447 - 454, 1979.
- P. Miller, W.C. Saeman, Continuous vacuum crystallization of ammonium nitrate, Chem. Eng. Prog. 43, 12, 667 - 690, 1947.
- 14. W.C. Saeman, I.W. McCamy, E.C. Houston, *Production of ammonium nitrate by continuous vacuum crystallization*, Ind. Eng. Chem., 44, 8, 1912 1915, 1952.
- P. Miller, W.C. Saeman, Properties of monocrystaline ammonium nitrate fertilizer, Ind. Eng. Chem., 40, 1, 154 - 160, 1948.
- 16. R. Pawełczyk, Powierzchnia międzyfazowa przy barbotażu przez poziomą, podłużną szczelinę, Praca doktorska, Zakład Inż.Chem. i Konstr. Apar. PAN Gliwice 1969.
- K. Machej, Stochastyczny opis ekwimolarnej wymiany masy przy barbotażu, Inż. Chem., I, 2, 177 - 200, 1971.
- K. Machej, Stochastic description of equimolar mass transfer during the bubbling of a gas through a liquid, Int. Chem. Engng, 12, 1, 110 - 123, 1972.
- A.D. Radolph, M.A. Larson, *Theory of particulated processes*, Scd Ed., Academic Press, San Diego 1988.
- 20. J. Nyvlt, Design of crystallizers, CRC Press, Boca Raton, 1992.
- 21. M. Zogg, Verfahrenstechnik I, Verlag Technische Rundschau, Bern 1977.
- 22. J.M. Coulson, J.F. Richardson, *Chemical Engineering* 5<sup>th</sup> Ed. Vol. Two, Pergamon Press, London 2002.
- 23. H. Martin, Heat Transfer between gas fluidised beds of solid particles and surfaces of immersed heat exchanger elements. Part I, Chem. Eng. Proces., 18, 157 169, 1984.
- 24. R. Clift, J.R. Grace, M.E. Weber, *Bubbles, drops and particles*, Academic Press, New York 1978.

- 25. A. Chianese, C. Frances, F. Di Berardino, L. Bruno, On the behaviuor of a liquid fluidized bed of monosized sodium perborate crystals, The Chem. Eng. J., 50, 87 94, 1992.
- 26. Л. Н. Матусевич, Кристаллизация из растворов в химической промышленности, Химия, Москва 1968.
- 27. H. Brauer Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, Verlag Sauerländer, Aarau 1971.
- 28. R. Koch, A. Noworyta, Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1992.
- 29. H. Kürten, J. Raasch, H. Rumpf, Beschleunigung eines kugelformiges Feststoffteilchen im Strömungsfeld konstanter Geschwindigkeit, Chemie- Ing.- Tech., 38, 9, 941 - 948, 1966.
- 30. A.B. Holland-Batt, *Behaviour of particles accelerating in fluids*, Trans. Instn Chem. Engrs, **50**, 12.-.20, 1972.
- M. Wójcik, R. Marcinkowski, Dyspersja wzdłużna ziarn w złożu fluidyzowanym cieczą, Inż. Chem. Proc., 1, 1, 155 - 168, 1980.
- 32. A. Kmieć, Equilibrium of forces in fluidized bed-experimental verification, The Chem. Eng. J., 23, 133 136, 1982.
- 33. O. Molerus, Fluid-Feststoff-Strömungen, Springer Verlag, Berlin 1982.
- 34. M. R. Al-Dibouni, J. Garside, Particle mixing and classification in liquid fluidised beds, Trans. I. Chem. E., 57, 94 - 103, 1979.
- 35. J. C. van Dijk, D. A. Wilms, Water treatment without waste material- fundamentals and state of the art of pellet softening, J. Water SRT-Aqua, 40, 5, 263 280, 1991.
- 36. K.E.B. Anderson, *Pressure drop in ideal fluidization*, Chem. Engng Sci., 15, 176 -297, 1961.
- 37. J.A. Kurland, W.G. Ponomarenko, K.P. Tkachenko, *Calculation of parameters of fluidized-bed crystallizer* << *Krystal*>> *type*, Khim. Neft. Mash. No. 6, 19 20, 1971.
- A.P. Vragov Remarks to calculations of solution velocity in fluidized-bed crystalizers, J. P. Khim., No. 9, 2007 - 2013, 1987.
- В. Д. Горошко, Р. Б. Розенбаум, О. М. Тодес, Приближенные закономерности гидравлики взвешенного слоя и стесненного падения, ИВУЗ, Нефт и Газ, 1, 1, 125 -131, 1958.
- 40. G. Matz, Untersuchungsmethoden für die klassifizierende Krystallisation, Wärme, 70, 3, 99 107, 1964.
- 41. H.H. Steinour, Rate of sedimentation, Ind. Eng. Chem., 36, 7, 618 624, 1944.

- 42. K. Toyokura, H. Tanaka, J. Tanahashi, Size distribution of crystals from classified bed type crystallizer, J. Chem. Eng. Jap., 6, 4, 325 331, 1973.
- 43. S. H. Bransom, S. Pendse, *Dynamics of liquid-solid fluidization*, Ind. Eng. Chem., 53, 7, 575 576, 1961.
- 44. S.H. Bransom, Continuous crystallizer design, Chem. Proc. Eng., 46, 12, 647 653, 1965
- 45. P. Karpiński, *Mass crystallization in fluidized-bed*, Pr. Nauk. Inst Inż. Chem. Pol. Wr., Monogr. 22, 1980.
- 46. K. Machej, Ocena metod określania prędkości sedymentacji skrępowanej, Inż. Chem. Proc., IV, 4, 641 - 651, 1974.
- 47. M. Wójcik, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, 1976.
- 49 W.C. Saeman: Crystal-size Distribution in mixed suspensions, AIChEJ, 2, 1, 107-112, 1956.
- 50 G. G. Brown, Operacje Jednostkowe, PWT, Warszawa 1960.
- 51. J. Ciborowski, Inżynieria Procesowa, WNT, Warszawa 1973.
- 52. L. A. M. van der Wiellen, M. H. H. van Dam, K. Ch. A. M. Luyben, On relative motion of particle in a swarm of different particles, Chem. Eng. Sci., 51, 6, 995-1008, 1996.
- 53. L. G. Gibilaro, Fluidization-dynamics, Butterworth, Heinemann, Oxford 2001.
- 54. R. H. Perry *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Sixth Ed., Mc Graw-Hill, New York 1984.
- 55. G. H. Ganser, A rational approach to drag prediction of spherical and nonspherical particles, Pow. Technol. 77, 143-152, 1993.
- 56. R. P. Chabra, L. Agarwal, N. K. Sinha, Drag on non-spherical particles: an evaluation of available methods, Pow. Technol. 101, 288-293, 1999.
- 57. S. Tran-Cong, M. Gay, E. E. Michaelides, Drag coefficients of irregularly shaped particles, Pow. Technol. 139, 21-32, 2004.
- 58. A. Hölzer, M. Sommerfeld, New simple correlation formula for the drag coefficient of non-spherical particles, Pow. Technol. 184, 361-365, 2008.
- 59. A. Hölzer, Bestimmung des Widerstandes, Auftriebs und Drehmoments und Simulation der Bewegung nichtsphärischer Partikel in laminaren und turbulenten Strömungen mit dem Lattice-Boltzmann-Verfahren, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale) 2007.
- E. Barnea, J. Mizrahi, A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems, Part1. General correlation for fluidization and Sedimentation, The Chem. Eng. J., 5, 171-189, 1973.

- 61. J. Bandrowski, H. Merta, J. Zioło, Sedymentacja zawiesin, zasady i projektowanie, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2001.
- 62. Y. Zimmels, Hindered motion of particulate system in newtonian fluids. Acceleration and steady regimes, Pow. Technol. 34, 191-202, 1983.
- 63. J. F. Davidson, R. Clift, D. Harrison, *Fluidization*, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, London 1985.
- J.P. Riba, J. P. Couderc, Expansion de couches fluidisées par des liquides, Can. J. Chem. Eng., 55, April, 118-121, 1977.
- 65. R. Limas-Ballesteros, J.P. Riba, J. P. Couderc, *Expansion de couchesde particules non sphériques fluidisées par un liquide*, Entropie No. 106, 37-45, 1982.
- 66. H. Wadell, The coefficient of resistance as a function of Reynolds Number for solids various shapes, J.Franklin Inst., 217, 459-490, 1934.
- 67. Wikipedia Sphericity http://en.wikipedia.org/wiki/Main Page, 2007.
- 68. H. A. Becker, The effects of shape and Reynolds Number on drag in the motion of freely oriented body in infinite fluid, Can. J. Chem Eng., 37, April, 85-91, 1959.
- 69. A. Merssmann, ed. Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York 1995.
- F. A. Zenz, Fluid catalist design data Part 5 Calculate fluidization rates, Petrol. Refiner, 36, 8, 147-155, 1957.
- 71. R. Weaver, L. Lapidus, J.C. Elgin, The mechanics of vertical moving liquid-liquid fluidized systems: I Interphase contacting of droplets passing through a second quiescent fluid, AIChEJ, 5, 533, 1959.
- 72. R. E. Treybal, Liquid extraction, Mc Graw-Hill, New York 1963.
- 73. K. Kozioł; Ogólne równanie i wykres dla ustalonej sedymentacji cząstek, Inż. Chem. 4, 2, 287-292, 1974.
- 74. K. Kozioł, J. Ulatowski, W. Ziółkowski, Uogólniony wykres i równanie ruchu cząstek kulistych w płynie, Inż. Chem., 8, 2, 351-357, 1978.
# 3. METODY PROJEKTOWANIA KRYSTALIZATORÓW FLUIDALNYCH Z IDEALNĄ KLASYFIKACJĄ

#### **3.1. WPROWADZENIE**

Krystalizatory fluidalne służą do produkcji dużych kryształów (0,1-1 cm) [1] na skalę przemysłową już od wielu lat [2]. Wielokrotnie do tej pory podejmowano próby opracowania algorytmu projektowania takiego aparatu na podstawie danych kinetycznych i hydrodynamicznych uzyskanych w skali laboratoryjnej [3-6], jednak – jak dotąd – bez rezultatu. Wybitny autorytet prof. Mullin [7] powiedział autorowi: Nie potrafię poprawnie zaprojektować takiego krystalizatora (tj. obliczyć gabaryty aparatu dla żądanej wielkości produkcji i rozmiarów kryształów na podstawie powyższych danych).

Przyczyna takiego stanu rzeczy leży w trudnościach w opisie matematycznym oraz w pomiarach bardzo skomplikowanego przebiegu procesu równoczesnej wymiany ciepła i masy w polidyspersyjnym złożu fluidalnym.

W celu lepszego zrozumienia procesu fluidyzacji kryształów w roztworze przedstawiono poniżej prosty model sedymentacji okresowej cząstek w naczyniu pomiarowym (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Schemat opadania okresowego cząstek Fig. 3.1. Scheme of batch particles sedimentation Przeprowadzając test sedymentacyjny (pomiar krzywej opadania), obserwuje się zwykle zmianę położenia powierzchni międzyfazowej czysta ciecz-zawiesina (granicy mętności) w czasie.

$$w_x = -\frac{dH}{dt}$$
(3.1)

Ruch tej powierzchni jest wolniejszy, niż by to wynikało z prostego bilansu sił opisanego w rozdziale 2 niniejszej pracy (który dotyczył opadania pojedynczej cząstki w nieskończonym ośrodku). Prędkość opadania względem cieczy musi być pomniejszona o prędkość cieczy względem ścian naczynia (rys 3.1).

$$\overline{w}_z = \overline{w} + \overline{w}_c \tag{3.2}$$

Należy tu jednocześnie uwzględnić bilans objętości, czyli równanie ciągłości, gdyż opadające cząstki wypierają ciecz ku górze naczynia.

$$w_c \varepsilon = w_z (1 - \varepsilon) \tag{3.3}$$

Po prostych przekształceniach otrzymuje się

$$w_z = w\varepsilon \tag{3.4a}$$

$$w_c = w(1 - \varepsilon) \tag{3.4b}$$

$$w_e = w_e \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \tag{3.4c}$$

Jeśli  $w_z$  jest równe  $\theta$  (patrz równanie 3.2), to oznacza, że  $w = w_c$ , czyli cząstki są nieruchome względem obserwatora - zawieszone w cieczy (jest to najdogodniejsza sytuacja dla wzrostu kryształów). Z równania (3.4a) wynika również, że gdy  $\varepsilon \rightarrow 1$ , to  $w_z \rightarrow w$ . Jeżeli  $w_z$  jest mniejsze od  $\theta$ , to cząstki opadają na dół naczynia, gdyby  $w_z$  było większe od  $\theta$ , to ziarna byłyby wymywane ze złoża.

W celu zastosowania analogicznego podejścia do fluidyzacji należy rozważyć podobieństwo obu operacji jednostkowych. Dla ułatwienia rozumowania przeanalizujmy zawiesinę monodyspersyjną o ustalonym rozmiarze ziaren i stałej ich ilości. Niech  $w_z$  to prędkość sedymentacji względem ścian (nieruchomego obserwatora, stałego przekroju poprzecznego naczynia) tej zawiesiny o porowatości  $\varepsilon$ , a  $w_0$  to prędkość pozorna cieczy (liczona na pusty przekrój naczynia) wymagana, aby utrzymać tę samą zawiesinę w złożu fluidalnym o porowatości  $\varepsilon$ . Opory opływu cząstek zawiesiny w obu przypadkach równe tej

samej efektywnej ciężkości złoża, a także prędkość cząstek względem cieczy w są funkcjami (relacjami jednoznacznymi) właściwości fizykochemicznych systemu (płynu i ciała stałego oraz stężenia cząstek w zawiesinie). Ponieważ system w obu przypadkach jest ten sam, więc opory opływu są takie same i prędkość względna ciała stałego i płynu musi być również taka sama. Ze wzoru (3.4a) mamy

$$w = \frac{w_{\star}}{\varepsilon}$$
 a dla fluidyzacji  $w = \frac{w_{\bullet}}{\varepsilon} \implies w_{\star} = w_{0}$  (3.5)

Czyli można utożsamiać  $w_z$  z prędkością  $w_0$  z poprzedniego rozdziału oraz prędkością pozorną cieczy podczas fluidyzacji, co tłumaczy zastosowanie w niniejszej pracy identycznego symbolu dla obu tych wielkości.

Tym niemniej czytając literaturę fachową, należy dokładnie sprawdzić, jak zdefiniowano prędkość sedymentacji czy fluidyzacji. W tym miejscu wypada podać zestawienie różnych sformułowań prędkości używanych do opisu złoża fluidalnego ciecz-ciało stałe (tabl. 3.1).

#### Tablica 3.1

Lp	Symbol	Opis
1.	Wao	końcowa prędkość opadania swobodnego
2.	W <sub>z</sub> , W <sub>0</sub>	prędkość sedymentacji
3.	w	prędkość cząstki względem cieczy
4.	Wc	prędkość cieczy
5.	WO	prędkość pozorna cieczy (na pusty przekrój)
6.	W <sub>Ocs</sub>	prędkość pozorna ciała stałęgo
7.	Wkl	prędkość klasyfikacji
8.	Wmf	minimalna prędkość fluidyzacji

Zestawienie różnych prędkości stosowanych do opisu złoża fluidalnego ciało stałe-ciecz

W dalszej części tego rozdziału przedstawiono, na podstawie dostępnej literatury, podstawowe analizy teoretyczne procesu krystalizacji fluidalnej, zakładające występowanie idealnej klasyfikacji w złożu, tzn. stanu, w którym w każdym przekroju poprzecznym aparatu znajdują się tylko ziarna o tym samym rozmiarze.

# 3.2. PIERWSZA ANALIZA TEORETYCZNA PRACY KRYSTALIZATORA FLUIDALNEGO [3]

Pierwszą chronologicznie analizę teoretyczną pracy krystalizatora fluidalnego ciągłego, w warunkach idealnej klasyfikacji, przeprowadzono w artykule [3]. W polskiej literaturze jest ona praktycznie zupełnie nieznana i stąd warta przytoczenia, pomimo częstego cytowania wyników doświadczalnych podanych w tejże pracy [3]. Punktem wyjścia są założenia: stałość kształtu rosnących kryształów, niezmienność prędkości zasilania szczepionką i odbioru produktu. Zaproponowano również mechanizm szczepienia złoża przez ścieranie większych kryształów. W wyprowadzeniu uwzględniono równania na szybkość wzrostu kryształów, prędkość sedymentacji i bilans masowy. Na tej podstawie otrzymano relację między przesyceniem, rozmiarem kryształów, prędkością cyrkulacji roztworu (wymuszanej pompą), wysokością (położeniem) kryształów w złożu i ich szybkością wzrostu.

Przyjęto, że masowa szybkość wzrostu kryształów jest wprost proporcjonalna do przesycenia.

$$\frac{dS}{dt} = -KaS, \text{ gdzie } a\left[\frac{m^2}{m^3}\right], S\left[\frac{kg}{m^3}\right]$$
(3.6)

Rozpatrując schemat przedstawiony na rys. 3.2, założono stałe natężenie przepływu roztworu V (azotanu amonu), wypływającego z rury barometrycznej z przesyceniem wlotowym  $S_2$  i przechodzącego równomiernie do góry przez stabilną zawiesinę kryształów. Ziarna szczepionki o liniowym rozmiarze  $l_1$  zostają podawane do złoża na poziomie  $x_1$  (h = H), gdzie panuje przesycenie  $S_1$ , a produkt krystaliczny o wielkości  $l_2$  wypada ze złoża na poziomie  $x_2$  (h = 0).

Bilansując część krystalizatora pomiędzy  $x_1$  i dowolnie wybranym przekrojem poziomym x, uzyskano zależność

$$VS - VS_1 = P\psi_V \rho_S(l^3 - l_1^3)$$
(3.7)

zakładając dalej, że kryształy mają kształt sześcienny ( $\psi_{V} = 1$ ) i zaniedbując wartości  $S_{I}$  i  $l_{I}^{3}$ dla przekroju  $x_{I}$  jako bardzo małe w stosunku do reszty otrzymano

$$S = \frac{P\rho_S l^3}{\dot{V}}$$
(3.8)

Ponieważ złoże jest klasyfikowane (fluidyzacja jednorodna), założono, że prędkość opadania kryształów w względem roztworu, na każdym poziomie x jest równa prędkości roztworu  $w_c$ . Na podstawie pomiarów [3] przyjęto, że można ją obliczyć ze wzoru  $w = k_1 + k_2 l^{1/2}$  (3.9)

przy czym zdaniem autorów stałe  $k_1$  i  $k_2$  zależą od strumienia roztworu. Dalej można wyliczyć ilość kryształów w jednostce objętości złoża

$$n = \frac{k_1 + k_2 l^{1/2} - w_0}{l^3 (k_1 + k_2 l^{1/2})}$$
(3.10)

Powierzchnia właściwa ścian kryształów jest wówczas równa

$$a = 6nl^{2} = \frac{6}{l} \left[ \frac{k_{1} + k_{2}l^{1/2} - w_{0}}{k_{1} + k_{2}l^{1/2}} \right]$$
(3.11)

Równanie (3.7) przekształcono do następującej postaci

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dx}\frac{dx}{dt} = -KaS$$

$$\frac{dS}{dx} = \frac{-KaS}{\frac{dx}{dt}} = \frac{-KaS}{w}$$

$$(3.12)$$

$$(3.13)$$

Z równania (3.7)

$$dS = \frac{3P\rho_S l^2 dl}{l} \tag{3.14}$$

Biorąc pod uwagę równania (3.8), (3.10), (3.11), (3.13) i (3.14) oraz upraszczając otrzymano

$$\frac{dl}{dx} = -2K \frac{k_1 + k_2 l^{1/2} - w_0}{(k_1 + k_2 l^{1/2})^2}$$
(3.15)

Stosując podstawienie  $Z = k_1 + k_2 l^{1/2} - w_0 = w - w_0$  scałkowano obustronnie równanie (3.15) otrzymując

$$x = C - \frac{1}{k_{\perp}^{2} K} \left[ (w_{0} - k_{\perp}) w_{0}^{2} \ln Z + (3w_{0} - 2k_{\perp}) w_{0} Z + (3w_{0} - k_{\perp}) \frac{Z^{2}}{2} + \frac{Z^{3}}{3} \right]$$
(3.16)

gdzie C jest stałą całkowania, którą można obliczyć podstawiając  $x = x_2 = 0$ ,  $w = w_2 = k_1 + k_2 l_2^{1/2}$  i  $l_2$  do równania (3.15). W pracy [3] Millera i Saemana, na podstawie danych literaturowych oraz doświadczeń własnych, wykonano odpowiednie obliczenia. W niniejszej pracy rozszerzono je dla różnych prędkości pozornych roztworu i dwóch różnych rozmiarów

produktu i pokazano na rys. 3.3. Korzystając z równania (3.8), przeliczono stosunek przesycenia roboczego w dowolnym przekroju poprzecznym aparatu do przesycenia na wylocie z rury centralnej. Wyniki obliczeń [3] przedstawiono na rys. 3.4. Zamieszczono na nim wykresy dla tych samych warunków jak dla rys. 3.3. Z pochylenia krzywych widać, że przy tej samej zdolności produkcyjnej szybsze rozładowanie przesycenia zachodzi dla ziaren mniejszych. Przesycenie robocze na wlocie do krystalizatora zależy od strumienia recyrkulacji i zdolności produkcyjnej  $S_2 = \tilde{G}/V$ . Dla danej temperatury pracy systemu wydajność zależy tylko od wprowadzonego strumienia ciepła, który można niezależnie kontrolować. Również prędkość recyrkulacji może być kontrolowana niezależnie. Dla danej wydajności rozmiar produktu  $l_2$  może być zmieniany niezależnie przez zmianę szybkości szczepienia *P*. Z równania (3.16) widać, że dla ustalonych wartości  $l_2$  i V, czyli  $w_0$  można otrzymać krzywe *l* w funkcji *x*, które są niezależne od wydajności aparatu (rys. 3.3). Stąd dla każdej krzywej z rys. 3.4  $l_2$  i  $w_0$  mają konkretne wartości, natomiast S<sub>2</sub> może przybierać takie wartości, na które zezwala wzór  $S_2 = \tilde{G}/V$ .



Rys. 3.2. Schemat krystalizatora fluidalnego typu *Oslo* [3] Fig. 3.2. Diagram of *Oslo* fluidised-bed crystallizer [3]







Rys. 3.3. Rozmiar kryształów w funkcji wysokości złoża i prędkości pozornej roztworu w złożu klasyfikowanym na podstawie równania (3.15) obliczony z danych [3]

Fig. 3.3. Crystal size vs height of the bed and superficial velocity calculated from equation (3.15) based on data [3]



b)





Fig. 3.4. Theoretical dependance of relative supersaturation vs height of the bed and superficial velocity of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution in the ideally classified bed of OSLO crystallizer [3]











Fig. 3.6. Superficial solution velocity vs crystal size and porosity of the bed calculated from [3] data

Bazując na założeniu, że prędkość opadania cząstek jest równa prędkości cieczy oraz na równaniu (3.9), można otrzymać

$$w = w_c = \frac{w_0}{1 - nl^3} = w_0 \frac{\rho_s}{\rho_s - \rho_s nl^3} = w_0 \frac{\rho_s}{\rho_s - \rho_z}$$
(3.17)

Stąd lokalne masowe stężenie kryształów w złożu wynosi

$$\rho_z = \rho_s \left( 1 - \frac{w_0}{w} \right) = \rho_s (1 - \varepsilon) \tag{3.18}$$

Na rys. 3.5 przedstawiono zależność lokalnego masowego stężenia zawiesiny od prędkości pozornej roztworu i rozmiaru kryształu w złożu klasyfikowanym na podstawie wzoru (3.18). W oryginalnym artykule [3] pokazano również na analogicznym rysunku dane pomiarowe, które wpisują się w przedstawione krzywe w ramach niewielkich błędów przypadkowych (do ok. 5%). Korzystając z równania (3.18), w niniejszej pracy wykonano rys. 3.6, na którym zamieszczono wykres prędkości pozornej roztworu w funkcji rozmiaru kryształów i porowatości w złożu klasyfikowanym. W tym miejscu wypada podkreślić, że również (jak rys. 3.3-3.5) potwierdza on hipotezę o istnieniu równowagi w całym złożu i możliwości występowania warstw o jednakowych rozmiarach ziaren w funkcji wysokości, poczynając od najwyższego przekroju, gdzie ziarna są najmniejsze i porowatość złoża największa, a kończąc na warstwie produktu o najmniejszej porowatości. Rysunek ten będzie miał dodatkowe znaczenie w dalszej części pracy.

Analiza charakterystyk procesu krystalizacji przedstawionych głównie na rys. 3.4 oraz doświadczeń pozwoliła autorom [3] na wyciągnięcie kilku ważnych wniosków, dotyczących produkcji azotanu amonu w krystalizatorze fluidalnym typu Osło, w warunkach idealnej klasyfikacji:

- wzrost kryształów w większej części przebiega na niewielkiej wysokości powyżej wylotu z rury centralnej (do ok. 1 m),
- wysokość tej strefy rośnie ze wzrostem prędkości cyrkulacji roztworu (do ok. 1.6 m w instalacji doświadczalnej; całkowita wysokość krystalizatora powyżej wylotu z rury centralnej wynosiła ok. 2,4 m). Powyższy wynik uzyskano dla prędkości cyrkulacji takiej, która powoduje unoszenie kryształów o rozmiarze 0,35 mm,
- większa głębokość złoża jest nieistotna, jeśli chodzi o wzrost kryształów,
- z punktu widzenia wydajności pożądana jest duża szybkość wzrostu kryształów, czyli duże przesycenie robocze; maksymalne przesycenie na wlocie do krystalizatora powinno

się zawierać w strefie metastabilnej, co pozwala na uniknięcie spontanicznej nukleacji wtórnej, bowiem zdolność produkcyjna  $G = VS_2$ ,

 wymogi wysokiej jakości kryształów (bez inkluzji roztworu) narzucają znacznie mniejsze wartości dozwolonego przesycenia roboczego (w 40 C przesycenie metastabilne NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> wynosi ok 11,96 g/dm<sup>3</sup>, dobre jakościowo kryształy uzyskiwano stosując przesycenie o wartości 0,359 g/dm<sup>3</sup>, czyli ok 33 razy mniejsze!).

Na tej podstawie w pracy [3] zamiast idealnej klasyfikacji, poprzez specjalne rozwiązania konstrukcyjne, zastosowano częściową cyrkulację złoża, co pozwoliło na zwiększenie wlotowego przesycenia roboczego (a tym samym wydajności) nawet pięciokrotnie przy równie dobrej jakości produktu.

Należy podkreślić, że w artykule [3] po raz pierwszy otrzymano profil stężenia roztworu wzdłuż wysokości aparatu w funkcji rozmiaru kryształów (rys. 3.4). Również po raz pierwszy wyprowadzono zależność między przesyceniem roboczym a cyrkulacją roztworu i zdolnością produkcyjną. Wzór (3.8) stosowany był później przez wielu badaczy (min. Saemana, Mullina, Nyvlta, Rojkowskiego, J.Synowca) czasem bez wytłumaczenia uproszczeń i zakresu stosowania.

#### 3.3. METODA PULLEYA [4, 5]

#### 3.3.1. Analiza złoża nieskończonego

Kolejną analizę pracy krystalizatora fluidalnego podano w pracy [4]. Ukazała się ona w trzech częściach w tym samym roczniku czasopisma *The Industrial Chemist*. Jest ona w części znana czytelnikowi polskiemu dzięki monografii [5].

Analiza ta miała być uniwersalna, czyli niezależna od krystalizującego układu (w odróżnieniu od koncepcji zawartej w pracy [3], która dotyczyła NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> w roztworze wodnym tej soli).

W pierwszej części pracy autor analizował wyniki opublikowane w artykule [3] w świetle publikacji Richardsona-Zaki [6]. Okazało się, że wzór (2.39)  $w_0 = w_{\infty}\varepsilon^n$  może być stosowany w warunkach krystalizacji przemysłowej z zastrzeżeniem, że  $n = \alpha R e^{\beta}$  będzie wyliczone dla odpowiednich warunków przepływu. Wpływ ścian aparatu na prędkość opadania kryształów z uwagi na jego gabaryty jest do pominięcia.

W drugiej części pracy Pułley rozważał przypadek złoża o nieskończonej głębokości.

## Założenia:

- stałość temperatury wzdłuż złoża,
- brak ścierania i aglomeracji,
- zasilający roztwór przesycony jest wolny od zawieszonych kryształów, które znajdują się w złożu fluidalnym,
- zjawisko nukleacji nie występuje,
- kształt kryształów podczas wzrostu jest stały i nie zależy od ich rozmiarów,
- stała kinetyczna szybkości wzrostu nie zmienia się,
- nie występuje kontrakcja objętości roztworu, zmiana gęstości i innych własności roztworu,
- w krystalizatorze zachodzi idealna klasyfikacja,
- hydrodynamikę złoża fluidalnego można opisać na podstawie równania Richardsona-Zaki
   [6],
- szybkość wzrostu kryształów jest wprost proporcjonalna do przesycenia (reakcja I rzędu);
   w pracy [5] próbowano uogólnić wyprowadzenie na szybkość dowolnego rzędu.

Biansując krystalizator przedstawiony na rys. 3.2 dla dowolnego przekroju poprzecznego (poziom h) w porównaniu do przekroju h=0 (produkt), Pulley otrzymał następującą formułę analogiczną do równania (3.7)

$$V(S_2 - S) = P \psi_V \rho_s (l_2^3 - l^3)$$
(3.19)

po zróżniczkowaniu wzór identyczny z (3.14)

$$VdS = 3P\psi_{\nu}\rho_{\nu}l^{2}dl \tag{3.20}$$

prędkość lokalna roztworu na tym poziomie wynosi

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\dot{V}}{A\varepsilon}$$
(3.21)

Korzystając z równań (3.6, 3.19 - 3.21) Pulley wyprowadził następujące równanie różniczkowe

$$-3P\psi_{\nu}\rho_{s}l^{2}dl = \frac{\psi_{A}KA}{\psi_{\nu}l}\varepsilon(1-\varepsilon)Sdh$$
(3.22)

Po rozdzieleniu zmiennych i podstawieniu (3.19) otrzymał następującą całkę wymagającą całkowania graficznego lub obliczeń numerycznych

$$\int_{0}^{t} dh = -3Z \int_{l_2}^{l} \frac{l^3 dl}{\varepsilon (1-\varepsilon) \left[ \frac{S_2 \dot{V}}{P \psi_V \rho_s} - \left(l_2^3 - l^3\right) \right]}$$

przy czym bezwymiarowa wielkość Z wynosi

$$Z = \frac{\psi_F \dot{V}}{\psi_A K A} \tag{3.24}$$

Profil przesycenia względnego można otrzymać podstawiając wzór (3.19) do całkowitego bilansu masowego krystalizatora

$$\sigma(h) = 1 - (1 - \sigma_1) \frac{1 - (l/l_2)^3}{1 - (l_1/l_2)^3}$$
(3.25)

Do uzmiennienia porowatości wykorzystano wzór Richardsona-Zaki (2.39). W celu uzyskania wartości liczbowych założono  $\varepsilon_2=0,5$  oraz  $n_2=3$ . Wtedy dla dowolnego *l* otrzymano

$$n = 3 \left(\frac{l_2}{l}\right)^{0.2}$$
(3.26)

oraz

$$\varepsilon = \left(0, 125 \frac{l_2}{l}\right)^{1/8} \tag{3.27}$$

Dla złoża o nieskończonej wysokości otrzymano, że  $l_1/l_2=0, 125$ .

Podstawiając wzory (3.25-3.27) do (3.23), można uprościć całkę z prawej strony

$$\int dh = -3Z \int_{l_1}^{l} \frac{dl}{\varepsilon(1-\varepsilon) \left[ \left(\frac{l_2}{l}\right)^3 \frac{\sigma_1 - (l_1/l_2)^3}{1-\sigma_1} + 1 \right]}$$
(3.28)

Przyjmując l będące ułąmkami  $l_2$ , można wyliczyć wartości tej całki. Wtedy wynik da się przedstawić jako wielokrotności  $3Zl_2$ 

$$h = 3Zl_2\Phi_h \tag{3.29}$$

przy czym funkcja  $\Phi_h$  jest bezwymiarową wysokością złoża. W oryginalnym artykule zastosowano całkowanie graficzne. W niniejszej pracy posłużono się metodą trapezów z oszacowaniem błędu. Wyniki przedstawiono na rys. 3.7 w postaci wykresów  $l/l_2$  od  $\Phi_h$  dla różnych względnych przesyceń końcowych. Uzyskane tu wartości liczbowe różnią się nieco od oryginalnych wyników [4] oraz przedstawionych w [5] na skutek niedokładności całkowania graficznego. Jednak przebieg otrzymanych funkcji jest analogiczny do oryginału.

(3.23)

W pracy [4] obliczono również skumulowaną masę kryształów w złożu, używając do tego celu wzoru (3.29)

$$\int_{0}^{m} dm = 3ZA\rho_{s} \int_{0}^{m} (1-\varepsilon)d\Phi_{h}$$
(3.30)

Z uwagi na to, że wszystkie zmienne są już znane przy okazji obliczeń (3.28), przedstawiono wynik w postaci

$$m = 3ZAl_2\rho_s\Phi_m \tag{3.31}$$

gdzie  $\Phi_m$  to bezwymiarowa skumulowana masa kryształów liczona od dna aparatu do wysokości *h*. Wyniki przedstawiono na rys. 3.8. Korzystając z otrzymanych przy tej okazji wartości liczbowych oraz wzorów (3.26, 3.27), pokazano profil porowatości i przesycenia względnego w złożu w zależności od bezwymiarowej wysokości (rys. 3.9, 3.10). Przeprowadzono również porównanie wpływu charakteru opadania na profil rozmiarów od bezwymiarowej wysokości złoża (rys. 3.11).

Na tej podstawie Pulley wyciągnął następujące wnioski:

- wysokość złoża musi zdążać do nieskończoności, gdy porowatość dąży do jedności,
- złoże można podzielić na dwie dobrze zdefiniowane strefy, niższa gęsta, gdzie porowatość jest stosunkowo niska i wyższa -rzadka o porowatości bliskiej jedności,
- większość masy kryształów zawartych w złożu znajduje się w obszarze gęstym,
- pomiędzy tymi strefami istnieje dość ostra granica aż do względnego przesycenia końcowego  $\sigma_I = S_I/S_2 = 0.05$ , a dla porowatości wynosi ona  $\varepsilon = 0.975$ ; poza tymi wartościami granica staje się rozmyta dla opadania laminarnego i przejściowego,
- niemal cały wzrost kryształów zachodzi w obszarze gęstym złoża,
- im mniejsza wartość względnego przesycenia końcowego, przy którym pracuje złoże, tym wyższa musi być jego wysokość,
- wartości przesycenia względnego dla  $\sigma_I = 0, 1$  i  $\sigma_I = 0, 01$  w funkcji wysokości złoża nie różnią się zasadniczo w złożu gęstym.



Rys. 3.7. Profil rozmiaru kryształów od bezwymiarowej wysokości złoża dla różnych końcowych przesyceń względnych wg [4]

Fig. 3.7. Crystal size profile vs dimensionless height of the bed for different outlet supersaturations [4]



Rys. 3.8. Zależność bezwymiarowej skumulowanej masy kryształów od bezwymiarowej wysokości złoża dla różnych końcowych przesyceń względnych wg [4]

Fig. 3.8. Function of dimensionless cumulative crystal mass vs dimensionless height for different outlet supersaturations [4]



Rys. 3.9. Wykres porowatości złoża od jego bezwymiarowej wysokości dla różnych końcowych przesyceń względnych wg [4]

Rys. 3.9. Porosity of the bed vs dimensionless height for different outlet supersaturations [4]



Rys. 3.10. Profil przesycenia względnego w krystalizatorze klasyfikującym w zależności od bezwymiarowej wysokości złoża i końcowych przesyceń względnych wg [4]

Fig. 3.10. Relative supersaturation vs dimensionless height for different outlet supersaturations [4]





Zdaniem autora niniejszej pracy wniosek Pulleya o istnieniu dwóch dobrze zdefiniowanych stref w złożu: gęstej i rzadkiej jest zbyt daleko idący. Jak wiadomo, podczas fluidyzacji jednorodnej złoża polidyspersyjnego występowanie granicy między takimi strefami, podobnej do granicy mętności w sedymentacji, jest mało prawdopodobne. Wydaje się również, że złoże gęste, a zwłaszcza wartości przesycenia względnego  $\sigma = 0,05$  i  $\varepsilon = 0,975$  należy potraktować jako umowne. Do podobnej opinii skłaniał się również Rojkowski w [5]. Pojęcie to może być jednak użyteczne w praktyce inżynierskiej, bo pozwala na przyjęcie założeń upraszczających podczas wstępnego projektowania procesu. Jak wiadomo z rozdziału 2 niniejszej pracy, równanie Richardsona-Zaki nie jest zbyt dokładne, stąd użycie go tutaj zmniejsza dokładność metody i ogranicza jej zastosowanie. Pozostałe wnioski wydają się uzasadnione.

#### 3.3.2. Krystalizacja w złożu gęstym [4]

Pulley przeprowadził podobną jak poprzednio analizę profili stężeń, rozmiarów czy masy dla złoża gęstego ( $\varepsilon \le 0.975$ ). Przy tych samych założeniach jak dla rys. 3.7, 3.10, tzn.  $\varepsilon_{min}=0.5$ , n=3 otrzymał następujący rozmiar szczepionki  $l_1(\varepsilon = 0.975) = 0.14l_2$ . W niniejszej pracy otrzymano  $l_1(\varepsilon = 0.975) = 0.139892583l_2$ . Różnica ta ma pewien wpływ na wyniki numerycznego całkowania wzoru (3.28) (z uwagi na 3 potęgę przy *l*) i na zmianę wartości innych powiązanych wielkości. Na rys. 3.12 przedstawiono profile stężenia i rozmiarów kryształów w funkcji bezwymiarowej wysokości złoża otrzymane przez całkowanie funkcji ze wzorów (3.25) i (3.28). Krzywe te różnią się nieznacznie w porównaniu do tych



Rys. 3.12. Profile przesycenia i rozmiarów kryształów w gęstym złożu fluidalnym w funkcji wysokości bezwymiarowej złoża wg [4]

Fig. 3.12. Supersaturation and crystal size in the dense bed vs dimensionless height [4]

otrzymanych dla złoża nieskończonego (rys. 3.7, 3.10) dzięki bardzo małym zmianom zachodzącym w części rzadkiej złoża. Jest to kolejnym dowodem potwierdzającym poprawność obliczeń numerycznych w niniejszej pracy.

Następnym interesującym problemem, który rozwiązał Pulley, jest wpływ rozmiaru produktu na głębokość złoża przy stałej prędkości pozornej płynu. Podstawiając równanie (3.6) do (3.20), otrzymał poniższą formułę, którą można porównać ze wzorem (3.25)

$$\ln \sigma(h) = -\frac{1}{Z} \int_{0}^{h} \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{l} dh = \ln \left[ 1 - (1-\sigma_{1}) \frac{1 - (l/l_{2})^{3}}{1 - (l_{1}/l_{2})^{3}} \right]$$
(3.32)

Wynika stąd, że funkcja podcałkowa jest miarą zmiany przesycenia względnego z wysokością złoża. Z uwagi na to, że ze wzrostem l od  $l_1 = l_{min}$  do  $l_2$  wartość tej funkcji najpierw rośnie, a potem maleje, co można wykazać w prosty sposób (równoczesny wpływ  $\varepsilon(1-\varepsilon)$ ), należy się spodziewać minimum wysokości złoża gęstego przy stałym  $\sigma_l$  (stałym przepływie roztworu) w funkcji rozmiaru produktu (l można zmieniejszać od wartości maksymalnej określonej zjawiskiem fontannowania do minimalnej określonej bilansem masowym). Zdaniem Pulleya złoże złożone tylko z kryształów o rozmiarach dla znalezionego maksimum funkcji podcałkowej wykazałoby maksymalnie możliwe rozładowanie przesycenia dla danej predkości przepływu i miałoby minimalną wysokość dla żądanego przesycenia końcowego. W przypadku złoża gęstego przyjęto jednak, że minimalny rozmiar ziaren wystapi dla  $\varepsilon$  = 0,975. Wtedy dzięki istnieniu maksimum funkcji podcałkowej należy się spodziewać dla określonej wartości  $\sigma_l$  przy stałej prędkości przepływu istnienia optymalnego rozmiaru kryształów produktu w złożu, dla którego wystapi minimum głębokości złoża. Dla przepływu z zakresu przejściowego, dla tych samych warunków co poprzednio, w obecnej pracy poszerzono zakres przesycenia względnego, wykonano obliczenia. Z uwagi na niezgodność z wynikami Pulleya powtórzono je z większą dokładnością. Wyniki odpowiednich obliczeń przedstawiono na rys. 3.13. Różnia się one zasadniczo od oryginalnych [4], gdyż minima na krzywych występują dla różnych wartości  $l_2/l_{max}$ , a u Pulleya leżały na jednej linii  $l_2/l_{max} \simeq 0.6$ . Przyczyna to prawdopodobnie kumulacja błędów numerycznych podczas całkowania graficznego, niejednoznaczność w opisje lub bład w wyprowadzeniu w pracy [4].

Wypada w tym miejscu stwierdzić, że Pulley popełnił błąd w tej optymalizacji, zakładając stałość przepływu (prędkości pozornej roztworu) i stałość warunku złoża gęstego  $\varepsilon = 0,975$ . Przy stałym przesyceniu względnym końcowym, różnych rozmiarach produktu i tym samym rozmiarze szczepionki musi się zmienić prędkość szczepienia, a wtedy otrzymany układ równań jest sprzeczny.







## 3.3.3. Zastosowanie teorii do krystalizatora typu krystal

W trzeciej i ostatniej części pracy [4] Puley podjął problem zastosowania otrzymanych poprzednio wyników teoretycznych, niestety tylko do krystalizatora idealnego typu Krystal. Powodem tego uproszczenia był brak odpowiednich danych doświadczalnych i złożoność opisu krystalizatora rzeczywistego. Dodatkowym ograniczeniem ogólności dalszych rozważań jest pominięcie analizy projektowej całego krystalizatora, a jedynie skupienie się na operacjach zachodzących w złożu [4]. Poniżej przedstawiono główne założenia analizy przypadku idealnego krystalizatora Krystal:

(1) Idealna fluidyzacja i klasyfikacja złoża.

(2) Pomijalne ścieranie i aglomeracja kryształów.

(3) Szybkość nukleacji może być ustawiona wg wymagań procesu.

(4) Strata drobnych kryształów w przelewie i zawiesinie produktu jest do pominięcia.

Pozostałe założenia użyte w trakcie poprzednich rozważań staną się oczywiste podczas tego zastosowania. Analizując ponownie sytstem przedstawiony na rys. 3.2, wydaje się, że musi on spełniać trzy główne wymagania:

 Liczbowa szybkość nukleacji musi być równa szybkości odbioru kryształów produktu i w przelewie.

(2) Szybkość wzrostu zarodków i drobnych kryształów w cyrkulującym roztworze musi zapewniać odpowiednią ilość kryształów na górze złoża (o minimalnym rozmiarze zatrzymywanym w złożu).

(3) W celu otrzymania odpowiedniego rozmiaru produktu w złożu o rozsądnych gabarytach praktycznie całe przesycenie robocze roztworu jest rozładowane (wyczerpane) podczas cyrkulacji.

W praktyce wymagania te nakładają się. Jednak łatwiej analizować je oddzielnie. Ponieważ przeprowadzana analiza dotyczy złoża fluidalnego, dwa pierwsze wymagania przedyskutowano skrótowo.

### 3.3.3.1. Szybkość nukleacji

Zaproponowano rozważenie wagi i efektów szybkości nukleacji na pracę krystalizatora. Z bilansu cząstek oczywiste jest, że ilość szczepionki zależy od ilości odbieranego produktu i drobnicy w przelewie. Ścieranie zmniejszyłoby liczbę potrzebnych zarodków, a aglomeracja odwrotnie zwiększyłaby ich ilość. Aby utrzymać stabilną pracę złoża, może być wymagane częściowe rozpuszczanie drobnicy lub dodawanie szczepionki. Założono, że wzrost zarodków w cyrkulującym roztworze jest odpowiedni. Równania ogólne charakteryzujące złoże są w zasadzie tymi, które dotyczą złoża gęstego. Dla konkretnego aparatu cel ogólny to praca w złożu o jak największej głębokości, zapewniającej największe wykorzystanie przesycenia roboczego dla danej cyrkulacji i rozmiaru produktu. Jeśli złoże będzie zasilane w nadmiarze najmniejszymi cząstkami, wtedy rozmiar produktu ulegnie zmniejszeniu, a złoże będzie dążyć do zwiększenia głębokość, chyba że możliwy będzie odbiór ziaren produktu większych niż żądane i może też wzrastać przesycenie wylotowe. Wynika z tego konieczność regulacji szybkości nukleacji i szybkości dostarczania drobnicy. Jeśli clem jest produkcja kryształów

o zadanej wielkości, to sztywna kontrola szybkości dostarczania drobnicy jest niezbędna i prawdopodobnie rzadko osiągalna. Należy zauważyć, że gdy głębokość złoża jest odpowiednia, wtedy mogą być osiągane bardzo małe przesycenia wylotowe. Można wykazać, że przy zmianie rozmiaru produktu od  $0, 6l_{max}$  do  $l_{max}$  ilość ziaren produktu może się zmienić nawet pięciokrotnie, co umożliwia regulację w praktyce.

## 3.3.3.2. Cyrkulująca drobnica

Jak już zauważono, niezbędnym wymaganiem dla krystalizatora Krystal jest odpowiednia szybkość wzrostu zarodków i drobnicy w cyrkulującym roztworze. Cześć tych cząstek bedzje tracona wraz ze strumieniem produktu i przelewem, stad ich ilość w praktyce wymagana w jednostce czasu będzie większa od strumienia najmniejszych kryształów utrzymywanych w złożu i opadających na dół na skutek wzrostu. Jeśli szybkość wzrostu jest duża, wtedy ilość cyrkulującej drobnicy będzie mała i odwrotnie. Nadmiar soli cyrkulującej jest generalnie niekorzystny, gdyż powoduje m.in. nadmiar drobnicy w przelewie i straty w produkcji, drobnice w produkcie oraz problemy z właściwa pracą złoża. Jeśli szykbość wzrostu cyrkulującej drobnicy jest całkowicie nieodpowiednia, aby zasilić złoże w najmniejsze kryształki, wtedy głębokość złoża będzie się stopniowo zmniejszać aż w końcu otrzymamy cyrkulację zawiesiny zamiast roztworu. Tak zdarzyło się najprawdopodobniej podczs pierwszych prób pilotowych opisanych w [3]. Próba regulacji ilości drobnicy, przez ciągłe rozpuszczanie jej nadmiaru, w takim stanie pracy nie ma szans powodzenia. Wzrost drobnicy następuje głównie pomiędzy wylotem z wymiennika ciepła a wlotem do złoża. Z odpowiednich założeń wynika, że powierzchnia zewnętrzna cyrkulującej drobnicy powinna być wprost proporcjonalna do szybkości szczepienia do góry złoża gęstego (P), do  $l_i^3$ i odwrotnie proporcjonalna do średniego przesycenia w układzie. Na tej podstawie można wydedukować, że jeżeli udział rzeczywisty drobnicy w cyrkulującym roztworze wyniesie ok. 0.125%, wtedy iloraz powierzchni drobnicy do powierzchni złoża na górze będzie rzędu 5%. W takim przypadku zawartość drobnicy praktycznie nie wpłynie na obliczenia wzrostu kryształów i fluidyzacji. Można również pokazać, że podczas normalnej pracy aparatu, gdy strefa opadania powyżej gęstego złoża ma odpowiednie rozmiary, zajdzie w niej znaczne rozładowanie przesycenia. Wydaje się, że właściwe założenie w tym przypadku to redukcja przesycenia wylotowego o połowę. Należy podkreślić, że wnioski te są wynikiem wstępnych obliczeń wykonanych w celu otrzymania wskazówek odnośnie do rzędu zmiennych i ich możliwego wpływu na obliczenia fluidyzacji złoża kryształów. Krystalizacja w aparacie Krystal nie jest prostą krystalizacją w złożu nieskończonym, w którym część sekcji rzadkiej

jest recyrkulowana i przesycana. W takim systemie zasilająca szczepionka ma prędkość opadania równą prędkości pozornej recyrkulującego roztworu, gdy w krystalizatorze Krystal szczepionka to zwykle zarodki powstające w aparacie.

#### 3.3.3.3. Złoże fluidalne kryształów

Zaleca się rozważanie aparatu Krystal jako krystalizatora pracującego w złożu gęstym. Wzrost kryształów zachodzący w strefie opadania powyżej strefy gęstej może być pominięty do większości celów, jednak wymagane jest doświadczenie praktyczne, aby określić, jak to wpływa na wartość przesycenia wylotowego z aparatu. Jeśli również ilość cyrkulującej soli nie jest wielka, wtedy można zastosować równania opisujące złoże gęste:

$$\int_{0}^{h} dh = -3Z \int_{l_{1}}^{l} \frac{dl}{\varepsilon(1-\varepsilon) \left[ \left(\frac{l_{2}}{l}\right)^{3} \frac{\sigma_{1} - (l_{1}/l_{2})^{3}}{1-\sigma_{1}} + 1 \right]}$$
(3.28)

$$\int_{0}^{m} dm = \rho_{s} A \int_{0}^{n} (1 - \varepsilon) dh$$
(3.33)

$$P = \frac{\dot{V}S_2(1 - \sigma_1)}{\psi_V \rho_s(l_2 - l_1)}$$
(3.34)

$$\sigma = 1 - (1 - \sigma_1) \frac{1 - (l/l_2)^3}{1 - (l_1/l_2)^3}$$
(3.25)

Niezbędne jest odniesienie się skrótowo do granic całkowania, choć zależy to głównie od doświadczenia projektanta. Obliczenie projektowanej średnicy złoża zależy od wymaganego rozmiaru produktu, który dla minimalnej objętości złoża w warunkach przepływu w zakresie przejściowym oblicza się ze wzoru

$$\frac{V}{A} = \varepsilon_{\min}^n k_l l_{\max}$$
(3.35)

Jeśli przyjmie się, że 20.5, wtedy

$$l_{\max} = \frac{\dot{V}}{0.5^n A k_l} \tag{3.36}$$

Najprawdopodobniej nie będzie możliwa praca złoża dla tak określonego rozmiaru maksymalnego, jednak z rozważań odnośnie do złoża gęstego wynika, że  $l_2$  nie powinno być

mniejsze niż  $0.6l_{max}$  (należy pamiętać, że w niniejszej pracy uzyskano inne wyniki! rys. 3.13). Pulley uważa, że  $l_2=0.8l_{max}$  to rozsądne założenie i wtedy

$$l_2 = 0.8l_{\max} = \frac{0.8V}{0.5^n Ak_l}$$
(3.37)

Ponieważ w tych warunkach prędkość pozorna roztworu jest określona jako  $k_l l_2$ , więc dla n=3

$$\frac{V}{0.8} = \frac{0.5^n k_l l_{\rm m}}{0.8} = 0.16 w_{zprodukt}$$
(3.38)

czyli szybkość pozorna roztworu powinna być w przybliżeniu równa 1/6 limitującej prędkości sedymentacji produktu. Jeśli  $\varepsilon_{min} \approx 0.55$  i n=2.5, wtedy prędkość ta w przybliżeniu wynosi 0,3. Strumień recyrkulacji jest znany z bilansu masowego produktu i szerokości strefy metastabilnej i można stąd wyliczyć żądany przekrój poprzeczny aparatu.

Problem określenia  $l_1$  jest trudny bez danych z praktyki. Doświadczenia ruchowe pokazują, że złoże krystaliczne w aparacie jest na ogół dobrze ograniczone, co wskazuje, że  $\sigma_1$  nie jest bardzo małe. Wartość  $l_1$  powinna być wybrana poniżej takich, dla których wartość  $d\varepsilon/dh$ zaczyna znowu małeć, czyli najprawdopodobniej dla  $0.95 < \varepsilon < 0.975$ .

W końcu należy wybrać, czy nadać wartość albo *P* albo  $\sigma_l$ . Oczywisty jest wybór ostatniej zmiennej. Zakładając, że dobrze rozgraniaczone złoże jest odpowiednio dobrane z powodu drobnicy zawartej w nałożonej strefie opadania i pozwala na rozładowanie praktycznie całego przesycenia, wtedy wartość  $\sigma_l > 0,05$  prawdopodobnie wystarczy. Jeśli  $\sigma_l < 0,05$  wysokość złoża rośnie gwałtownie ze wzrostem  $\sigma_l$  (rys. 3.13.). Utrzymanie strefy opadania powyżej złoża gęstego jest pożądane nie tylko z powodu potrzeby zatrzymania cząstek w złożu, ale także wyczerpania części przesycenia. Puley zgadza się z Millerem i Saemanem [3],  $\sigma_l = 0,05$ to prawdopodobnie rozsądny kompromis.

Po wyborze wartości powyższych zmiennych można przystąpić do rozwiązania równań (3.28, 3.33, 3.34, 3.25). Należy uwzględnić odpowiednie zależności na porowatość dla istniejących warunków przepływu. W wyniku otrzyma się funkcje bardzo podobne do tych przedyskutowanych już w przypadku złoża gęstego.

## 3.3.3.4. Podsumowanie

W pracy [4] Pulley przedstawił analizę teoretyczną złoża kryształów w ciągłym krystalizatorze typu Krystal. Głównym jej celem było opracowanie metody podejścia do tego problemu, a nie rozważanie rzeczywistej pracy aparatu, o ile nie wpływała ona na powyższą

analizę. Prawdopodobnie większość takich aparatów pracuje w złożu fluidalnym, przy czym należy się spodziewać, że nie będzie to idealna fluidyzacja, podczas gdy reszta pracuje w innego typu złożu, np. cyrkulującym.

Jak w takich przypadkach konieczne było przyjęcie wielu założeń upraszczających, Pulley uważa, że były one uzasadnione i ta analiza przyczyniła się do lepszego zrozumienia omawianego procesu. Należy się zgodzić, że analiza [4] stanowiła kolejny krok na drodze lepszego unaocznienia zjawisk zachodzących podczas procesu krystalizacji fluidalnej.

#### 3.4. ANALZA MATZA [8, 9]

W 1964 ukazała się praca Matza [8], dotycząca metod doświadczalnych i teoretycznych analizy krystalizacji z klasyfikacją na przykładzie krystalizacji aspiryny. Składała się ona z siedmiu zasadniczych części:

1. Przedstawienie teoretycze.

2. Złoże fluidalne kryształów (pomiary sedymentacji i fluidyzacji).

3. Ocena pomiarów porowatości złoża.

4. Nukleacja i wzrost kryształów.

5. Nukleacja i wzrost kryształów w złożu fluidalnym.

6. Porównanie wyników z rezultatami innych autorów.

7. Podsumowanie i wnioski.

W niniejszej pracy wykorzystano część pomiarów Matza do weryfikacji wzorów na prędkość opadania kryształów (rozdział 2.). Poniżej przedstawiono skrótowo nowe elementy wprowadzone w pracy [8], a dotyczące procesu krystalizacji fluidalnej.

Analizując ponownie schemat przedstawiony na rys. 3.2, oznaczmy przez  $G_0$  masowe natężenie przepływu świeżego roztworu zasilającego, a przez  $G_C$  masowe natężenie przepływu roztworu cyrkulującego, wtedy, przy założeniu idealnej klasyfikacji i całkowitego wyczerpania przesycenia, bilans masowy krystalizatora można zapisać jako

$$\ddot{G}_0 + \ddot{G}_C = \frac{\dot{G}}{S_2}, \quad \text{gdzie} \quad S\left[\frac{kg_A}{kg_r}\right]$$
(3.39)

a przekrój poprzeczny aparatu można wyliczyć z równania

$$A = \frac{\hat{G}_0 + \hat{G}_C}{\rho_r w_0} = \frac{\hat{G}}{S_2 \rho_r w_0}$$
(3.40)

Wynika z niego, że jest on proporcjonalny do zdolności produkcyjnej aparatu. Jeżeli H to wysokość krystalizatora,  $\rho_z$  - wg Matza gęstość złoża (masowa zawartość kryształów w złożu [kg kryształów/m<sup>3</sup>złoża]), M - masa kryształów w złożu,  $\tau$  - średni czas przebywania kryształów, wtedy

$$M = AH\rho_z = \frac{G\rho_z H}{S_2 \rho_r w_0} = G\tau$$
(3.41)

a po przekształceniach można obliczyć wysokość H

$$H = S_2 \frac{\rho_*}{\rho_*} w_0 \tau \tag{3.42}$$

Stąd wysokość aparatu nie zależy od zdolności produkcyjnej. Gdybyśmy znali wszystkie wielkości po prawej stronie równania (3.42), to jednoznacznie określona byłaby wartość wysokości. Niestety, zmienne te nie są zmiennymi niezależnymi (stopniami swobody), np. prędkość przepływu  $w_0$  i masowa zawartość kryształów w złożu  $\rho_z$  są wzajemnie powiązane. Gęstość roztworu dla stałej temperatury jest stała. Wartości  $S_2$  można dobrać na podstawie doświadczeń [3, 8]. Natomiast masowe stężenie kryształów w złożu zależy niewątpliwie od porowatości złoża (wg wzoru 3.18 uzyskanego przez Millera i Saemana [3])

$$\rho_z = \rho_s (1 - \varepsilon) = \rho_s \left( 1 - \frac{w_0}{w} \right) \tag{3.43}$$

Zdaniem Matza, z powyższego wzoru wynika, że równanie (3.18) nie jest wystarczająco ogólne, bo po wstawieniu za  $w_0 = 0$  powinniśmy uzyskać gęstość usypową złoża, a nie gęstość ciała stałego.

Dla najprostszego, a jednocześnie zdaniem [8, 9] najczęstszego przypadku wzrostu kryształów i rozładowania przesycenia wg równania reakcji l rzędu wzory (3.6, 3.12, 3.13), funkcja opisująca zmianę przesycenia wzdłuż wysokości złoża ma następującą postać

$$S = S_2 \exp\left(-\frac{Ka\varepsilon x}{w_0}\right) \tag{3.44}$$

Dużą zasługą analizy [8, 9] jest powiązanie między sobą, w sposób jawny takich parametrów, jak zdolność produkcyjna, prędkość pozorna roztworu, wysokość złoża, przekrój poprzeczny aparatu i porowatość. Podano również, po raz pierwszy, jawną funkcję stężenia roztworu w zależności od wysokości (równanie 3.44). Tym niemniej zastrzeżenia budzi wzór (3.42), w którym trzeba zastosować wartości średnie porowatości i gęstości złoża. Niestety, Matz nie podał wyraźnie, jakie wartości średnie przyjąć i jak je obliczyć.

#### 3.5. ANALIZA MATUSEWICZA [11]

Została ona przeprowadzona m.in. na podstawie wyników badań [3, 12-14], badań własnych i przedstawionych w artykule [15]. Korzystając z zależności analogicznej do równania (3.39), wyznaczono objętościowe natężenie przepływu roztworu cyrkulującego

$$V = \frac{G}{S}, \quad \text{gdzie} \quad S[kg/m^3] \tag{3.45}$$

Kolejnym krokiem jest wyznaczenie liczby Archimedesa Ar i na podstawie zamieszczonego w pracy [11] wykresu odczytanie liczby  $Re_{\infty}$  i obliczenie prędkości  $w_0$  (alternatywnie można skorzystać ze wzoru (2.65)) oraz wyznaczenie przekroju poprzecznego aparatu. Masę kryształów w złożu można obliczyć przekształcając następujący półempiryczny wzór [15], mający podbudowę teoretyczną, i zakładając średnią porowatość w złożu  $\varepsilon = 0,75$ .

$$\bar{l} = K \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{3+\rho}} \left(\frac{M}{\bar{G}}\right)^{\frac{\rho-1}{3+\rho}}$$
(3.46)

W powyższym równaniu stałe K i p należy wyznaczyć doświadczalnie dla rozpatrywanego układu ciało stałe-ciecz. Objętość dolnej części warstwy fluidalnej (strefy gęstej) obliczano ze wzoru

$$V = \frac{M}{\rho_s(1-\varepsilon)} \tag{3.47}$$

Wysokość tej części aparatu winna wynosić

$$h = \frac{2V}{A} \tag{3.48}$$

Całkowitą wysokość aparatu zaleca się przyjąć z równania

$$H = 2.5h + 1$$
 [m] (3.49)

Wydaje się, że powyższą metodę należy traktować bardzo ostrożnie, gdyż stosowane wzory wydają się być mocno przybliżone (porównaj rozdział 2 niniejszej pracy).

Godny podkreślenia jest fakt, że w pracy [15] po raz pierwszy (jak wynika z przeglądu dostępnej literatury) zastosowano do modelowania krystalizacji fluidalnej wzór potęgowy do opisu kinetyki wzrostu kryształów.

### 3.6. WYPROWADZENIE MULLINA I NYVLTA [16]

Publikacja ta powstała jakby niezależnie, bez odwołań literaturowych do podanych powyżej analiz (z wyjątkiem [4]). Choć autorzy nie cytują pracy Nyvlta [17], która powstała na bazie [3], miała ona na pewno wpływ na [16]. Stwierdzono, że w celu zaprojektowania krystalizatora ze złożem klasyfikującym należy rozważyć cztery zmienne projektowe: V objętościowe natężenie przepływu cyrkulującego roztworu, A - przekrój poprzeczny krystalizatora, H - wysokość złoża, t - całkowity czas przebywania. Obliczenie wartości tych wielkości wydaje się być dość łatwe. Są one jednak powiązane ze sobą, stąd przed przystąpieniem do obliczeń należy dokonać założeń upraszczających, które mogą być dopuszczalne jedynie na bazie wystarczająco pewnych (dokładnych) danych doświadczalnych bądź odpowiedniego doświadczenia (wyczucia) projektanta. Podstawowe relacje są następujące:

$$\dot{V} = \frac{\dot{G}}{S}$$
(3.50)  

$$A = \frac{\dot{V}}{w_0}$$
(3.51)  

$$H = \frac{V}{A}$$
(3.52)  

$$V = \frac{M}{\rho_z}$$
(3.53)  

$$T = \frac{M}{\dot{G}}$$
(3.54)

Wielkość T (całkowity czas przebywania, czas rozładowania przesycenia -overall residence time, draw-down time) dla stanu ustalonego odnosi się do fazy stałej i ciekłej, nie powinna być mylnie utożsamiana z czasem wzrostu kryształów czy też ze średnim czasem przebywania kryształów  $\tau$ .

Zmienne, które projektantowi trudno zmierzyć czy oszacować to S,  $w_0$ , V i M. Dwie ostatnie są powiązane ze sobą poprzez  $\rho_s$  i porowatość złoża  $\varepsilon$ .

$$\varepsilon = 1 - \frac{M}{\rho_s V} \tag{3.55}$$

Kolejnym krokiem przedstawionym w pracy [16] było omówienie empirycznych wskazówek dla projektanta dotyczących wielkości opisanych równaniami (3.50 - 3.55). Przedstawiono je tutaj w skrócie.

Dobór przesycenia roboczego S powinien być oparty na dokładnym pomiarze strefy metastabilnej w odpowiednio kontrolowanych warunkach (temperatura, szybkość chłodzenia, warunki mieszania, te same zanieczyszczenia co w układzie projektowanym i najważniejsza sprawa to obecność fazy krystalicznej w roztworze rzeczywistym).

Prędkość pozorna roztworu  $w_0$  nie jest łatwą wielkością do wyznaczenia. W artykule [16] zaproponowano pomiar prędkości fluidyzacji dla najmniejszych i największych kryształów w złożu i zastosowanie wartości pośredniej. Jednocześnie stwierdzono, że sukces takiego postępowania zależy głównie od możliwości dokładnego określenia gęstości i porowatości zawiesiny.

Objętość zawiesiny V powinna być wyznaczona na kilka sposobów, a otrzymane wartości krytycznie porównane. Jeden z nich to stwierdzenie, że wysokość zawiesiny zawiera się zwykle w przedziale (D, 2D). Intensywność separacji *SIF* zdefiniowana za Griffithsem [18], jako masa zastępczych jednomilimetrowych kryształów wyprodukowanych w 1 m<sup>3</sup> objętości krystalizatora, przyjmuje wartości od 100 do 500 kg/m<sup>3</sup> (patrz rozdział 1). W temperaturach ok 30°C wartości te są bliższe pierwszej z nich, wzrost temperatury prowadzi do wzrostu *SIF*. Dla kryształów większych (ale nie mniejszych) od *1 mm* obowiązuje relacja, która jest równaniem wielkościowym (nie zgadzają się jednostki).

$$SIF = \frac{l[mm]G}{V} = 100 \div 500 \ \frac{kg}{m^3 h}$$
(3.56)

Całkowity czas przebywania T (patrz rozdział 1) w wielu krystalizatorach fluidalnych wynosi ok. 2 godzin. Korzystając z równań (3.54, 3.55), po wybraniu odpowiednich wartości porowatości złoża, można obliczyć objętość zawiesiny.

Średni czas przebywania produktu krystalicznego  $\tau$  może być wyznaczony na kilka sposobów przedstawionych poniżej. Z rozważań teoretycznych dla krystalizatora (Mixed Suspension Classified Product Removal) MSCPR [19] wynika, że prawdziwy czas przebywania kryształów  $\tau$ , czyli wiek produktu w krystalizatorze klasyfikującym, jest cztery razy większy od całkowitego czasu przebywania *T*, czyli wynosi ok. osiem godzin.

Szybkość krystalizacji w krystalizatorze fluidalnym często odpowiada średniemu wytrącaniu 10% do 15% zawieszonych kryształów na godzinę. Odpowiada to czasowi przebywania kryształów od siedmiu do dziesięciu godzin.

Wielkość  $\tau$  można również oszacować z liniowej szybkości wzrostu kryształów  $G_L$ , którą mierzy się w celi pomiarowej lub oblicza z danych pomiarowych na podstawie

$$\tau = \frac{l_2 - l_1}{G_L} \tag{3.57}$$

Żeby skorzystać z tego wzoru, trzeba jednak obliczyć odpowiednią wartość  $G_L$ , a zatem wyznaczyć średnią wartość przesycenia w krystalizatorze (tylko w przypadku liniowej kinetyki wzrostu). Jeszcze inny sposób oszacowania  $\tau$  daje zastosowanie równania

$$\tau = \frac{l_2}{2G_{lp}} \left( \frac{l_2^2}{l_1^2} - 1 \right)$$
(3.58)

Otrzymano je przy założeniu całkowitego rozładowania przesycenia w krystalizatorze, a  $G_{Lp}$  to maksymalna liniowa szybkość wzrostu kryształów (na dnie krystalizatora, odbiór produktu, wlot roztworu cyrkulującego).

Masowe stężenie kryształów w zawiesinie  $\rho_z$  lub porowatość złoża  $\varepsilon$  można oszacować np. ze wskazówek Pulleya [4], który zauważył, że  $\varepsilon \in (0,5,0,975)$ . Dla większości przypadków praktycznych średnie wartości  $\varepsilon \subset \langle 0,8;0,9 \rangle$ . Spostrzeżenie to można potwierdzić przy użyciu interpolacji liniowej

$$\overline{\varepsilon} = \varepsilon_p + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_p}{l_2 - l_1} \overline{l}$$
(3.59)

Jeśli przyjąć, że  $l = 0.63l_2$ , to  $\overline{\varepsilon}(l_0 = 0.25l_2) \approx 0.8 + 0.9$ . Należy ponownie podkreślić, że większość powyższych metod projektowych zależy od doświadczenia projektanta i nie powinny być one bezkrytycznie stosowane.

W artykule [16] przedstawiono następujące założenia upraszczające, będące podstawą do przeprowadzenia analizy teoretycznej idealnego krystalizatora klasyfikującego:

- W krystalizatorze zachodzi kontrolowana nukleacja, w wyniku której w jednostce czasu powstaje stała ilość P ziaren o rozmiarze l<sub>1</sub>. Założenie to jest równoważne przypadkowi praktycznemu, w którym nadmiarowe zarodniki są usuwane ze złoża i rozpuszczane.
- Złoże krystaliczne jest idealnie klasyfikowane i może być podzielone na warstwy zawierające kryształy o tym samym rozmiarze.
- Kinetykę wzrostu kryształów opisuje równanie

$$\frac{dM}{dt} = k_g \overline{A} S^g \tag{3.60}$$

- Kształt kryształów może być reprezentowany przez bryłę o wymiarze l i współczynnikach kształtu ψ<sub>ν</sub>, ψ<sub>A</sub>.
- Krystalizator pracuje w stanie ustalonym.

Bilans masowy najniższej (p-tej) warstwy daje

$$V(S_{p} - S_{p-1}) = \psi_{v} P \rho_{s} \left( l_{p}^{3} - l_{p-1}^{3} \right)$$
(3.61)

lub przy czym  $S_p = S_2$  i  $l_p = l_2$ 

$$S_{p-1} = S_p - \frac{\psi_v P \rho_s}{V} \left( l_p^3 - l_{p-1}^3 \right)$$
(3.62)

Zdolność produkcyjna kryształów jest następująca

$$G = \psi_{\nu} \rho_s P l_2 \tag{3.63}$$

Równanie (3.63) może być przekształcone do postaci

$$S = S_2 - \frac{G}{V} \left( 1 - \frac{l^3}{l_2^3} \right)$$
(3.64)

Całkowita powierzchnia zewnętrzna kryształów i ich masa mogą być obliczone ze wzorów

$$A = \psi_A P l^2 \qquad M = \psi_V P \rho_s l^3 \tag{3.65}$$

$$dM = 3w_{\rm e} \rho P l^2 dl \tag{3.66}$$

Podstawienie powyższego do równania (3.60) i przekształcenie daje

$$G_L = \frac{dl}{dt} = \frac{k_g \psi_A S^g}{3\psi_V \rho_s}$$
(3.67)

Dalsze przekształcenie i wstawienie S z (3.64) do (3.67) daje

$$G_{s} = \frac{dl}{dt} = \frac{k_{g} \psi_{A} S_{2}^{"}}{3 \psi_{V} \rho_{s}} \left[ 1 - \frac{G}{\dot{V}S_{p}} \left( 1 - \frac{l^{3}}{l_{2}^{3}} \right) \right]^{g}$$
(3.68)

Zwykle roztwór opuszczający złoże fluidalne ma pewne niezerowe przesycenie

$$S_0 = S_2 - \frac{\dot{G}}{\dot{V}} \left( 1 - \frac{l_0^3}{l_p^3} \right)$$
(3.69)

W większości przypadków  $l_1^3 \ll l_2^3$ , stąd zgodnie z [16]

$$S_1 = S_2(1 - \gamma)$$
 (patrz uwaga do wzoru 3.79!!!) (3.70)

gdzie

$$\gamma = \frac{S_1}{S_2} = \frac{G}{VS_p}$$

Z równań (3.68, 3.71) wynika, że

$$G_{L} = G_{L2} \left[ 1 - \gamma \left( 1 - \frac{l^{3}}{l_{2}^{3}} \right) \right]^{\mu}$$
(3.72)

(3.71)

gdzie

$$G_{L2} = \frac{k_g \psi_A S_2^g}{3 \psi_V \rho_s} \tag{3.73}$$

Przy założeniu że szybkość wzrostu kryształów nie zależy od ich rozmiarów i stosując podstawienie

$$x = l_2 \sqrt[3]{\frac{1 - \gamma}{\gamma}}$$
(3.74)

rozwiązanie równania (3.72) dla przypadku, gdy g = 1 ma postać

$$\tau = \frac{l_{\star}^{3}}{6\gamma x^{2} G_{l_{\star}}} \ln \frac{\left(\frac{x+l_{2}}{x+l_{1}}\right)^{2}}{\frac{x^{2}-l_{2}x+l_{2}^{2}}{x^{2}-l_{1}x+l_{1}^{2}}} + \frac{l_{2}^{2}}{\gamma x^{2} G_{L_{2}}\sqrt{3}} \left( \arctan \frac{2l_{2}-x}{x\sqrt{3}} + \arctan \frac{x-2l_{1}}{x\sqrt{3}} \right)$$
(3.75)

natomiast dla g = 2 rozwiązanie to jest podane poniżej

$$\tau = \frac{l_2}{3G_{L2}(1-\gamma)} - \frac{l_1}{3G_{L2}(1-\gamma)\left(1-\gamma+\gamma\frac{l_1}{l_2^3}\right)} + \frac{2}{3(1-\gamma)}(\tau)_{g=1}$$
(3.76)

Równania te mogą być uproszczone dla pewnych specjalnych warunków. Przykładowo, dla [16]  $\gamma = 1$  (całkowite rozładowanie przesycenia) równanie (3.53) wygląda następująco

$$G_L = G_{Lp} \left(\frac{l}{l_2}\right)^{3*} \tag{3.77}$$

i stąd

$$\mathbf{r} = \frac{l_2}{(3g-1)G_{L^2}} \left[ \left( \frac{l_2}{l_1} \right)^{3g-1} - 1 \right]$$
(3.78)

Równanie (3.78) redukuje się do (3.58) w przypadku, gdy g = 1. Jeżeli  $l_1 = 0, 1l_2$ , to dla g = 1:  $\tau = 49l_2/G_{L2}$ dla g = 2:  $\tau = 2 \cdot 10^4 l_2/G_{L2}$ Gdy  $\gamma = 0,9$  (90% rozładowania przesycenia), z (3.74) dostajemy  $x = 0,48l_2$  i dla  $l_2 >> l_0$  oraz g = 1:  $\tau = 7, 1l_2/G_{L2}$ g = 2:  $\tau = 50, 7l_2/G_{L2}$ 

Niestety, równania (3.70) i (3.71) są sprzeczne, bo w ogólnym przypadku  $l - \gamma \neq \gamma$ . Równanie (3.72) po poprawieniu błędu powinno wyglądać następująco:

$$G_{L} = G_{L2} \left[ 1 - (1 - \gamma) \left( 1 - \frac{l^{3}}{l_{2}^{3}} \right) \right]^{t}$$
(3.79)

Wtedy rozwiązanie równania różniczkowego na  $\tau$  za pomocą (3.79) wygląda już dla najprostszego przypadku, tj. dla g = 1 jeszcze bardziej skomplikowanie niż (3.75) [20]. Nie jest to jedyny błąd w [16]. Gdy  $\gamma = 1$ , jest to przypadek, dla którego w ogóle nie ma wzrostu kryształów, bo  $S_0 = S_p$  a  $l_1 = l_2$ . Czyli nie jest to całkowite rozładowanie przesycenia, jak napisano w komentarzu do wzoru (3.78) w [1], a wręcz odwrotnie *całkowity* brak rozładowania przesycenia. Wtedy równanie (3.79) można uprościć do postaci

$$G_L = G_{L2} \tag{3.80}$$

Przypadek taki jest możliwy w praktyce tylko dla  $S_0 = S_p = 0$ , czyli dla zwykłej fluidyzacji ciecz-ciało stałe.

Inny przypadek również błędnie opisany to, gdy  $S_0 \rightarrow 0$ , wtedy  $\gamma \rightarrow 0$  i stąd

$$G_L = G_{Lp} \left( \frac{l^3 - l_1^3}{l_2^3 - l_1^3} \right)^x \tag{3.81}$$

Niestety, wzór ten nie ma praktycznego znaczenia, gdyż kryształy o rozmiarze  $l_0$  nigdy by nie urosły. W praktyce znaczy to, że zachodziłyby oscylacje przesycenia i rozmiaru produktu w czasie - czyli nie byłby to stan ustalony.

Wypada również zwrócić uwagę na pominięcie  $l_1$  w wyprowadzeniu wzorów (3.69-3.72), a następnie na niekonsekwentne wstawienie tego parametru do rozwiązania (3.75).

Kolejnym krokiem podjętym w pracy [16] było porównanie tak otrzymanych relacji z uzyskanymi z analizy krystalizatora (Mixed Suspension Mixed Product Removal) MSMPR i zastosowanie do obliczeń podstawowych wymiarów krystalizatorów fluidalnych do krystalizacji siarczanu potasu i pięciowodnego tiosiarczanu sodu. Na tej podstawie wyciągnięto wiele wniosków, które przedstawiono poniżej:

- dla K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tj. substancji o niezbyt dużej szybkości wzrostu, najbardziej korzystnym wariantem byłby krystalizator dający stosunkowo małe rozładowanie przesycenia (np. γ = 0,3, wtedy H/D ≈ 2),
- dla Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, czyli substancji o dużej szybkości wzrostu złoże fluidalne o H/D ≈ 2 pozwala na uzyskanie γ = 0,6 ÷ 0,75,
- dwa czynniki mają największy wpływ na wysokość złoża fluidalnego w krystalizatorze: stopień rozładowania przesycenia i różnica między l<sub>p</sub> i l<sub>0</sub>; im ich wartości są większe, tym większa wysokość złoża,
- wysokość złoża nie zależy od przesycenia roboczego i zdolności produkcyjnej,
- przekrój poprzeczny krystalizatora zależy liniowo od zdolności produkcyjnej, przesycenia roboczego i stopnia rozładowania przesycenia w aparacie,
- dla danego systemu (układu ciało stałe-rozpuszczalnik) wydaje się możliwe znalezienie relacji między stopniem rozładowania przesycenia, zdolnością produkcyjną oraz stosunkiem H/D (np. specyfikacja H/D = 2 pozwala na dobór rozsądnych wartości pozostałych wielkości).

Podsumowując, należy podkreślić, że [16] jest bardzo cenną publikacją w omawianej dziedzinie. Wypada też zauważyć pewne błędy popełnione przez autorów (oprócz przedstawionych wcześniej), jak np. niezgodność wymiarów w oryginalnych wzorach (3.50, 3.51) - natężenie cyrkulacji raz jest masowe, a raz objętościowe (przy tym samym symbolu), równanie (3.56) na *SIF* nie daje [kg/m<sup>3</sup>] - jest to wynikiem błędnego cytowania pracy [18]. W końcu zastosowanie interpolacji liniowej (3.59) do obliczeń średniej porowatości złoża budzi duże wątpliwości.

#### 3.7. ANALIZA I BADANIA SYNOWCA [21]

W 1971 roku Jerzy Synowiec opublikował monografię, gdzie po raz pierwszy w języku polskim przedstawił wyniki przeglądu literatury i badań własnych dotyczących wpływu niektórych czynników na średni rozmiar kryształów soli nieorganicznych wytwarzanych w procesie krystalizacji masowej. Przebadano m.in. wpływ czasu przebywania oraz przesycenia roztworu na średni wymiar kryształów w procesie ciągłej krystalizacji fluidalnej. Dla procesu prowadzonego w temperaturze ok 20°C w warunkach  $\varepsilon = 0,74 \pm 0,82$ ,  $\rho_z = 350 \pm 400 \text{ kg/m}^3$   $Re = 4 \pm 28$  stwierdzono: 1. Średni rozmiar kryształów soli nieorganicznych zależy w znacznym stopniu od ich specyficznych własności.

2. Średni rozmiar kryształów wzrasta ze wzrostem ich czasu przebywania wg zależności

$$l = k_{\tau} \tau^{0,83} / mm \tag{3.82}$$

ważnej w przedziale  $3 < \tau < 20$  godzin.

3. Średni rozmiar kryształów maleje ze wzrostem przesycenia roztworu na wlocie do złoża wg równania

$$\bar{l} = k_2 S_2^{-0.83} \tag{3.83}$$

dla przesyceń 0,3 < S2 < 3,0 g/l.

4. Dla pięciu przebadanych substancji: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, KCl, NaNO<sub>3</sub> wyznaczono wartości współczynników  $k_1 = 0, 72 \div 1, 04$  i  $k_2 = 0, 112 \div 0, 240$ .

5. Prowadzenie procesu krystalizacji w złożu fluidalnym pozwala na otrzymanie produktu o dużej jednorodności, stosunkowo szerokim zakresie średnich wielkości ziaren w granicach  $0,3 < \overline{l} < 2,5 mm$ .

6. W zależności od warunków procesu możliwa jest aglomeracja i intensywne ścieranie.

# 3.8. MODEL PROCESU KRYSTALIZACJI W ZŁOŻU FLUIDALNYM OPRACOWANY PRZEZ MARCINKOWSKIEGO I PACZYŃSKIEGO [22]

Korzystając z modelu Pulleya [4] i Bransoma [10] (który będzie omówiony szczegółowo w rozdziale 4) oraz podręcznika [23] rozważono po raz pierwszy przypadek cyrkulacji z roztworem zarodków krystalizacyjnych bliskich rozmiarowi zatrzymywanemu w złożu. Publikacja ta składa się z następujących części:

1. Wiadomości ogólne.

2. Równania ruchu kryształów w złożu fluidalnym.

3. Równania górnej warstwy złoża fluidalnego.

4. Algorytm obliczeń na maszynie cyfrowej.

5. Wyniki obliczeń i ich interpretacja na przykładzie krystalizacji ałunu glinowo-amonowego.

# 3.8.1. RÓWNANIA RUCHU KRYSZTAŁÓW W ZŁOŻU FLUIDALNYM

Z uwagi na praktyczną niedostępność publikacji [22] na naszym rynku zdecydowano się w niniejszej monografii powtórzyć oryginalne wyprowadzenia zawarte w tej pracy, opatrując je komentarzem i korygując dostrzeżone błędy drukarskie.

Analogicznie do wzorów (2.7÷2.12) uzyskano wzór na prędkość kryształów względem ścian aparatu, która jest równa różnicy prędkości cieczy i prędkości względnej ziaren w stosunku do cieczy

$$w_z = \frac{w_0}{\varepsilon} - \sqrt{\frac{8\psi_v (\rho_s - \rho_z)l^3}{\pi \lambda \rho_s d_s^2}}$$
(3.84)

we wzorze tym zastępcza gęstość zawiesiny  $\rho_z$  jest wyliczana następująco

$$\rho_{z} = (1 - \varepsilon)\rho_{s} + \varepsilon\rho \tag{3.85}$$

natomiast *l* to rozmiar charakterystyczny kryształu, a  $d_z$  to średnica zastępcza kryształu równa średnicy kuli o objętości ziarna. Lepkość zawiesiny proponuje się wyliczyć ze wzoru Steinoura (patrz 2.60, jak wynika z wielu badań, np. [24] oraz przedstawionych w rozdziale 2 niniejszej pracy jest ona za wysoka o ok. 30% dla zawiesin kryształów w roztworach wodnych)

$$\eta_{*} = \eta \cdot 10^{1,82(1-\epsilon)} \tag{3.86}$$

Z uwagi na to, że prędkość kryształów opadających  $w_z$  jest bardzo mała w porównaniu do prędkości względnej w, zaproponowano następujące przybliżenie

$$\frac{w_{\psi}}{\varepsilon} \approx \sqrt{\frac{8\psi_{F}(\rho_{s} - \rho_{z})l_{1}^{3}}{\pi\lambda\rho_{z}d_{z1}^{2}}}$$
(3.87)

Wzór ten wiąże porowatość (występującą jawnie i uwikłanie w  $\rho_z$  oraz  $\lambda$ ) z wielkością kryształów utrzymywanych w równowadze przy danej pozornej prędkości cieczy. Zgodnie z konwencją przyjętą w [22] oznaczono tu indeksem *l* wielkości związane z kryształami opadającymi, natomiast *2* dotyczy kryształów wznoszących się. Interpretacja formuły (3.87) pozwala na określenie warunków hydrodynamicznych w złożu fluidalnym, przy założeniu przepływu tłokowego cieczy. W przypadku równomiernej fluidyzacji następuje całkowita klasyfikacja kryształów.

Pomiędzy stosunkowo dużymi cząstkami  $l_1$  przeciskają się kryształy  $l_2$  płynące ku górze złoża. Taki model zjawiska można przyjąć, dopóki iloraz  $l_2/l_1$  jest znacznie mniejszy od
jedności, czyli dla dolnej i środkowej części złoża. Zjawiska zachodzące w górnej części złoża będą rozpatrzone oddzielnie.

Kryształy, które podczas ruchu ku górze nie osiągną rozmiarów dostatecznych do zatrzymania się w złożu, zostają usunięte wraz z odpływającym roztworem.

Do wyznaczenia parametrów złoża konieczne jest określenie zmian wielkości kryształów oraz stężenia roztworu wzdłuż wysokości aparatu. Elementarny przyrost masy *dm* kryształu o rozmiarze charakterystycznym *l* w czasie *dt* wynosi

$$dm = \psi_A l^2 G_m dt \tag{3.88}$$

gdzie  $G_m$  to masowa szybkość wzrostu kryształów. Ten sam przyrost można określić jako  $dm = \psi_{\nu} \rho_{\nu} |(l+dl)^3 - l^3| \equiv 3\psi_{\nu} \rho_{\nu} l^2 dl$ (3.89)

Wykorzystując zależności (3.88 i 3.89) oraz przekształcając poniższą pochodną

$$\frac{dl}{dh} = \frac{dl}{dt}\frac{dt}{dh}$$
(3.90)

uzyskuje się wzór na przyrost rozmiaru kryształów wznoszących się

$$\frac{dl_2}{dh} = \frac{\psi_A G_m}{3\psi_V \rho_s w_{z^2}} \tag{3.91}$$

Dla kryształów opadających  $l_1$  może być również otrzymany wzór analogiczny do powyższego, jednak ze względu na małe wartości  $w_{z1}$  i trudności w ich wyznaczeniu przeprowadzono w pracy [22] rozumowanie oparte na zależnościach związanych z ilością przepływających kryształów przez jednostkowy przekrój poprzeczny krysztalizatora. Jeśli pominiemy nukleację i będziemy wprowadzać do aparatu strumień cząstek *P* [#/m<sup>2</sup>s], które będą się poruszać z prędkością  $w_z$ , to ich stężenie liczbowe w tym przekroju wyniesie

$$N = \frac{P}{w_e}$$
(3.92)

Zakładając, że w danym przekroju znajdują się tylko cząstki opadające  $l_1$  i unoszone  $l_2$ , można wyliczyć porowatość

$$\varepsilon = 1 - \psi_V (N_1 l_1^3 + N_2 l_2^3) \tag{3.93}$$

W stanie ustalonym P jest taki sam dla obu typów cząstek, wtedy

$$\frac{1}{w_{z1}} = \frac{1}{l_1^5} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\psi_V P} - \frac{l_2^3}{w_{z2}} \right)$$
(3.94)

W końcu szukana zależność na przyrost rozmiaru kryształów opadających w różniczkowym elemencie wysokości wynosi

$$\frac{dl_s}{dh} = -\frac{\psi_A G_m}{3\psi_V l_1^3 P \rho_s} \left( \frac{1-\varepsilon}{\psi_V} - \frac{P l_s^3}{w_{s2}} \right)$$
(3.95)

Zależność stężenia roztworu od wysokości w złożu uzyskuje się z bilansu masowego dla jednostki czasu i różniczkowego odcinka wysokości złoża - ubytek substancji rozpuszczonej z fazy ciekłej jest równy przyrostowi fazy stałej

$$w_0 dS = G_m A dh \tag{3.96}$$

gdzie S [kg/m<sup>3</sup>], a powierzchnia zewnętrzna kryształów A w tej warstwie to

$$A = \psi_A (N_1 l_1^2 + N_2 l_2^2) \tag{3.97}$$

Podstawiając (3.97) i (3.94) do (3.96) otrzymujemy

$$\frac{dS}{dh} = -\frac{\psi_A G_m}{w_a} \left[ \frac{1-\varepsilon}{\psi_A l_1} + \frac{P l_2^2}{w_{e2}} \left( 1 - \frac{l_2}{l_1} \right) \right]$$
(3.98)

## 3.8.2. RÓWNANIA GÓRNEJ WARSTWY ZŁOŻA FLUIDALNEGO

W pobliżu miejsca zmiany kierunku ruchu kryształów unoszonych ich rozmiar jest prawie równy rozmiarowi kryształów opadających, a ich prędkości względem ścianek są bardzo małe. Stąd w pracy [22] zmieniono sposób obliczeń.

Jako kryterium wejścia kryształów unoszonych w strefę górną złoża przyjęto spadek ich prędkości do 1% prędkości cieczy. Warunek ten określa równanie (3.84), kryształy o takim rozmiarze oznaczono  $l_{2s}$ . Kryształy w najwyższym punkcie tej warstwy mają rozmiar  $l_s$ . Zakładając stałość przesycenia w warstwie, po scałkowaniu równania (3.91) otrzymano

$$l_s - l_{2s} = \frac{\psi_s G_s t_s}{3\psi_v \rho_s} \tag{3.99}$$

Wysokość warstwy górnej jest niewielka, małe są również zmiany wielkości kryształów, natomiast porowatość jest wysoka. W tych warunkach założono ruch jednostajnie opóźniony  $h_s = 0.5 w_{z2s} t_s$  (3.100)

Rozmiar kryształów opadających na dole warstwy  $l_{1s}$  obliczono z bilansu  $\psi_v P \rho_s(l_{1s}^3 - l_{2s}^3) = \psi_A N l_s^2 G_m h_s$ (3.101) Wartość N wyznacza się z porowatości warstwy, przyjmując jako średni rozmiar kryształu l<sub>s</sub>

$$N = \frac{1 - \varepsilon}{\psi_v l_s^3} \tag{3.102}$$

Z równania (3.101) przy wykorzystaniu równań (3.99), (3.100) i (3.102) można obliczyć  $l_{1s}$ znając  $l_{2s}$  i  $l_s$ . Wartość przesycenia roztworu na dole warstwy  $S_s$  obliczono z bilansu  $\psi_{\nu} \rho_s P(l_{1s}^3 - l_{2s}^3) = w_0(S_s - S_k)$  (3.103)

przy czym  $S_k$  to przesycenie roztworu opuszczającego złoże.

## **3.8.3. ALGORYTM OBLICZEŃ NA MASZYNIE CYFROWEJ**

W pracy oceniono szybkość obliczeń złoża w kierunku od dołu do góry i odwrotnie. Jako znacznie szybszy wybrano kierunek od góry. Jak wiadomo z badań [25-27], kierunek ten jest również stabilniejszy numerycznie. Przy obliczeniach w tym kierunku wychodzi się od jednakowych rozmiarów kryształów  $l_1$  i  $l_2$  i rozwiązuje równania opisujące złoże do momentu osiągnięcia pożądanego rozmiaru kryształu produktu lub zarodka, względnie dopuszczalnego przesycenia roztworu.

Dane wejściowe do programu to: rozmiar kryształów produktu  $l_p$ , porowatość na dole złoża  $\varepsilon_0$ , porowatość w górnej warstwie  $\varepsilon_s$ , przesycenie roztworu wchodzącego do złoża  $S_0$ , szczątkowe przesycenie roztworu opuszczającego złóże  $S_k$ , stężenie składników neutralnych  $C_n$ , temperatura złoża  $\Theta$ .

Po obliczeniu gęstości i lepkości roztworu oblicza się ze wzoru (3.87) prędkość przepływu cieczy  $w_0$  dla przyjętego rozmiaru produktu  $l_p$  i porowatości  $\varepsilon_0$ , jak i  $l_s$  i  $\varepsilon_s$ . Następnie z równań (3.99-3.103) oblicza się wartości  $l_{2s}$ ,  $t_s$ ,  $l_{1s}$ ,  $h_s$  i  $S_s$ . Kolejno przystępuje się do obliczeń głównej części złoża fluidalnego korzystając z równań od (3.84) do (3.98). Obliczenia kończy się po osiągnięciu rozmiaru produktu  $l_p$  lub przesycenia wlotowego  $S_0$ .

## 3.8.4. WYNIKI OBLICZEŃ I ICH INTERPRETACJA NA PRZYKŁADZIE KRYSTALIZACJI AŁUNU GLINOWO-AMONOWEGO

W omawianej pracy [22] nie podano niestety informacji dotyczących zastosowanych metod numerycznych i ich dokładności. Zatem w niniejszym omównieniu, przy próbie powtórzenia obliczeń, kierowano się intuicją i doświadczeniem. Stosowano schemat różnicowy z różnicami progresywnymi i podziałem na 64 klasy ziarnowe (po wstępnym przetestowaniu dokładności). Należy zauważyć, że niektóre włsności fizykochemiczne, jak np. gęstość roztworu nasyconego użyta w pracy nie jest zgodna z danymi z tablic ( $\rho = 1240 \div 1290$  w [22], a w [28]  $\rho = 1090 \text{ kg/m}^3$ ). Dlatego część wyników tu przedstawionych różni się co do wartości od oryginalnych, tym niemniej charakter ich przebiegu jest podobny. Informacja o szerokości strefy metastabilnej ułatwiłaby symulacje.

Ałun glinowo-amonowy Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O, dla którego przeprowadzono obliczenia, krystalizuje w postaci ośmiościanów foremnych. Jako rozmiar charakterystyczny przyjęto długość krawędzi *l*. Należy zauważyć, że ten rozmiar nie spełnia warunku dla cząstek izometrycznych  $\psi_A = 6\psi_F$ , co może prowadzić do błędów w bilansowaniu. Współczynniki kształtu (patrz tablica 2.1) są wtedy następujące:  $\psi_F = \frac{\sqrt{2}}{3}$ ,  $\psi_A = 2\sqrt{3}$ , a  $d_z \approx 0.965l$ , gęstość

kryształów  $\rho_s = 1640 \text{ kg/m}^3$ . Szybkość wzrostu kryształów obliczano z równania

$$G_m = \frac{dm}{Adt} = k_G(T)S^{1,5}$$
(3.104)

przy czym współczynnik  $k_G$  (313 K) = 4,41 10<sup>-6</sup>  $m^{2.5}/(kg^{0.5} \cdot s)$ . Należy zauważyć, że praca [29] podaje  $k_G$  (313 K) = 3,73 10<sup>-5</sup>  $m^{2.5}/(kg^{0.5} \cdot s)$  i wykładnik w równaniu (3.104) równy 1,66. Zastosowano następujące dane wejściowe do programu:

Zastosowano następujące dane wejsciowe do program

rozmiar kryształów produktu  $l_p = 0,0015 m$ ,

porowatość na dole złoża  $\varepsilon_0 = 0, 6$ ,

porowatość w górnej warstwie  $\varepsilon_s = 0,96$ ,

przesycenie roztworu wchodzącego do złoża  $S_0 = 12 \text{ kg/m}^3$ ,

szczątkowe przesycenie roztworu opuszczającego złóże  $S_k = 0.6 \text{ kg/m}^3$ ,

temperatura złoża  $\Theta = 40^{\circ}C$ .

Wyniki modelowania przedstawiono na rys. 3.14 ÷3.19. Zmiany porowatości ukazuje rys. 3.14. W górnej partii złoża porowatość osiągała wartość 0,96-0,98. Wpływ tej warstwy na całe złoże z uwagi na niską porowatość, małą grubość i małe przesycenie jest praktycznie do pominięcia.

Przesycenie roztworu (rys. 3.15) w zależności od wysokości bardzo szybko się zmniejsza. W związku z tym kryształy przebywają większość czasu w strefie, gdzie wzrost jest wolny. Dlatego krystalizatory fluidalne mają mniejszą wydajność objętościową w porównaniu do innych typów krystalizatorów.







Rys. 3.15. Przesycenie roztworu w złożu wg [22] Fig. 3.15. Solution supersaturation within the bed [22]

Przyrost rozmiarów zarodków krystalicznych podczas ruchu do góry złoża jest niewielki (rys. 3.16 linia  $l_2$ ). Jeżeli rozmiar zarodków jest mniejszy od wynikającego z tego wykresu,



Rys. 3.16. Rozmiary kryształów w złożu fluidalnym wg [22] Fig. 3.16. Crystal size within the bed [22]

to zostaną one wymyte ze złoża. Będą cyrkulować z roztworem tak długo, aż urosną na tyle, aby zostać zatrzymane  $(l_s)$ , o ile nie zostaną rozpuszczone, np. w wymienniku ciepła. W pracy



Rys. 3.17. Wpływ rozmiaru produktu i przesycenia końcowego na wysokość złoża wg [22] Fig. 3.17. Bed height vs outlet supersaturation and product size [22]

[22] autorzy przeprowadzili symulacje sprawdzające hipotezę, że wpływ cyrkulujących zarodków na pracę złoża jest do pominięcia. Jak należało się spodziewać, hipoteza ta została potwierdzona.

W [22] stwierdzono silny wpływ rozmiaru produktu i końcowego przesycenia na wysokość złoża w warunkach  $\varepsilon_0 = 0.5 S_0 = 10 \text{ kg/m}^3$ . W niniejszej pracy potwierdzono oba te zjawiska (rys. 3.17).



Rys. 3.18. Wpływ porowatości minimalnej i przesycenia końcowego na wysokość złoża wg [22] Fig. 3.18. Influence of minimal porosity and outlet supersaturation on the height of the bed [22]

W warunkach przemysłowych wielkość produktu jest zwykle narzucona przez odbiorcę, przestaje więc być zmienną procesową. Pokazują to krzywe na rys. 3.18, gdzie przedstawiono wpływ porowatości minimalnej na wysokość złoża w warunkach ustalonego

rozmiaru produktu  $l_p = 1,5 \text{ mm}$  oraz  $S_0 = 10 \text{ kg/m}^3$ . Również w tym przypadku podobnie jak w [22] potwierdzono znaczny wpływ  $\varepsilon_0$  i  $S_k$  na wysokość złoża.

W opracowaniu [22] przeprowadzono również próbę optymalizacji wysokości złoża przy stałej prędkości pozornej roztworu, zmieniając rozmiar produktu i porowatość na dole złoża. Ma się to realizować za pomocą zmiany szybkości odbierania produktu ze złoża. Jednak wtedy układ zaczyna pracować w stanie nieustalonym. Dlatego w niniejszej pracy nie udało się potwierdzić wniosków dotyczących tej części obliczeń.

Zdaniem autorów [22] wyniki obliczeń w pełni potwierdzają oczywisty wniosek, że krystalizatory fluidalne nadają się do produkcji dużych, jednorodnych kryształów. Aby racjonalnie wykorzystać powierzchnię produkcyjną, wysokość złoża powinna być rzędu kilku metrów. Takie wysokości osiąga się łatwo przy dużej prędkości opadania kryształów i niezbyt dużej szybkości krystalizacji.

Należy podkreślić, że praca [22] była pierwszą w literaturze światowej, w której badano wpływ cyrkulujących zarodków na pracę krystalizatora fluidalnego.

# 3.9. ALGORYTM KARPIŃSKIEGO [30]

Cele pracy [30] były następujące: opracowanie prostej i godnej zaufania metody do pomiaru kinetyki nukleacji wtórnej w złożu fluidalnym, ilościowe opisanie wpływu warunków hydrodynamicznych na kinetykę (zarodkowanie wtórne i wzrost kryształów) w złożu, wyjaśnienie mechanizmów wzrostu i nukleacji wtórnej oraz próba opracowania metody projektowej na podstawie rezultatów z powyższych rozważań.

Założenia:

- Stan ustalony pracy krystalizatora.
- Na górze złoża znajdują się kryształy o średnim wymiarze l<sub>0</sub>, a na dole l<sub>p</sub>.
- Zależność prędkości nukleacji wtórnej w krystalizatorze dla konkretnych wartości  $w_0^3/\varepsilon^2 = const$  może być opisana równaniem

 $G_N = k_N (G_L)^n$ 

(3.105)

- Zarodkowanie wtórne jest jedynym źródłem nowych kryształów w złożu.
- Współczynniki  $k_N$  i *n* dla krystalizatorów przemysłowych i laboratoryjnych są takie same.

Poniżej przedstawiono podstawowe równania projektowe (wzory 3.106 ÷ 3.119):

$$G_{L} = \frac{\psi_{A}}{3\psi_{V}\rho_{s}}\frac{dM}{dt}$$
(3.106)

prawdopodobnie wkradł się tu błą, bo powyższe równanie jest niespójne wymiarowo i powinno ono wyglądać następująco

$$G_{L} = \frac{1}{3\psi_{\nu}\rho_{s}l^{2}} \frac{dM}{dt}$$

$$\tau = 5 \div 15 \text{ h}$$

$$(3.107)$$

$$\tau \approx 4 \frac{M}{G}$$

$$(3.108)$$

$$G_{L} = \frac{l_{p} - l_{0}}{\tau}$$

$$(3.109)$$

$$\bar{l} = \sqrt[3]{0.25(l_{p}^{2} + l_{0}^{2})(l_{p} + l_{0})}$$

$$(3.110)$$

Do obliczenia zależności miedzy 
$$\epsilon$$
 we i  $l$  użyto wzoru Ponomarenki, obowiazującego dla

Do obliczenia zależności między  $\varepsilon$ ,  $w_0$  i *l* użyto wzoru Ponomarenki, obowiązującego dla idealnej klasyfikacji (patrz uwagi w rozdziale 2 niniejszej pracy)

$$\varepsilon = 2,23 \cdot 10^{-3} \frac{Re}{Fr} \frac{\rho}{\rho_s - \rho}$$
(3.111)

gdzie  $Re = \frac{w_0 \rho l}{\eta}$ , a  $Fr = \frac{w_0^2}{\bar{g}l}$ 

Objętość zawiesiny w krystalizatorze obliczano ze wzoru

$$V = \frac{M}{(1 - \varepsilon)\rho_s} \tag{3.112}$$

Średnia powierzchnia kryształów zawartych w złożu była opisana następująco

$$\overline{A} = 0.447 V \sqrt{\frac{(\rho_s - \rho)(1 - \overline{s})\overline{g}\overline{s}^3}{w_0 \eta}}$$
(3.113)

Rzeczywisty strumień zarodków wtórnych powstałych w krystalizatorze równy jest z definicji

$$\dot{N} = G_N \overline{A} \tag{3.114}$$

Natomiast z bilansu liczby kryształów w aparacie wynika

$$\dot{N}' = \dot{N}'' + \frac{\ddot{G}}{\psi_{\nu} \rho_{s} l_{\nu}^{\frac{3}{p}}}$$
(3.115)

gdzie  $\dot{N}$ " to strumień zarodników zawarty w zawiesinie produktu, a drugi składnik sumy w równaniu (3.115) to strumień ziaren produktu.

W praktyce mogą wystąpić następujące przypadki:

- 1.  $\dot{N} = \dot{N}$
- 2. N < N'
  - 3. N > N'

W pierwszym trywialnym przypadku, z uwagi na spełnienie bilansu, można przejść do dalszych obliczeń. Dla sytuacji jak w pkt. 2 należy zwiększyć strumień zarodników np. przez wzrost liniowej szybkości wzrostu kryształow lub prędkości pozornej roztworu. Gdy krystalizowana substancja ma bardzo małą szybkość nukleacji wtórnej, niezbędne może być dodatkowe szczepienie. W przypadku pkt. 3 konieczne jest usunięcie nadmiaru zarodków np. przez wydłużenie czasu przebywania. Wartość  $G_L \approx 10^{-8} m/s$  nie powinna być przekraczana jako dolna granica opłacalności, gdyż wtedy rosną znacznie gabaryty aparatu. Czasem konieczną drogą usunięcia nadmiaru zarodników może być ich kontrolowane rozpuszczanie.

Wysokość zawiesiny w stosunku do średnicy aparatu powinna być zawarta w następujących granicach [16]

$$\frac{H}{D} = 1 + 2$$
 (3.116)

Współczynnik intensywności separacji na podstawie [16, 31] powinien być zawarty w poniższym przedziale, przy czym zalecane są wartości w pobliżu jego dolnej granicy [31].

$$\frac{\ddot{G}l_{\rho}}{V} = 3 \cdot 10^{-5} \div 1.4 \cdot 10^{-4} \quad [kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$$
(3.117)

W celu obliczenia przesycenia roboczego należy skorzystać z następujących równań (3.72) i (3.73)

$$\hat{G}_{r}\left(S_{p}-S_{0}\right)=\hat{G}\left(l_{p}^{3}-l_{0}^{3}\right)$$
(3.118)

$$\dot{V} = Aw_0 = \frac{\dot{G}_s \left(1 + \overline{W}\right)}{\rho} \tag{3.119}$$

Zakładając, że krystalizator pracuje przy niewielkim przesyceniu ( $W \approx W^*$ ), otrzymamy

$$\Delta S = S_p - S_0 = \dot{G} \left( l_p^3 - l_0^3 \right) \frac{1 + W^*}{\rho}$$
(3.120)

Autor pracy [30] zaleca, aby nie przekraczać 25% przesycenia dopuszczalnego.

Przedstawiony algorytm przetestowano w pracy [30] w obliczeniach dwóch krystalizatorów fluidalnych do produkcji G = 500 kg/h CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O ( $l_p = 0.8 \text{ mm}$ ) i MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ( $l_p = 0.7 \text{ mm}$ ). W odróżnieniu od omówionych wcześniej metod przekrój poprzeczny krystalizatora jest zmienną decyzyjną zależną, której wartość przyjmuje się na podstawie wyznaczonej objętości zawiesiny z równania (3.115).

Algorytm ten został wdrożony do praktyki projektowej w pracy badawczej [32].

Należy w tym miejscu odnotować zauważone pomyłki: w równaniu (3.116) wartości współczynnika rozdziału powinny wynosić odpowieddnio  $2,778 \cdot 10^{-5}$  i  $1,389 \cdot 10^{-4}$  (wartości podane w [30] dają zmianę współczynnika *SIF* od 108 do 504 zamiast 100 do 500). Wątpliwości budzi zastosowanie tej formuły do obliczeń krystalizatorów dla ziaren produktu mniejszych od 1 mm - jest to sprzeczne z wynikami badań [18] oraz zaleceń [16], gdyż dla tak małych ziaren nie zaobserwowano korelacji pomiędzy *SIF* i *l*. Wykorzystanie wzoru (3.111) na prędkość opadania kryształów budzi również poważne wątpliwości co do dokładności (rozdział 2). Nie sprecyzowano również, co oznacza przesycenie dopuszczalne.

Mimo tych usterek należy docenić wagę monografii Karpińskiego [30], która jako jedna z pierwszych podjęła w tak szerokim zakresie problematykę zarodkowania wtórnego w krystalizatorze fluidalnym.

## 3.10. ANALIZA HIROTY I NAKAJIMY [33, 34]

W pracach [33, 34] przeprowadzono interesującą analizę projektowania krystalizatorów fluidalnych. Jako ciekawostkę należy podać, że po raz pierwszy przedstawiono propozycję krystalizatora fluidalnego o stałej porowatości złoża, wymuszonej konstrukcją ścian aparatu (ścięty stożek paraboidalny wklęsły). O ile wiadomo, propozycja ta nie została jeszcze zrealizowana w praktyce.

Autorzy przedstawili równanie różniczkowe szybkości rozładowania przesycenia, podobne do formuł (3.12) czy (3.60), ale dla dowolnego rzędu szybkości wzrostu g

$$\frac{dS}{dt} = k_g A S^g \tag{3.121}$$

Otrzymano rozwiązanie równania (3.120), w powiązaniu z bilansem masowym krystalizatora, w postaci graficznej, zależność  $\Delta S/\Delta S_{max}$  od położenia w złożu, stosując normalizację i założenie o zmienności porowatości złoża jak w [6]. Przedstawiono także metodę uproszczoną, polegającą na wykorzystaniu rozwiązania dla g = 1, i skorygowaniu tak otrzymanego wyniku dla dowolnego  $g \in <1$ , 3> za pomocą zamieszczonego w pracy [34] wykresu.

Po analizie wyników autorzy doszli do wniosku, że z uwagi na wzajemne powiązania pomiędzy parametrami projektowymi, takimi jak rozmiary szczepionki i produktu, czas przebywania kryształów, przesycenie robocze i stosunek średnicy aparatu do wysokości, aby w końcu wybrany wariant był dostatecznie pewny, należy dokonać wielu przeliczeń projektowych krystalizatora dla różnych wartości powyższych zmiennych,. Przy takim ujęciu metoda uproszczona [34] może być z powodzeniem wykorzystana. Opinię tę podziela także autor niniejszej pracy.

## 3.11. ANALIZA AUTORA - POJĘCIE TRAJEKTORII PROCESU [35]

Jeśli założymy idealną klasyfikację, tzn. taki stan, w którym w każdym przekroju poprzecznym aparatu znajdują się ziarna tylko tego samego rozmiaru, to podstawowym i prawie oczywistym stwierdzeniem będzie stałość prędkości przepływu roztworu liczonej na pusty przekrój, wzdłuż osi krystalizatora w przypadku aparatu o stałym przekroju (np. cylindrycznym). Zastanówmy się nad zależnością prędkości opadania ziaren znajdujących się w krystalizatorze, w funkcji porowatości złoża  $\varepsilon$ , pokazaną na (rys. 3.6.i 3.19). Jeśli obierzemy konkretną wartość prędkości przepływu płynu, która musi być równa prędkości opadania, by cząstki były zawieszone w złożu, to określimy stężenia cząstek w poszczególnych przekrojach aparatu. Przyjęcie  $\varepsilon_p$  określa jednoznacznie rozmiar produktu. Dla  $\varepsilon = 1$  otrzymujemy minimalny, teoretycznie możliwy, rozmiar kryształów zdolnych jeszcze utrzymać się w złożu fluidalnym (wtedy wysokość aparatu  $\rightarrow \infty$ ).

Punkty na wykresie od  $\varepsilon_p$  do  $\varepsilon_{max}$  tworzą linię prostą przedstawiającą trajektorię procesu, w aparacie fluidalnym pracującym z idealną klasyfikacją, która jednoznacznie określa dopuszczalne pary wartości liczbowych stężenia i rozmiaru kryształów, przy danej prędkości przepływu. Tak prostego faktu nikt poprzednio nie odnotował.

Zastosowanie trajektorii procesu do weryfikacji podejścia Pulleya [4] pozwoliło autorowi na odkrycie sprzeczności w rozwiązywanym układzie równań przy optymalizacji wysokości złoża. Jak widać z powyższego, pojęcie to może służyć łatwiejszej wizualizacji zależności pomiędzy parametrami procesu podczas modelowania krystalizacji fluidalnej z idealną klasyfikacją.



Rys. 3.19. Ilustracja pojęcia trajektorii procesu na wykresie  $w_0 = w_0(l, \varepsilon)$ Fig. 3.19. Ilustration of process trajectory on diagram of  $w_0 = w_0(l, \varepsilon)$ 

### 3.12. UPROSZCZONY MODEL IDEALNEJ KLASYFIKACJI WG AUTORA [35]

W odróżnieniu od poprzednio opisanych metod, z których wiele jest bardzo zawiłych, poniżej rozważono uproszczony model procesu, zakładający idealną klasyfikację i stałe przesycenie robocze roztworu cyrkulującego w aparacie. Wykorzystano tu również pojęcie trajektorii procesu.

Założenia:

- Przesycenie wzdłuż osi krystalizatora jest stałe (jest to duże uproszczenie, które ma rację bytu w idealnych krystalizatorach zbiornikowych z mieszaniem roztworu), a liniowa szybkość wzrostu kryształów nie zależy od ich rozmiarów.
- 2. Znany jest wzór na prędkość fluidyzacji  $w_0 = w_0(l, \varepsilon)$  (rozdział 2 niniejszej pracy).
- 3. Kształt kryształów niewiele odbiega od kulistego.
- 4. Dana jest masa kryształów w złożu M i natężenie cyrkulacji roztworu V(M = tG V = G/S).

5. Rozkład równomierny rozmiarów kryształów w złożu.

Proponowany algorytm obliczeń:

1. Wybór porowatości produktu (na poziomie odbioru ziaren)  $\varepsilon_p$ 

 $\varepsilon_b \leq \varepsilon_{a\min} \in (0,5;1)$ 

2. Wybór rozmiaru produktu lp

Obliczenie  $w_{x} = w_{\infty}(l_{p})$ 

 $w_0 = w_0(l_p, \varepsilon_p)$  zastosowanie trajektorii procesu

$$l_{min} < l(w_{\infty} = w)$$

3. Wybór V zgodnie z założeniem (4).

Obliczenie  $A = V / w_0$ 

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

4. Wybór Mzgodnie z założeniem (4)

Obliczenie profilu stężenia ciała stałego w złożu i wysokości aparatu H

 $\Delta l = (l_p - l_{min})/n$  - podział na klasy ziarnowe

$$l_i = l_{min} + i\Delta l$$

 $\bar{l}_i = (l_{i-1} + l_i)/2$ 

 $u_i = \frac{l_i^4 - l_{i-1}^4}{l_p^4 - l_{min}^4}$ (udział masowy i-tej klasy ziarnowej wg rozkładu równomiernego)

 $m_i = M u_i$ 

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(\overline{l_i}, w)$$

$$h_i = \frac{m_i}{(1 - \varepsilon_i)\rho_s A}$$

$$H = \sum_{i=1}^{n} h_i$$

## Obliczenia

Na podstawie powyższego algorytmu przeprowadzono obliczenia aparatu przemysłowego do produkcji 1000 kg/h K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w nasyconym wodnym roztworze tej soli w t=20°C dla  $l_{max}=0.001m$ ,  $\varepsilon_p=0.74$ ,  $G_r=0.2861$  kg/s, M=1250 kg, n=20. Założenia takie przyjęto na podstawie [16], aby porównać wyniki obliczeń z otrzymanymi przez Mullina i Nyvlta. Otrzymano  $\varepsilon = 0.85$ , D=2.61,  $l_{min}=0.00042$  m, H=0.57 m, natomiast w pracy [16] uzyskano  $\varepsilon = 0.85$  D=3.02 m,  $l_{min}=0.0003$  m, H=0.4 m.

Inne, przykładowe wyniki powyższych obliczeń przedstawiono w tablicy 3.2 i na rys. 3.20. Na osi odciętych zaznaczono względną, skumulowaną głębokość warstwy, natomiast na osi rzędnych odpowiadający względny rozmiar ziaren w odniesieniu do produktu, względną skumulowaną masę kryształów oraz porowatość zawiesiny.

Tablica 3.2

i	średni rozmiar frakcji li/m	porowatość złoża <sup>E</sup> i	prędkość lokalna w /ms <sup></sup>	wysokość strefy h, /m	wysokość skumulowana H /m	masa frakcji m <sub>i</sub> /kg
1	0,000430	0,98867	0,055601	0,0742	0,0742	11,998
2	0,000459	0,96723	0,060145	0,0312	0,1054	14,611
3	0,000489	0,94727	0,064640	0,0233	0,1288	17,579
4	0,000518	0,92867	0,069080	0,0205	0,1493	20,924
5	0,000547	0,91127	0,073466	0,0194	0,1688	24,669
6	0,000576	0,89499	0,077794	0,0192	0,1880	28,836
7	0,000605	0,87972	0,082064	0,0194	0,2075	33,448
8	0,000635	0,86538	0,086277	0,0200	0,2276	38,527
9	0,000664	0,85188	0,090432	0,0208	0,2484	44,096
10	0,000693	0,83917	0,094530	0,0218	0,2703	50,178
11	0,000722	0,82718	0,098571	0,0230	0,2933	56,794
12	0,000752	0,81584	0,102558	0,0243	0,3176	63,968
13	0,000781	0,80512	0,106490	0,0257	0,3434	71,722
14	0,000810	0,79495	0,110370	0,0273	0,3708	80,079
15	0,000839	0,78531	0,114198	0,0290	0,3998	89,061
16	0,000868	0,77614	0,117976	0,0308	0,4307	98,691
17	0,000898	0,76743	0,121705	0,0328	0,4635	108,991
18	0,000927	0,75912	0,125386	0,0348	0,4984	119,984
19	0,000956	0,75121	0,129020	0,0370	0,5355	131,692
20	0,000985	0,74365	0,132610	0,0393	0,5749	144,139

Wyniki obliczeń przemysłowego cylindrycznego krystalizatora fluidalnego



Rys. 3.20. Wyniki obliczeń rozkładów rozmiarów, mas i porowatości ziaren dla przemysłowego, cylindrycznego krystalizatora fluidalnego

Fig. 3.20. Distribution of size, mass and porosity for industrial cylindrical fluidised-bed crystallizer

Przeprowadzono także obliczenia dla krystalizatora laboratoryjnego D=0,19 m, M=1,5 kg,  $\varepsilon_p=0,5$ , n=20. Dla różnych  $l_{max}$  otrzymano różne wartości  $l_{min}$  i  $G_r$ . Część wyników przedstawiono w tablicy 3.3 i na rys. 3.21. Na osi odciętych zamieszczono wartości  $l_{max}$ , do lewej osi rzędnych odnoszą się wykresy opisane w legendzie.

Tablica 3.3

rozmiar produktu l <sub>max</sub> /m	rozmiar minimalny <i>l<sub>min</sub> /</i> m	rozmiar średni <i>l</i> /m	prędkość pozorna w <sub>0</sub> / ms <sup>-1</sup>	natężenie cyrkulacji roztworu G <sub>7</sub> .106 /kgs <sup>-1</sup>	porowatość średnia E	wysokość złoża H /m
0,0001	0,0000348	0,0000674	0,000898	25,45	0,6065	0,0505
0,0002	0,0000611	0,0001305	0,002635	74,71	0,5961	0,0492
0,0003	0,0000818	0,0001909	0,004529	128,41	0,5857	0,0480
0,0004	0,0000989	0,0002494	0,006365	180,45	0,5768	0,0470
0,0005	0,0001133	0,0003067	0,008086	229,26	0,5697	0,0462
0,0006	0,0001259	0,0003629	0,009687	274,65	0,5640	0,0456
0,0007	0,0001370	0,0004185	0,011176	316,87	0,5593	0,0451
0,0008	0,0001470	0,0004735	0,012566	356,26	0,5555	0,0447
0,0009	0,0001561	0,0005281	0,013867	393,16	0,5523	0,0444
0,0010	0,0001645	0,0005823	0,015091	427,86	0,5497	0,0442
0,0011	0,0001723	0,0006362	0,016247	460,63	0,5474	0,0439
0,0012	0,0001796	0,0006898	0,017342	491,69	0,5454	0,0438
0,0013	0,0001864	0,0007432	0,018384	521,22	0,5437	0,0436
0,0014	0,0001928	0,0007964	0,019377	549,39	0,5423	0,0435
0,0015	0,0001989	0,0008495	0,020328	576,34	0,5409	0,0433
0,0016	0,0002047	0,0009024	0,021239	602,18	0,5398	0,0432
0,0017	0,0002103	0,0009551	0,022115	627,01	0,5388	0,0431
0,0018	0,0002156	0,0010078	0,022959	650,92	0,5378	0,0430
0,0019	0,0002207	0,0010603	0,023772	674,00	0,5370	0,0430
0,0020	0,0002256	0,0011128	0,024559	696,29	0,5362	0,0429
0,0021	0,0002303	0,0011651	0,025320	717,88	0,5355	0,0428
0,0022	0,0002349	0,0012174	0,026058	738,80	0,5349	0,0428
0,0023	0,0002393	0,0012696	0,026775	759,11	0,5343	0,0427
0,0024	0,0002436	0,0013218	0,027471	778,85	0,5338	0,0427
0,0025	0,0002477	0,0013739	0,028148	798,05	0,5333	0,0426

Wyniki obliczeń laboratoryjnego krystalizatora fluidalnego

#### Wnioski

- Powyższy model może służyć do wstępnych obliczeń ważniejszych wymiarów krystalizatora. Mimo zastosowanych uproszczeń daje wyniki porównywalne z [16].
- Na skutek unoszenia ze złoża małych cząstek spektrum wielkości kryształów utrzymywanych w złożu nie jest szerokie (l<sub>max</sub> < 101<sub>max</sub>).



Rys. 3.21. Wyniki obliczeń laboratoryjnego krystalizatora fluidalnego Fig. 3.21. Calculations results of laboratory fluidised-bed crystallizer

- 3. Z uwagi na ekonomikę procesu zaleca się wybór l<sub>min</sub> większego, niż to wynika z obliczenia w<sub>∞</sub>, co pozwoli uniknąć h → ∞, np. na podstawie wartości h<sub>i</sub>. początkowo wysokość strefy h<sub>i</sub> maleje dla wysokich wartości ε (dla małych l<sub>i</sub>), później zaczyna rosnąć i od tego miejsca proponuje się rozpocząć dokładne obliczenia (tablica 3.1).
- Dla stałych ε<sub>p</sub> i ε<sub>max</sub> wartość ε jest funkcją l<sub>max</sub> i interpolacja liniowa wartości ε nie jest poprawna (ε≠ε(I)), jak błędnie założono w pracy [16].
- 5. Wartość  $\varepsilon$  silnie zależy od  $\varepsilon_p$ ,  $l_{max}$ ,  $l_{min}$  i dla tych parametrów stałych nie zależy od M i H.

#### 3.13. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Porównanie ilościowe przedstawionych w tym rozdziale metod projektowych bazujących na przyjęciu idealnej klasyfikacji wydaje się na razie niemożliwe z uwagi na brak odpowiednnich danych liczbowych. Należy uzyskać kompletny zestaw danych eksperymentalnych przynajmniej dla jednego krystalizującego układu ciało stałe-ciecz, umożliwiający wykonanie obliczeń różnymi metodami. Natomiast można przeprowadzić porównanie jakościowe.

Opisane metody oparte są na wielu uproszczeniach, z których to o idealnej klasyfikacji, mimo swoich odstępstw od rzeczywistego przebiegu procesu, pozwala na uporządkowanie sposobu obliczeń. W większości przypadków możliwe jest oszacowanie wstępne wymiarów krystalizatora, a nawet profilu przesycenia w funkcji wysokości aparatu. Pokazują one także, jakiego rodzaju dane są potrzebne, a symulacje dają wstępne wyobrażenie o przebiegu procesu.

Zasadniczą wadą powyższych metod jest to, że wszystkie przewidują monodyspersyjny rozkład ziarnowy produktu. Inne wady poszczególnych metod omówiono bezpośrednio po ich opisie.

Osobnym problemem wartym dyskusji jest sposób opisu prędkości fluidyzacji, który stanowi często integralną część powyższych metod. Posiadany bogaty zbiór danych dotyczacych sedymentacji kryształów umożliwił weryfikację wzorów do obliczeń tej wielkości (rozdział 2). Powstaje pytanie, czy można zdyskwalifikować daną metodę projektową, jeśli stosowane przez nią równanie do obliczenia prędkości fluidyzacji jest mało dokładne. Zwykle metoda taka została sprawdzona pozytywnie dla jednego konkretnego przypadku. Jednak w wypadku dużej niedokładności wzoru na prędkość sedymentacji kryształów można domniemywać, że w przypadku ogólnym znajdzie to odbicie w jakości przybliżenia, a otrzymane za jej pomocą wyniki należy traktować z dużą dozą ostrożności.

Uproszczony model własny autora, wolny od wielu wad dotychczasowych modeli tego typu, może służyć jako pierwsze oszacowanie w procesie projektowania.

Dodatkowym uzasadnieniem tak szczegółowej analizy metod projektowania krystalizatorów fluidalnych z idealną klasyfikacją jest m.in. ich sukces, pozwalający na uruchomienie produkcji masowej np.  $NH_4NO_3$ , NaCl czy  $NH_4(SO_4)_2$ , o rozmiarach produktu powyżej 2 mm, oraz obecne ich wykorzystywanie we wdrożeniach procesów odzyskiwania związków fosforowych.

# OZNACZENIA

A	- przekrój poprzeczny krystalizatora	m <sup>2</sup>
Ā	- całkowita powierzchnia kryształów zawartych w złożu	m <sup>2</sup>
а	- powierzchnia właściwa kryształów	$m^2/m^3$
D	- średnica krystalizatora	m
Ġ	- wielkość produkcji	kg/s
$G_L$	- liniowa szybkość wzrostu kryształów	m/s
G <sub>r</sub>	- natężenie cyrkulacji roztworu	kg/s
h, H	- wysokość	m
i	- numer	
$K, k_L$	- stałe szybkości wzrostu kryształów	
$k_{1}, k_{2}$	- stałe w równaniu (3.4)	
l	- rozmiar charakterystyczny kryształu	m
М	- masa kryształów w zawiesinie	kg
Ň	- ilość zarodników	#/s
n	<ul> <li>ilość kryształów w jednostce objętości złoża</li> </ul>	#/m <sup>3</sup>
	- ilośc klas ziarnowych, wykładnik kinetyczny dla nukleacji	
Р	- natężenie przepływu szczepionki i produktu	#/s
p	- stała Matusewicza	
S	- przesycenie robocze	
	kg/kg, kg/m <sup>3</sup>	
SIF	- współczynnik intensywności separacji	kg/m <sup>3</sup>
t	- czas przebywania	S
и	- udział masowy frakcji	
V	- objętość	m <sup>3</sup>
V	- objętościowe natężenie przepływu	m <sup>3</sup> /s
W	- stosunek masowy	kg/kg
wo	- prędkość pozorna	m/s
x	- poziom	m
γ	- rozładowanie przesycenia	
Δ	- różnica	
ρ	- gęstość	kg/m <sup>3</sup>

- $\sigma$  przesycenie względne
- τ średni czas przebywania
- $\psi$  współczynnik kształtu
- ε porowatość zawiesiny

## Indeksy górne

wartość średnia

#### Indeksy dolne

- 0 opadanie swobodne, szczepionka
  A powierzchnia
  B dół
  c cyrkulacja
- b usypane
- max maksimum
- min minimum
- i numer
- p produkt
- r roztwór
- s ciało stałe
- T góra
- V objętość
- z złoże

# **BIBLIOGRAFIA**

- 1. G. Hoffman, Informacja osobista, 1992.
- 2. I. Isaachsen, F. Jeremiassen, *Ein neues industrielles Kristallisierungsverfahren*. Zeitschrift für angewandte Chemie 38, 317 322, 1925.
- P. Miller, W.C. Saeman, Continuous vacuum crystallization of ammonium nitrate. Chem. Eng. Prog. 43, No 12, 667 - 690, 1947.

- 4. C.A. Pulley, *The Krystal crystallizer*. The Ind. Chem. 38, 63 66, 127 132, 175 178, 1962.
- 5. Z. Rojkowski, J. Synowiec, Krystalizacja i krystalizatory, WNT, Warszawa 1991.
- 6. J.F. Richardson, W.N. Zaki, Sedimentation and fluidisation: Part I, Trans. Instn Chem. Engrs, 32, 35 - 53, 1954.
- 7. J.W. Mullin, Informacja osobista, Światowy Kongres Inżynierii Chemicznej, Karlsruhe 1991.
- 8. G. Matz, Untersuchungsmethoden für die klassifizierende Krystallisation, Wärme, 70, 3, 99 107, 4, 137 152, 1964.
- 9. G. Matz, Krystallisation Grundlagen und Technik, Springer Verlag, Berlin 1969.
- S.H. Bransom, Continuous crystallizer design. Chem. Proc. Engng, 46, No 12, 647 653, Dec. 1965.
- Л. Н. Матусевич, Кристаллизация из растворов в химической промышленности, Химия, Москва 1968.
- 12. H. Svanoe, Krystal classifying crystallizer, Ind. Eng. Chem. 32, 5, 636 639, 1940.
- 13. W.C. Saeman, I.W. McCamy, E.C. Houston, *Production of ammonium nitrate by* continuous vacuum crystallization, Ind. Eng. Chem., 44, 8, 1912 1915, 1952.
- P. Miller, W.C. Saeman, Properties of monocrystaline ammonium nitrate fertilizer, Ind. Eng. Chem., 40, 1, 154 - 160, 1948.
- 15. В. А. Постников, Размер кристаллов в кристаллизаторах с псевдоожиженным слоем, Хим. Пром., 11, 53-56, 1963.
- J.W. Mullin, J. Nývlt, Design of classifying crystallizers. Trans. Instn Chem. Engrs, 48, T7 - T14, 1970.
- 17. J. Nývlt, Klasifikačni krystalizátor, Chem. prům. 13/38, 10, 521-524, 1963.
- 18. H. Griffiths, Crystallization. Trans. Instn Chem. Engrs, 25, 14 18, 1947.
- 19. W. C. Saeman, Crystal-size distribution in mixed suspensions. AIChEJ, 2, 1, 107 112, 1956.
- J. Wójcik, "Czas przebywania kryształów w krystalizatorze fluidalnym" Inż. Ap. Chem., 43(35), Nr 3, 146-147, 2004.
- 21. J. Synowiec, Wpływ niektórych czynników na średni wymiar krysztalów soli nieorganicznych wytwarzanych w procesie krystalizacji masowej, Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej Nr 2, Monografie Nr 1, Wrocław 1971.

- 22. R. Marcinkowski, J. Paczyński, Model matematyczny procesu krystalizacji w złożu fluidalnym, Nowa Technika, Zeszyt 102, 187-202, Krystalizacjia i fluidyzacja, WNT, Warszawa 1973.
- 23. J. Ciborowski, Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa, WNT, Warszawa 1973.
- K. Machej, Ocena metod określania prędkości sedymentacji skrępowanej, Inż. Chem., IV, 4, 641-652, 1974.
- 25. M. Wójcik, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, 1976.
- 26. M. Wójcik, R. Marcinkowski, Dyspersja wzdłużna ziarn w złożu fluidyzowanym cieczą, Inż. Chem. Proc., 1, 1, 155 - 168, 1980.
- 27. M. Wójcik, R. Marcinkowski, Metoda obliczania rozkładu ziarn przy fluidyzacji materiałów niejednorodnych w cieczach, Inż. Chem. Proc. 1, 4, 859 870, 1980.
- 28. J. W. Mullin, Crystallization, 4th Ed. Butterworth Heinemann, Oxford 2001.
- 29. J. Nyvlt, O. Sohnel, M. Matuchova, M. Broul, *The kinetics of industrial crystallization*, Elsevier, Oxford 1985.
- P. Karpiński, Mass crystallization in fluidized-bed, Pr. Nauk. Inst. Inż. Chem. Pol. Wr., Monogr. 22, 1980.
- J. Nyvlt, Basical dimensions of classifying crystallizers, Coll. Cz. Chem. Comm. 36, 3702 -3714, 1971.
- K. Machej, J. Wójcik, Unifikacja metod obliczania projektowego krystalizatorów konstrukcji krajowej. Etap I Krystalizatory z chłodzeniem przeponowym, NB-178/RCh-5/83.
- S. Hirota, K. Fukui, J. Imada, M. Nakajima, On the design of classifying crystallizers, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 6, 3, 315 - 318, 1980.
- M. Nakajima, S. Hirota, The design of classifying crystallizer- a simplified calculation method in the case of g-th growth order, Industrial Crystallization 81, ed. S. J. Jančić, E. J. de Jong, North Holland Pub. Comp., 1982.
- 35. J. Wójcik, Uproszczona metoda projektowania krystalizatora fluidalnego z idealną klasyfikacją, Inż. Ap. Chem., 5, 14 16, 1994.

# 4. BILANS POPULACJI W KRYSTALIZATORZE FLUIDALNYM Z IDEALNĄ KLASYFIKACJĄ

## **4.1. WPROWADZENIE**

W celu uzyskania modelu matematycznego, dla krystalizatorów fluidalnych, w ramach praw zachowania masy i energii należy uwzględnić zasadę zachowania liczby kryształów, której wyrazem jest bilans populacji [1-3].

W przypadku idealnej klasyfikacji łatwiej jest prowadzić obliczenia odnosząc je do rozmiaru kryształów zamiast do wysokości aparatu. Bransom [4] pierwszy przeprowadził taką uproszczoną analizę bilansu populacji w krystalizatorze fluidalnym. Wyprowadzenie to może być alternatywą w odniesieniu do modelu Pulleya [5, 1], w którym autor rozważał zmiany zachodzące w aparacie wraz ze zmianami wysokości. W pracy [6] przeprowadzono badania modelowe omawianego krystalizatora, zakładając, że odpowiada on kaskadzie mieszalników ustawionych jeden nad drugim oraz dobierając ich ilość przez porównanie modelowego składu ziarnowego z doświadczalnym, z wykorzystaniem kryterium najmniejszych kwadratów. Wydaje się, że rachunek wyrównawczy nie wyjaśni istoty zjawisk zachodzących w krystalizatorze fluidalnym, może mieć jednak znaczenie praktyczne, np. przy przenoszeniu skali. W artykule [7] podjęto próbę uściślenia modelu Bransoma, równoznaczną z poprawieniem jego dokładności. Rozważono również możliwość pracy aparatu bez szczepienia, uwzględniając ścieranie kryształów w bilansie populacji.

#### 4.2. MODEL BRANSOMA [4]

Krystalizator modelowy o jednostkowym przekroju poprzecznym zawiera złoże kryształów o całkowitej masie  $M_i$ , a którego objętość i zarazem wysokość wynosi  $V_i$ . Roztwór macierzysty płynie ku górze aparatu z objętościowym natężeniem przepływu  $V_0$ , równomiernym w całym przekroju poprzecznym (przepływ tłokowy cieczy - rys. 4.1). Stężenie substancji rozpuszczonej na wlocie może być wyznaczone przesyceniem  $S_i$ , a na wylocie  $S_o$ . Najmniejsze kryształy zatrzymane w złożu mają rozmiar charakterystyczny  $l_o$ 

i dołączają one do złoża ze stałym liczbowym natężeniem *P*. Kryształy produktu o rozmiarach  $l_i$ , w stanie ustalonym opuszczają złoże z tym samym natężeniem *P*. Przedział rozmiarów kryształów w złożu fluidalnym zależy od charakterystyki fluidyzacji. Największe kryształy o rozmiarze  $l_i$  znajdują się na dole złoża w stanie początkowym fluidyzacji, dla którego porowatość jest rzędu 0,4÷0,5. Dla wygody Bransom [4] przyjął  $\varepsilon(l_i) = 0,5$ .

Zastanówmy się nad schematem przedstawionym na rys. 4.1. Niech element różniczkowy w krystalizatorze (pomiędzy liniami przerywanymi) zawiera kryształy o rozmiarach od l do l+dl, a ich liczba w jednostce objętości, czyli stężenie liczbowe, niech będzie równa n(l)dl. Wtedy powierzchnia właściwa kryształów, na której następuje wzrost na skutek wymiany masy, wynosi  $\psi_A l^* n(l) dl$ , a masa kryształów w jednostce objętości  $\psi_V \rho_s l^3 n(l) dl$ . Prędkość, z jaką roztwór traci przesycenie przechodząc przez omawianą warstwę kryształów, jest równa prędkości osadzania się substancji rozpuszczonej na ich powierzchni:

(4.1)

 $V_0 \frac{dS(l)}{dl} dl = \frac{1}{2} \psi_A \rho_s l^2 n(l) dl G_L(l) dV$ 



Rys. 4.1. Schemat krystalizatora fluidalnego [4] Fig. 4.1. Fluidised-bed crystallizer diagram [4]

Jeśli zauważymy, że stężenie liczbowe cząstek w przekroju dane jest przez iloczyn Pdt, tj. prędkości, z jaką kryształy przemieszczają się przez aparat (np. od przekroju l do następnego l+dl, a równej szybkości szczepienia) przez czas przebywania, wtedy iloczyn  $n(l)G_L(l)$  równy jest P.

$$n(l)dl = Pdt = P\frac{dl}{dl} = P\frac{dl}{G_{L}(l)}$$

$$(4.2)$$

(niestety powyższy wzór jest błędny – nie zgadzają się jednostki – patrz ROZDZIAŁ 4.4; byłby poprawny, gdyby wyrażenie n(l)dl miało wymiar [#], a P [#/s]). W stanie ustalonym kryształy przechodzą przez wszystkie przekroje (rozmiary) z tą samą, stałą prędkością P, której wartość można obliczyć z bilansu masowego dla całego aparatu

$$P\psi_{v}\rho_{s}(l_{i}^{3}-l_{o}^{3})=V_{0}(S_{i}-S_{o})$$
(4.3)

Po podstawieniu do (4.1) i scałkowaniu otrzymamy:

$$S_{i} - S(l) = \frac{\psi_{A}(S_{i} - S_{a})(l_{i}^{3} - l_{a}^{3})}{6\psi_{V}(l_{i}^{3} - l_{a}^{3})}$$
(4.4)

Warto zauważyć, że  $\psi_A/6/\psi_V=1$ , co potwierdzają również badania [2, 9 - 11]. Nawiasem mówiąc, w oryginalnej pracy [4] znajdujemy  $\psi_A/3/\psi_V=1$ , co jest wynikiem konwencji, że wzrost kryształu zachodzi tylko z jednej strony wymiaru charakterystycznego (wtedy w równaniu (4.1) nie ma współczynnika 1/2 - dla kryształów sześciennych trzeba by jako rozmiar cząstki przyjąć połowę boku).

Przy zastosowaniu uproszczenia  $l_o^3 \ll l_i^3$  z równania (4.4) otrzymuje się

$$S(l) = (S_i - S_o)(l/l_i)^3 + S_o$$
(4.5)

W celu wyrażenia gęstości populacji w postaci jawnej należy uwzględnić kinetykę wzrostu kryształów. Bransom proponuje następujący wzór:

$$G_L = \frac{dl}{dt} \equiv k_g l^b S(l)^{g=1}$$
(4.6)

$$n_{i} = \frac{V_{u}(S_{i} - S_{v})}{\psi_{v} \rho_{s} l_{i}^{3} k_{g} S_{i}} \qquad \frac{n(l)}{n_{i}} = \frac{S_{i}}{S(l)} \quad \text{dla } b = 0$$
(4.7)

$$n_{i} = \frac{V_{0}(S_{i} - S_{o})}{\psi_{V} \rho_{s} l_{i}^{4} k_{g} S_{i}} \qquad \qquad \frac{n(l)}{n_{i}} = \frac{S_{i} l_{i}}{S(l) l} \quad \text{dla } b = l$$
(4.8)

Na rys. 4.2 pokazano uzyskane przez Bransoma wykresy profili przesycenia i gęstości populacji w funkcji względnego rozmiaru kryształu (równania (4.5, 4.7, 4.8)). Jak widać z wykresu, w celu zapewnienia stałej szybkości P ilość małych ziaren powinna być znacznie większa od liczby cząstek produktu, przy czym relacja ta zależy od wartości stałej kinetycznej b i względnego przesycenia końcowego.

Masę kryształów w zawiesinie  $M_l$  Bransom obliczył [4] z funkcji rozkładu masowego w(l). która dana jest równaniem

 $w(l) = n(l)\psi_{\nu}\rho_{s}l^{3}$ 





oraz

$$M_{l} = \int_{l_{0}}^{l} n(l) \psi_{\nu} \rho_{\nu} l^{3} dl$$
(4.10)

Po wykonaniu odpowiednich podstawień i całkowania (4.10) Bransom otrzymał [4] wzory w postaci jawnej na całkowitą masę kryształów w złożu:

$$b = 0, S_0/S_i = 0, 1; M_t = 0,52V_0(S_i - S_0)/k_g$$
(4.10a)

$$b = 0, S_0/S_i = 0,01; M_t = 0,75V_0(S_i-S_0)/k_g$$
 (4.10b)

$$b = 1, S_0/S_i = 0, 1; M_t = 0,86V_0(S_i - S_0)/k_g l_i$$
 (4.10c)

$$b = 1, S_0/S_i = 0,01; M_t = 1,52V_0(S_i - S_0)/k_g l_i$$
 (4.10d)

(4.9)

Niestety, wzory powyższe otrzymano przy wielu cichych założeniach, o których nie wspomniano w pracy [4], dlatego sprawdzenie poprawności wyprowadzenia wymagało od autora dużo pracy i szczęścia. Bardzo pomocny w tym względzie okazał się pakiet MATHCAD. Okazuje się, że Bransom [4] przyjął wymiar produktu  $l_i = 1 mm$ , przesycenie na wlocie  $S_i = 0,001 kg/m^3, l_0/l_i = 0, 1$ . Stąd dla innych wartości powyższych parametrów stałe we wzorach mają inne wartości. Kolejną wątpliwość budzi wprowadzenie różnicy przesyceń do tych wzorów jako zmiennej, przy jednoczesnym wyraźnym podaniu ich ilorazu. Zdaniem autora wyniki należy traktować bardzo ostrożnie.





Na rys. 4.3 przedstawiono względne rozkłady  $w(l)/w(l_i)$  uzyskane za pomocą powyższych równań dla danych jak na rys. 4.2. Widać, że dla b=1 i  $S_o/S_i = 0.01$  zawartość ciała stałego w zawiesinie jest znacznie większa, w całej przestrzeni krystalizatora. Objętość zawiesiny dla danego rozmiaru kryształów obliczona jest ze wzoru

$$v(l) = n(l)\psi_{\nu}l^{3}/(1-\varepsilon(l))$$
(4.11)

W celu znalezienia funkcji  $\varepsilon(l)$  Bransom obliczył wartości wyrażenia  $(1-\varepsilon)^{1/3}/\varepsilon^2$  dla odpowiednich  $l/l_i$ , ze wzoru

$$l/l_i = 0.315(1-\varepsilon)^{1/3}/\varepsilon^2 \tag{4.12}$$

a następnie wartości  $\varepsilon$  odczytał z wykresu  $(1-\varepsilon)^{1/3}/\varepsilon^2 = f(\varepsilon)$ . Należy zaznaczyć, że wzór ten powstał przy założeniu  $\varepsilon(l_i) = 0,5$  i opracowano go na podstawie artykułu [12].



Rys. 4.4. Względny rozkład objętości zawiesiny w funkcji względnego rozmiaru ziaren [4] Fig. 4.4. Relative volume distribution vs relative particle size [4]

Na rys. 4.4 przedstawiono względny rozkład objętości zawiesiny uzyskany w powyższy sposób. Interesujący jest fakt, że nawet dla małych kryształów odpowiadające objętości nie są zbyt duże, z wyjątkiem przypadku b=1,  $S_o=0,01S_i$ .

Na podstawie powyższego całkowitą objętość (i wysokość) zawiesiny można obliczyć w następujący sposób

$$V_s = \int_{l_0}^{l_0} \frac{n(l)\psi_V l^3}{(1 - \varepsilon(l))} dl$$
(4.13)

Bransom [4] otrzymał również analogiczne do (4.10a÷4.10d) wzory jawne na objętość krystalizatora.

$$b = 0, S_0/S_i = 0, 1; V_i = 1,39V_0(S_i - S_0)/k_g$$
(4.13a)

$$b = 0, S_0/S_i = 0,01; V_t = 2,5V_0(S_i-S_0)/k_g$$
 (4.13b)

$b = 1, S_0/S_i = 0, 1; V_t = 2,64V_0(S_i-S_0)/k_g l_i$	(4.13c)
$b = 1, S_0/S_i = 0,01; V_i = 7,2V_0(S_i-S_0)/k_g l_i$	(4.13d)

Niestety, do tych wzorów obowiązują te same uwagi co do (4.10a÷4.10d).

Przedstawione rozważania wg Bransoma [4] mogą być zastosowane tylko do idealnej klasyfikacji, a krystalizator rzeczywisty będzie tylko aproksymował takie warunki. W praktyce, element krystalizatora, który z założenia ma zawierać daną klasę ziarnową, będzie zawierać szerszą klasę kryształów migrujących do innych poziomów. Podczas fluidyzacji ciało stałe-ciecz mieszanie cząstek może nie powinno być zbyt intensywne, ale potrzebne są pomiary klasyfikacji w złożach polidyspersyjnych. Model zakłada również przepływ tłokowy roztworu, choć wiadomo, że występuje tu dyfuzja burzliwa, prawdopodobnie związana z mieszaniem ziarnami ciała stałego, która zmniejsza gradient przesycenia w złożu. Ten problem wymaga dalszych badań doświadczalnych.

Zastosowanie odpowiedniego równania kinetycznego ma podstawowe znaczenie dla poprawnego zaprojekowania krystalizatora klasyfikującego. Na podstawie otrzymanych wykresów (rys. 4.2÷4.4) można wysnuć wniosek, że nie należy zbytnio obniżać przesycenia wylotowego. Ma to negatywny wpływ na wymianę masy, a stopień rozładowania przesycenia, wielkość produkcji i objętość systemu są wzajemnie zależne.

Tablica 4.1

Substancja	$l_i / mm$	l <sub>o</sub> /l <sub>i</sub>	Ь	g	S_/Si	Zródło
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,4÷2,36	0,2÷0,35	0	1	≈0	[12-14]
aspiryna	0,1÷1,5	0,5÷0,83	<i>≠</i> 0	-	0,1÷0,6	[15]
NaCl	0,5÷2	0,7÷0,8	0	2	0,027	[16]
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,1	0	2	0,1÷1	[17]
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2	0,2	0	2	0,1÷1	[18]
NaBO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,346÷1,0	0,28÷0,82	#0	1÷5	0,9	[6]
KCI	0,4÷2	0,3÷0,9	0	1	-	[18, 19, 20]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5÷1,4	0,25÷0,5	-	-	-	[18]
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,015÷2,1	-	0	1,27÷1,45	0,015	[20]
KA1(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O	0,75	-	0	1,2÷1,6	0,01÷0,2	[20]
kwas szczawiowy	1,0÷1,25	-	0	2,35	0,05	[20]
kwas cytrynowy	1,5	-	0	1	0,05	[20]
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1,04÷1,78	0,7÷0,9	0	≈1,2	0,022	[21]

Porównanie danych dotyczących krystalizacji fluidalnej

Można również wywnioskować z modelu, że gdy objętość systemu jest ustalona, wtedy szybkość szczepienia jest zmienną kontrolującą istnienie stanu ustalonego. Trudno

przewidzieć, na ile założenia upraszczające modelu (przepływ tłokowy roztworu i idealna klasyfikacja) są w praktyce niewłaściwe.

W tablicy 4.1 przedstawiono rozmiary produktu, minimalny rozmiar ziarna pozostającego w złożu fluidalnym, względne przesycenie końcowe wraz z wykładnikami kinetycznymi dla kilkunastu znanych z literatury przypadków krystalizacji w złożu fluidalnym.

Z przedstawionych danych wynika, że uproszczenia  $l_o^3 << l_i^3$  i g=1 przyjęte przez Bransoma nie zawsze mogą być zaakceptowane. Dodatkowe zastrzeżenia budzi fakt użycia korelacji do obliczeń porowatości  $\varepsilon$  opartej na wzorze Carmana-Kozeny. Jak wynika z badań autora niniejszej pracy (rozdział 2), nie nadaje się ona do ogólnego stosowania, z uwagi na małą dokładność dla różnych typów kryształów (może być stosowana jedynie dla konkretnego typu kryształów po wyznaczeniu stałych doświadczalnych). Również ustalenie  $\varepsilon_i = 0,5$  jest poważnym ograniczeniem ogólności wyprowadzenia.

Pomimo błędu we wzorze (4.2), wykresy na rys. 4.2–4.4 przedstawiające funkcje znormalizowane są poprawne, natomiast wzory jawne na funcje gęstości rozkładu ziarnowego produktu są niestety nieprawidłowe (wzory 4.7, 4.8) i przedstawiają w rzeczywistości liczbowe stężenie cząstek produktu.

Mimo tych wątpliwości, w celu porównania skutków bardziej realnych założeń wobec oryginalnych podjęto tutaj próbę uściślenia modelu Bransoma bilansu populacji w krystalizatorze fluidalnym.

#### 4.3. MODEL ZMODYFIKOWANY PRZEZ AUTORA

Wychodząc z równań (4.2-4.4) oraz zakładając, że liniowa szybkość wzrostu kryształów równa jest [1]:

$$G_L = k_g S(l)^g \tag{4.14}$$

otrzymano następujące zależności:

$$n_{i} = \frac{V(S_{i} - S_{o})}{\psi_{V} \rho_{i}(l_{i}^{3} - l_{o}^{3})k_{o}S_{i}^{s}} \qquad \frac{n(l)}{n_{i}} = \left[\frac{S_{i}}{S_{i} - \frac{l_{i}^{3} - l_{o}^{3}}{l_{i}^{3} - l_{o}^{3}}(S_{i} - S_{o})}\right]$$
(4.15)

Zauważmy, że nawet w przypadku gdy g=1, równanie (4.15) różni się od odpowiadającego mu równania (4.7) uwzględnieniem wpływu  $l_o$ . Na rys. 4.5 porównano względne przebiegi

przesycenia i gęstości populacji w funkcji względnego rozmiaru kryształu, uzyskane przez Bransoma, z otrzymanymi z równań (4.14) i (4.15), przy czym na podstawie [13] założono  $l_o/l_i=0,382$  jak dla *KCl*. Przyjęto również g=1, aby zminimalizować różnicę między oryginalnym modelem [4] a przedstawioną w niniejszej pracy modyfikacją. Na rys. 4.6 zaprezentowano zależności względnego rozkładu masowego od względnego rozmiaru kryształu uzyskane na podstawie obliczeń z równań (4.15, 4.4, 4.9) oraz wzorów z pracy [4]. Na rys. 4.7 zamieszczono porównanie względnego rozkładu objętości zawiesiny w funkcji względnego rozmiaru ziaren wg równań (4.5, 4.7, 4.12) oraz (4.4, 4.15) i zmodyfikowanego wzoru Todesa (4.16).

$$Re = 1,029 Ar \varepsilon^{6.5} / \left( 18 + 0.6 \sqrt{Ar \varepsilon^{5.5}} \right)$$
(4.16)

W rozdziale 2 otrzymano wiele w miarę dokładnych metod na określenie prędkości opadania kryształów. Ze względów numerycznych zdecydowano się tutaj na wykorzystanie równania Todesa, którego postać pozwalała na wykonanie niezbędnych obliczeń metodą iteracji prostej, zbieżnej w całym przedziale zmienności  $\varepsilon \in (0,5;1)$ .



Rys.4.5. Zależność przesycenia i gęstości populacji od względnego rozmiaru kryształu (porównanie modeli)

Fig. 4.5. Supersaturation and population density vs relative crystal size (comparison of models)

Podczas analizy rys. 4.5÷4.7 zauważono, że największe różnice (nawet dziesięciokrotne) między oryginalnym modelem Bransoma a zmodyfikowanym w niniejszej pracy występują

dla mniejszych wartości  $l/l_i$ . Należało tego oczekiwać z uwagi na pominięcie we wzorze (4.5) parametru  $l_0$ .

Warto odnotować, że zmodyfikowany model lepiej oddaje sens fizykalny krystalizacji fluidalnej przez eliminację zakresu  $l < l_0$  niewystępującego w aparacie rzeczywistym.



Rys. 4.6. Zależność względnego rozkładu masowego od względnego rozmiaru kryształu (porównanie modeli)

Fig. 4.6. Relative mass distribution vs relative crystal size (comparison of models)





Fig. 4.7. Relative volume distribution vs relative particle size (comparison of models)

# 4.4. BILANS POPULACJI A RÓWNANIE CHARAKTERYSTYCZNE

#### 4.4.1. Wstęp teoretyczny

W procesach, w których następuje zmiana składu ziarnowego, wygodnie jest zastosować do modelowania bilans populacji i związane z nim pojęcia, jak np. przestrzeń fazową cząstek [1-3]. Przestrzeń ta zawiera punkty o najmniejszej liczbie niezależnych współrzędnych, które pozwalają na kompletny opis własności rozkładu ziarnowego. Współrzędne te umownie dzieli się na wewnętrzne (związane z właściwościami cząstek) i zewnętrzne (związane z położeniem w przestrzeni aparatu, np. x, y, z w przestrzeni kartezjańskiej). Współrzędne wewnętrzne opisują stan cząstki niezależnie od położenia, np. rozmiar ziarna, aktywność chemiczną ziarna katalizatora, czas życia cząstki, skład chemiczny (podczas wymiany masy) czy energię cząstki.

Kolejne pojęcie ułatwiające zrozumienie procesów przemiany ziaren lub kropel to strumień populacji. W każdym takim procesie indywidualna cząstka ustawicznie zmienia swoje położenie w przestrzeni fazowej, tzn. porusza się ruchem wypadkowym w kierunkach osi współrzędnych zewnętrznych i wewnętrznych. Jeśli te zmiany są stopniowe i ciągłe, nazywamy taki ruch konwekcją wzdłuż odpowiednich osi. Szybkość zmian położenia cząstki względem tych osi można zdefiniować za pomocą wektora prędkości w przestrzeni fazowej  $\bar{v} = \bar{v}_w + \bar{v}_z$  (4.17)

#### przykładowo

$$\bar{v} = v_x \bar{i}_x + v_y \bar{i}_y + v_z \bar{i}_z + v_1 \bar{i}_1 + v_2 \bar{i}_2 + \dots + v_m \bar{i}_m$$
(4.18)

gdzie v to długości wektorów składowych, a *i* to wersory odpowiednich osi. Należy zauważyć [2], że prędkość zewnętrzna  $v_z$  niekoniecznie równa jest prędkości płynu. Z założenia prędkości wewnętrzne cząstek  $v_w$  są jednoznacznymi relacjami (funkcjami) stanu ziaren. Przykładem wewnętrznej prędkości konwekcyjnej jest liniowa szybkość wzrostu kryształu w roztworze przesyconym  $G_L = dL/dt$ , która jest prędkością zmiany rozmiaru cząstki L, czyli prędkością wzdłuż osi współrzędnych wewnętrznych L. Ważnym ograniczeniem w teorii przestrzeni fazowej jest stwierdzenie, że każda cząstka zachowuje się tak samo w danym punkcie tej przestrzeni. Przykładem tego w odniesieniu do liniowej szybkości wzrostu jest obserwacja, że cząstki tego samego rozmiaru w tym samym środowisku (tym samym stanie w przestrzeni) rosną z tą samą szybkością (pomija się tu zjawisko dyspersji wzrostu jako skutku zmian dodatkowego wymiaru wewnętrznego, np. wrodzonej aktywności prędkości wzrostu [1, 2]).

Rozpoznajemy również prawdopodobieństwa pojawienia się nagle lub zniknięcia cząstki w jakimś punkcie przestrzeni fazowej, które mogą być odwzorowane przez funkcje narodzin i śmierci w rozkładzie ziarnowym. Również te zdarzenia są ograniczone do regularnych procesów zależnych od stanu cząstki w systemie ciało stałe-ciecz i przestrzeni fazowej. Przykładem takiego procesu jest rozpad cząstki powodujący jej śmierć i narodziny cząstek wynikowych. Zdarzenia rozpadu (zniknięcia) mogą być statystycznie skorelowane ze stanem cząski (położeniem w przestrzeni fazowej). Natomiast zdarzenia narodzin zależą od całego rozkładu ziarnowego również powyżej danego rozmiaru.

Niech *B* i *D* będą takimi empirycznymi funkcjami narodzin i śmierci kryształów w punkcie przestrzeni fazowej. Wtedy uwzględniając zasadę bilansową podającą, że akumulacja równa jest różnicy wlotu i wylotu plus generacja netto otrzymamy równanie bilansu populacji

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(vn) - B + D = 0 \tag{4.19}$$

przykładowo, równanie to dla m+3 współrzędnych wygląda następująco

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(v_{x}n) + \frac{\partial}{\partial y}(v_{x}n) + \frac{\partial}{\partial z}(v_{x}n) + \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial}{\partial x_{wj}}(v_{wj}n) - B + D = 0$$
(4.20)

## 4.4.2. Krystalizator o przepływie tlokowym [2]

W monografii [2] rozwiązano symbolicznie problem izotermicznego krystalizatora o przepływie tłokowym, pracującego bez rozpadu cząstek w stanie ustalonym.

Współrzędne zewnętrzne dają się zredukować do jednej - długości krystalizatora. Jako współrzędne wewnętrzne wystarczy również jedna zmienna - rozmiar kryształów. Wtedy równania (4.19, 4.20) upraszczają się do

$$\frac{\partial}{\partial x}(v_x n) = -\frac{\partial}{\partial L}(G_L n) \tag{4.21}$$

Dla małych cząstek i dużych prędkości przepływu cieczy przyjęto, że  $v_x$  równa jest prędkości przepływu cieczy  $u_x$ . Założono również spełnienie zasady McCabe'a - niezależności  $G_L$  od L. Wtedy równanie (4.21) sprowadza się do

$$\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{G}{u} \frac{\partial n}{\partial L}$$
(4.22)

Autorzy [2] zauważyli, że jest to równanie podobne do równania jednowymiarowej fali i stąd zastosowanie metody charakterystyk wydaje się racjonalne. Konstrukcja rozwiązania jest następująca. Rozkład ziarnowy jest funkcją rozmiaru i położenia w krystalizatorze

$$n = n(L, x) \tag{4.23}$$

Gdy różniczkujemy wzdłuż charakterystyki, otrzymamy

$$\frac{dn}{ds} = \left(\frac{\partial n}{\partial L}\right) \frac{dL}{ds} + \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) \frac{dx}{ds}$$
(4.24)

Ponieważ wzdłuż krzywej charakterystycznej dn/ds = 0, wtedy z równań (4.21, 4.22) dostajemy

$$0 = \left(\frac{\partial n}{\partial L}\right)G_L + \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)u_x \qquad (4.25)$$

Po porównaniu wyrażeń w nawiasach w (4.24) i (4.25) otrzymujemy równanie krzywej charakterystycznej

$$\frac{dL}{ds} = G_{l}$$

$$\frac{dx}{ds} = u_{r}$$

$$\lim_{x \to \infty} \frac{dL}{dx} = \frac{G_{L}}{u_{r}}$$
(4.26)

Widać również z porównania (4.24) i (4.25), że w tym przypadku wzdłuż krzywej charakterystycznej gęstość populacji jest stała, bo dn/ds=0.

Dodatkowe równania potrzebne do otrzymania rozwiązania szczególnego to kinetyka wzrostu

$$G_L = G_L(S) \tag{4.27}$$

funkcja gęstości zarodków

$$n(0,x) = \frac{B^0(S)}{G_L(S)}$$
(4.28)

oraz bilans masowy

$$u_{x}\frac{dS}{dx} = -\frac{1}{2}\psi_{A}G_{L}\int_{0}^{\infty} n(L,x)L^{2}dL$$
(4.29)

z warunkami brzegowymi

$$S(0) = S^0 \text{ oraz } n(L,0) = f(L)$$
 (4.30)

Rozwiązanie powyższego układu równań całkowo - różniczkowych zdefiniuje jednoznacznie rozkład ziarnowy w każym punkcie izotermicznego krystalizatora o przepływie tłokowym.

#### 4.4.3. Idealny krystalizator klasyfikujący

Rozważając w świetle powyższego rozwiązania wyniki prac [4, 5, 7, 8], wydaje się, że otrzymane tam układy równań modelowych są zbyt usztywnione i wobec tego sprzeczne w sposób nieoczywisty. Zastanówmy się, dlaczego tak się dzieje.

Ponieważ prędkość pozorna roztworu równa jest prędkości sedymentacji i obowiązuje trajektoria procesu, to założenie  $\varepsilon_i = 0,5$  i  $\varepsilon_0 = 0,975$  jest w ogólnym przypadku nie do przyjęcia, z uwagi na powiązanie tych wielkości z liczbową szybkością szczepienia i liniową szybkością wzrostu kryształów.

$$\varepsilon = 1 - \frac{P}{w_r} l^3 \tag{4.31}$$

przy czym  $w_z$  jest prędkością, z jaką kryształy przemieszczają się z danej warstwy (rys 4.1) do następnej, która jest związana z  $G_L$  odpowiednikiem wzoru (4.26), czyli równaniem charakterystycznym

$$\frac{dl}{dz} = \frac{G_L}{w_z} \tag{4.32}$$

Ewidentnie, nie jest to zwykła prędkość sedymentacji  $w_0(l, \varepsilon)$ , lecz raczej prędkość klasyfikacji, a właściwie szybkość, z jaką warstwa pozbywa się narastających kryształów. Można tutaj skorzystać z pojęcia prędkości klasyfikacji wprowadzonego przez Kennedy'ego i Brettona [14]. Jednak bardziej poprawne będzie obliczenie różnicy prędkości sedymentacji kolejnych frakcji ziarnowych przy tej samej porowatości złoża. Różnica taka jest użyteczna przy obliczeniu wysokości warstwy w aparacie.

Przyjrzyjmy się ponownie formule (4.3) definiującej liczbową szybkość szczepienia, która w stanie ustalonym równa jest liczbowej szybkości odbioru produktu

$$P\psi_{\nu}\rho_{s}(l_{i}^{3}-l_{o}^{3})=V_{0}(S_{i}-S_{o})$$
(4.3)

Rozpatrzmy przypadek praktyczny, tzn. spotykany w przemyśle. Rozmiar szczepionki  $l_0$  jest narzucony przez technologię, rozmiar produktu  $l_i$  zwykle narzuca odbiorca.  $V_0$  zależy od trajektorii procesu (warunków sedymentacji - dopuszczalnych par  $l, \varepsilon$ )-w pewnych granicach może być zmienną procesową. Stąd widać też, że kolejny parametr, który można zmnieniać to przesycenie wlotowe  $S_i$  (musi być poniżej stężenia metastabilnego, aby uniknąć spontanicznej nukleacji, a nawet nukleacji wtórnej). Natomiast  $S_0$ , od którego zależy wartość  $G_L(l_0)$ , musi być wyliczone z bilansu masowego (4.3).


Rys. 4.8. Ilustracja "dozwolonego" obszaru ograniczonego liniami przechodzącymi przez punkty ABCD

Fig. 4.8. Permitted area limited by lines crossing ABCD points

Wzory (4.3), (4.31) i trajektoria procesu określają równocześnie dopuszczalne wartości  $\varepsilon$ , l, P,  $G_L$ . Wynika z tego, że kryształy niektórych substancji nie mogą być produkowane w krystalizatorze fluidalnym z idealną klasyfikacją z uwagi na niekorzystane wartości danych fizykochemicznych. Rysunek 4.8 przedstawia ilustrację "dozwolonego" obszaru ograniczonego liniami przechodzącymi przez punkty ABCD. Punkty te wybrano w taki sposób, aby ograniczały przypadek praktyczny ( $0.5 < \varepsilon < 0.975$ ). Wybór konkretnej trajektorii będzie zależał od możliwości uzyskania takiego  $S_{0}$ , aby otrzymane  $G_L$  zapewniło pożądane wartości  $\varepsilon$ , l, P i  $w_0$ . Widać z powyższego rysunku, że w tym przypadku niemożliwe jest do spełnienia założenie  $\varepsilon_i = 0.5$  i  $\varepsilon_0 = 0.975$ . Jest to tym bardziej niemożliwe, gdyż  $\varepsilon_i$  uwikłanie zależy od  $S_i$  przez analogiczną formułę do (4.31).

Wróćmy do wzoru (4.2) wyprowadzonego przez Bransoma [4]

$$n(l)dl = Pdt = P\frac{dl}{\frac{dl}{dt}} = P\frac{dl}{G_L(l)}$$
(4.2)

Gdyby skorzystać z sugestii Bransoma, to wymiar P byłby [#/s], a wtedy wymiar n(l) wynosiłby [#/m]. Wyrażenie po prawej stronie miałoby wymiar [#], czyli można by je interpretować jako ilość ziaren w danej klasie ziarnowej.

Sprawdzenie wymiarów przy założeniu P [#/m<sup>2</sup>s], wskazuje, że wzór (4.2) powinien wyglądać następująco

$$[\#/m^{3}] n(l)dl = P\frac{dt}{dh} = P\frac{1}{w_{z}} = P\frac{1}{G_{l}(l)}\frac{dl}{dh}$$
(4.33)

Już w pracy [8] Marcinkowski i Paczyński użyli do swoich obliczeń wzoru poprawnego, jednak nie komentowali skutków. Być może doszli do niego niezależnie, choć cytowali użycie artykułu [4]. Poprawka ta nie zmienia wykresów na rys. 4.2-4.7, natomiast wzory jawne na funkcje gęstości rozkładu ziarnowego produktu są niestety nieprawidłowe (wzory 4.7, 4.8, 4.15) i przedstawiają w rzeczywistości liczbowe stężenie cząstek produktu. Skutek błędu jest bardzo istotny. Wynika z tego, że nie wszystkie stężenia cząstek są dozwolone, aby proces przebiegał w stanie ustalonym i potwierdza uwagi dotyczące wzoru (4.31).

Należy zwrócić uwagę na to, że wzór (4.33) jest przekształconym równaniem charakterystycznym (4.32), zawierającym wielkość *P*, czyli strumień cząstek przemieszczających się od przekroju wyższego do przekroju następnego w aparacie i w stanie ustalonym równy strumieniowi liczbowemu produktu i szczepionki, która przy odpowiednim doborze kroków całkowania (zgodnym z charakterystyką) jest równa strumieniowi liczbowemu kryształów przechodzących z klasy ziarnowej do następnej.

### 4.4.3.1. Algorytm obliczeń

Potrzebne dane fizykochemiczne: gęstość ciała stałego  $\rho_s$ , gęstość cieczy  $\rho$ , stała kinetyczna wzrostu kryształów  $k_G$ , lepkość cieczy  $\eta$ ,

Dane wejściowe do programu to: rozmiar kryształów produktu  $l_{i}$ , rozmiar kryształów szczepionki  $l_{o}$ , porowatość na dole złoża  $\varepsilon_{i}$ ,

przesycenie roztworu wchodzącego do złoża S<sub>i</sub>.

 Z kombinacji wzoru autora na współczynnik oporu opływu (2.33) i wzoru Garside-Al-Dibouni (2.40) oblicza się prędkość pozorną roztworu dla warunku początkowego (ɛ<sub>i</sub>, l<sub>i</sub>).
 Przedział rozmiarów cząstek dzieli się na 64 klasy ziarnowe (przetestowno też podział na 32, 124 i 256 klas).  Obliczenie prędkości klasyfikacji dla ostatniej klasy ziarnowej w złożu cząstek przedostatniej klasy o porowatości s.

4) Obliczenie strumienia szczepionki ze wzoru

$$P = w_{kl} \frac{(1 - \varepsilon_l)}{l_l^3} \tag{4.34}$$

5) Z bilansu masowego, czyli formuły (4.3) wyliczenie przesycenia roztworu na wylocie z aparatu  $S_0$ .

6) Z trajektorii procesu obliczenie teoretycznie minimalnego rozmiaru szczepionki (dla ε→1).
7) Zaczynając od góry złoża, korzystając z trajektorii procesu kalkulacja porowatości dla każdej klasy ziarnowej, prędkości klasyfikacji, przesycenia roboczego, szybkości wzrostu kryształów, czasu przebywania (wzór 4.32), wysokości warstwy krystalizatora.

8) Zakończenie obliczeń po osiągnięciu dolnego przekroju aparatu.

Program przetestowano dla  $K_2SO_4$ ,  $NaClO_3$  i NaCl. Przykładowe wyniki dla NaCl zaprezentowano na poniższych rysunkach (4.9÷4.14).

Rysunek 4.9 przedstawia zależność wysokości złoża od rozmiaru kryształu dla różnych przesyceń roboczych. Z uwagi na ustalone rozmiary szczepionki i produktu oraz stałą porowatość  $\varepsilon_i = 0.5$  wysokość złoża zależy od szybkości wzrostu kryształów, czyli od przesycenia roboczego.

Dla tych samych przypadków co wyżej rys. 4.10 pokazuje wpływ głębokości aparatu na przesycenie robocze. Widać wyrażnie, że najszybsze rozładowanie przesycenia zachodzi na dole aparatu, gdzie jest najszybszy wzrost kryształów.

Rysunek 4.11 zawiera zależność lokalnej porowatości od głębokości aparatu dla stałego przesycenia wlotowego  $S_i = 14 \text{ kg/m}^3$  i zmiennych porowatości na dnie krystalizatora.

Rysunek 4.12 przedstawia alternatywny wykres lokalnej porowatości w zależności od rozmiaru kryształów, a rys. 4.13 zależność liczbowego stężenia ziaren od ich rozmiarów dla tych samych warunków jak dla rys. 4.11 i 4.12 (zastosowano takie same znaczniki linii).

W celu porównania poprawnych wyników z otrzymanymi przez Bransoma wykonano rys. 4.14, przedstawiający zależność względnego liczbowego stężenia ziaren od ich względnych rozmiarów. Linie Bramsoma różnią się nawet czterokrotnie wartościami od obliczonych w modelu własnym.

Otrzymany model może służyć do weryfikacji, czy daną substancję można krystalizować w aparacie fluidalnym z idealną klasyfikacją.



Rys. 4.9. Zależność wysokości złoża od rozmiaru kryształu dla różnych przesyceń roboczych Fig. 4.9. Height of the bed vs crystal size for different working supersaturation



Rys. 4.10. Zależność przesycenia roboczego od głębokości aparatu Fig. 4.10. Working supersaturation vs the depth of the bed



Rys. 4.11. Zależność lokalnej porowatości od głębokości aparatu. Fig. 4.11. Porosity of the bed vs the depth of the bed



Rys. 4.12. Zależność lokalnej porowatości od rozmiaru kryształów Fig. 4.12. Porosity vs crystal size







Rys. 4.14. Zależność względnego liczbowego stężenia ziaren od ich względnych rozmiarów Fig. 4.14. Relative number concentration of particles vs their size

### 4.5. ABRAZJA KRYSZTAŁÓW

Wiadomo z doniesień [15-17], że produkowano kryształy NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> sposobem ciągłym, bez szczepienia, nawet przez okres kilku miesięcy. Celem zwiększenia rozmiaru kryształów stosowano nawet częściowe rozpuszczanie drobnicy. Powstaje pytanie: który mechanizm nukleacji wtórnej był źródłem zarodków krystalicznych. Na podstawie [15-19] wiadomo, że w czasie krystalizacji fluidalnej produkt ulega ścieraniu (ma zwykle zaokrąglone naroża).

W pracy [1] podano, że przesycenie wlotowe do krystalizatora fluidalnego powinno być mniejsze od maksymalnego przy zarodkowaniu wtórnym. Powyższe obserwacje pozwalają tutaj w pierwszym przybliżeniu pominąć właściwą nukleację. Postanowiono wobec tego wprowadzić ścieranie kryształów (mikro- i makrościeranie) do bilansu populacji. Rozważmy ponownie równanie bilansu populacji (4.20)

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(v_x n) + \frac{\partial}{\partial y}(v_y n) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z n) + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x_{wj}}(v_w n) - B + D = 0$$
(4.20)

Dla krystalizatora fluidalnego z idealną klasyfikają i abrazją pracującego w stanie ustalonym równanie to można przekształcić do postaci

$$\frac{\partial}{\partial z}(v_{z}n) + \frac{\partial}{\partial l}(G_{L}n) - B + D = 0$$
(4.35)

przy czym B i D są empirycznymi funkcjami narodzin i śmierci kryształów w punkcie przestrzeni fazowej.

Rozważmy ponownie schemat przedstawiony na rys. 4.1. Wprowadźmy dodatkowy, skierowany ku górze, strumień  $P_D(l,z)$ . Randolph w artykule [20], w którym po raz pierwszy opisano zastosowanie bilansu populacji do modelowania abrazji, założył, że ilość kryształów podlegających ścieraniu jest proporcjonalna do ich objętości i liczby

$$P_D(l,z) \sim kn(l,z) \Delta l, \ k = k(l^3) \tag{4.36}$$

W artykule [21] autor niniejszej pracy wykorzystał powyższe założenie do modelowania abrazji w krystalizatorze fluidalnym. Interesujący wniosek, jaki można było wyciągnąć z takiego modelu, to przeczące intuicji zmniejszenie się wysokości aparatu ze wzrostem intensywności ścierania. Było to wynikiem większego wzrostu przesycenia wylotowego (szybkości wzrostu kryształów) na skutek zmniejszenia wydajności niż wpływem utraty drobnicy. W dalszej części przedstawiono korektę takiego rozumowania. Już Smoluchowski w opublikowanym w 1917 r. artykule [22] zauważył, że prawdopodobieństwo zderzenia kryształów dwóch różnych rozmiarów jest proporcjonalne do iloczynu ich stężeń. Stąd prawdopodobieństwo zderzenia kryształów z tej samej klasy ziarnowej musi być proporcjonalne do kwadratu ich stężenia. Zderzenie takie może skutkować odłupaniem od jednego z kryształów małego kawałka. Skuteczność zderzeń ujmuje stała k', która zależy od własności wytrzymałościowych ziaren oraz ich objętości.  $P_D(l,z) = k'(n(l,z)\Delta l)^2$ ,  $k' = k'(l^3)$  (4.37)

Uwzględnijmy uwagi [1] stwierdzające, że każdemu zdarzeniu rozpadu kryształu na dwa kawałki odpowiadają narodziny kryształu trochę mniejszego i bardzo małego (z założenia wykluczamy rozpad na części o podobnych rozmiarach, gdyż nie byłaby to abrazja, lecz rozdrabnianie); wtedy całkowity strumień drobnicy można wyliczyć z następującego równania, przy założeniu podziału zakresu rozmiarów ziaren na n klas o szerokości  $\Delta l$ 

$$P_{d} = \sum_{1}^{n} k'(l_{j}^{3}) \left[ n(l_{j}, z_{j}) \Delta l \right]^{2}$$
(4.38)

Stężenie liczbowe ziaren przebywających w warstwie złoża jest równe

$$N \cong n(l,z)\Delta l = \frac{P(l,z) + P_D(l + \Delta l, z + \Delta z)}{w_x(l,\varepsilon)}$$
(4.39)

przy czym  $w_z$  uwikłanie zależy od *l* i  $\varepsilon$  oraz obowiązują uwagi jak przy równaniu (4.32).

Analizując otrzymany związek widzimy, że podobnie jak w modelu własnym (4.4.3.) ilość kryształów w warstwie jest taka sama, przy tej samej prędkości fluidyzacji i porowatości, bo również obowiązuje trajektoria procesu, ale wydajność będzie mniejsza. Bilansując strumienie liczbowe kryształów, w kolejnych warstwach otrzymujemy serię równań, w której dla prostoty zapisu pominięto współrzędną w kierunku osi z, pamiętając, że o ile z założenia  $\Delta l$  jest stałe w całym krystalizatorze, to  $\Delta z$  zmienia się w zależności od szybkości wzrostu kryształów (rys. 4.15)

$$P_{i} = P(l_{i} - \Delta l) - P_{D}(l_{i}) \tag{4.40a}$$

$$P(l_i - \Delta l) = P(l_i - 2\Delta l) + P_D(l_i) - P_D(l_i - \Delta l)$$
(4.40b)

$$P(l_i - 2\Delta l) = P(l_i - 3\Delta l) + P_D(l_i - \Delta l) - P_D(l_i - 2\Delta l)$$
(4.40c)

$$P(l_i - 3\Delta l) = P(l_i - 4\Delta l) + P_D(l_i - 2\Delta l) - P_D(l_i - 3\Delta l)$$
(4.40d)

itd.

$$P(l_{i} - j\Delta l) = P(l_{i} - (j+1)\Delta l) + P_{D}(l_{i} - (j-1)\Delta l) - P_{D}(l_{i} - j\Delta l)$$
(4.40e)

itd. Dla najwyższej warstwy

$$P(l_{i} - (n-1)\Delta l) = P(l_{i} - n\Delta l) + P_{D}(l_{i} - (n-2)\Delta l) - P_{D}(l_{i} - (n-1)\Delta l)$$
(4.40f)

Powyższe równanie jest równoważne następującemu

$$P(l_0 + \Delta l) = P(l_0) + P_D(l_0 + 2\Delta l) - P_D(l_0 + \Delta l)$$
(4.40g)

Jeżeli z równania (4.40a) wyliczymy  $P(l_r \Delta l)$  i podstawimy do (4.40b) itd., to w rezultacie dostaniemy formułę (4.40)

$$P_{i} = P(l_{i} - \Delta l) - P_{D}(l_{i}) = P(l_{i} - 2\Delta l) - P_{D}(l_{i} - \Delta l) = \dots = P - P_{D}(l_{0})$$
(4.40)



Rys. 4.15. Schemat krystalizatora z idealną klasyfikacją i abrazją Fig. 4.15. Diagram of crystallizer with ideal classifying and abrasion

Pokazuje ona, że strumień liczbowy ziaren netto, w stanie ustalonym, we wszystkich przekrojach jest stały i równy strumieniowi produktu  $P_i$ . Oznacza to, że obserwator z zewnątrz nie jest w stanie stwierdzić, czy zachodzi abrazja, chyba, że ma wgląd w strumień cyrkulującej cieczy i widzi drobnicę. Widać też, że pomiędzy warstwami powstaje dodatkowa cyrkulacja cząstek ścieranych i kolejne strumienie  $P_D(l)$  znoszą się w wynikowym równaniu (4.40). Natomiast w równaniu (4.40) P oznacza strumień drobnicy, która musiałaby zostać zatrzymana w krystalizatorze, aby zapewnić stały odbiór produktu  $P_i$ . Dla odróżnienia od skumulowanego strumienia drobnicy  $P_d$  przyjęto tu inne oznaczenie. W celu rozpatrzenia konieczności szczepienia można skorzystać z rozwżań Karpińskiego [23]. W praktyce mogą wystąpić trzy przypadki:

 $P = P_d$  - szczepienie jest niepotrzebne

 $P < P_d$  - należy rozpuścić nadmiar drobnicy

 $P > P_d$  - należy szczepić strumieniem likwidującym niedomiar drobnicy.

Inny nasuwający się tu problem to rozkład rozmiarów drobnicy, który niewątpliwie wpływa na strumień cząstek zatrzymanych w krystalizatorze. Warto w tym miejscu przypomnieć model [8] Marcinkowskiego i Paczyńskiego (rozdział 3.8).

Jeśli założymy, że cała drobnica jest zatrzymana w aparacie, otrzymamy następujące sumaryczne równanie bilansu masowego dla całego krystalizatora

$$V(S_i - S_o) = P_i \psi_V \rho_s l_i^3 \tag{4.41}$$

Natomiast bilans masowy pojedynczej warstwy będzie miał postać:

$$VdS(l) = \frac{\psi_{A}\rho_{s}l}{2}(P(l) + P_{D}(l))dl$$
(4.42)

Ponieważ ilość cząstek w przekroju jest taka sama jak w przypadku szczepienia, ale jest mniejsza wydajność, to w konsekwencji musi to spowodować zmniejszenie wysokości aparatu na skutek równoczesnego wpływu hydrodynamiki złoża fluidalnego, kinetyki krystalizacji i bilansu masowego. Praca urządzenia może być niestabilna (w modelu idealnej klasyfikacji). W przypadku gdy drobnica jest usuwana z aparatu, część przesycenia będzie zużywana bezproduktywnie, co spowoduje wzrost wysokości krystalizatora. Występujące tu przeciwstawne tendencje wpływają na efekt końcowy, który na pewno zależeć będzie również od konkretnych danych fizykochemicznych.

W celu przeprowadzenia stosownych symulacji adaptowano model własny (4.4.3.1.). Po podstawieniu do równania (4.37) wzoru (4.34) otrzymuje się

$$P_{i} - P_{D}(l_{i}) = P_{i}\left(1 - \frac{k_{D}^{i}}{w_{kl}} \frac{1 - \varepsilon}{l_{i}^{3}}\right)$$
(4.43)

Oczywisty jest fakt, że równanie to ma sens fizykalny tylko dla wartości ułamka w nawiasie mniejszych od jedności, a przekroczenie tego progu powoduje numeryczny brak produktu. W bilansie masowym uwzględniono usuwanie drobnicy z krystalizatora, zakładając, że od ścieranego sześciennego ziarna odrywa się taki element objętości, który powoduje powrót ziarna na początek danej klasy ziarnowej. Otrzymany model sprawdzono dla danych dotyczących *NaCl*. Obliczenia prowadzono dla strumieni abrazji w dolnej warstwie, będących

ułamkami strumienia produktu  $(0,001, 0,01, 0,1, 0,2, 0,3 P_i)$ . Należy zauważyć, że w rzeczywistości strumień abrazji będzie miał jedną wartość zależną od zmiennych z równania (4.42), czyli przede wszystkim od własności wytrzymałościowych, rozmiaru i stężenia kryształów.

Wyniki obliczeń przedstawiono na kolejnych wykresach (rys. 4.16 - 4.20), a także wpływ abrazji na wysokość krystalizatora dla ( $\varepsilon_i = 0,67$  i  $\varepsilon_i = 0,50$ ). Rysunki 4.17 i 4.19 pokazują profile przesycenia w krystalizatorach dla ( $\varepsilon_i = 0,67$  i  $\varepsilon_i = 0,50$ ). Rysunek 4.20 przedstawia wpływ abrazji na profil porowatości w modelowanych krystalizatorach.



Rys. 4.16. Wpływ abrazji na wysokość krystalizatora ( $\varepsilon_i = 0,67$ ) Fig. 4.16. Influence of abrasion on the height of crystallizer ( $\varepsilon_i = 0,67$ )











Rys. 4.19. Wpływ abrazji na profil przesycenia w krystalizatorze ( $\varepsilon_i = 0,50$ ) Fig. 4.19. Effect of abrasion on supersaturation profile within crystallizer ( $\varepsilon_i = 0,50$ )



Rys. 4.20. Wpływ abrazji na profil porowatości w testowanych krystalizatorach Fig. 4.20. Influence of abrasion on porosity profile in tested crystaliizers

W porównaniu do artykułu autora [21] zmiana mechanizmu zderzeń na zależny od kwadratu stężeń spowodowała całkowitą zmianę wpływu abrazji na wysokość aparatu. Przedstawione

powyżej wyniki są całkowicie zgodne z intuicją. Abrazja powoduje zwiększenie wysokości krystalizatora, czyli zmniejszenie wydajności krystalizacji nie kompensuje utraty przesycenia na skutek obłupywania kryształów.

Wiadomo z [15-17], że kryształy NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> produkowano sposobem ciągłym, bez szczepienia, nawet przez okres kilku miesięcy. W celu zwiększenia rozmiaru kryształów stosowano częściowe rozpuszczanie drobnicy. Podobne informacje podano w [13] odnośnie do NaCl. Na podstawie [15-19] wiadomo, że produkt ma zwykle zaokraglone naroża.

Z uwagi na równowagę hydrodynamiczną w złożu fluidalnym, w aparacie o kształcie cylindrycznym,  $l_o/l_i$  może wynosić minimalnie ok. 0.1÷0.125 [4, 5, 21]. Zakładając, że kryształy o rozmiarze produktu zmieniają swój kształt z sześciennego na kulisty, to w przypadku granicznym z jednego kryształu sześciennego o boku *a* można by otrzymać kulę o średnicy *a* oraz 8 mniejszych kul o średnicy ok. 0.2 *a*, które powinny zostać zatrzymane w złożu. Z uwagi na to, że jest to przypadek graniczny w rzeczywistości nie będzie to takie proste, gdyż należy uwzględnić rozkład rozmiarów odłamków.

Marcinkowski i Paczyński [1, 8] prowadzili obliczenia wzrostu kryształów o rozmiarze minimalnie mniejszym od pozostających w złożu fluidalnym i doszli do wniosku, że kryształy takie musiałyby bardzo długo cyrkulować z roztworem macierzystym, aby urosły na tyle, że zostałyby zatrzymane w złożu (zakładając, że podczas cyrkulacji nie byłyby rozpuszczone).

### WNIOSKI

W wyniku uzyskanych w tym rozdziale rezultatów wydaje się uzasadnione stwierdzenie, że dla systemów o korzystnych właściwościach fizykochemicznych istnieje możliwość pracy ciągłej krystalizatora fluidalnego bez szczepienia, pod warunkiem że kryształy produktu będą podlegały odpowiednim wpływom hydrodynamiki złoża, bilansu masowego i kinetyki krystalizacji. Problem takiej interakcji wymaga dalszych badań.

Natomiast stosując szczepienie można uzyskać większe rozmiary ziaren produktu niż bez szczepienia (co jest raczej oczywiste).

# OZNACZENIA

$Ar = \frac{l^3(\rho_s - \mu_s)}{m^2}$	liczba Archimedesa		
"			
$Re = \frac{wip}{\eta}$	liczba Reynoldsa		
Ь	wykładnik kinetyczny wzór (4.6)		
В	liczbowy strumień nukleacji wtórnej	#/m <sup>2</sup> s	
D	liczbowy strumień abrazji	#/m <sup>2</sup> s	
GL	liniowa szybkość wzrostu kryształów	m/s	
g	wykładnik kinetyczny wzory (4.6, 4.9, 4.14)		
g	przyśpieszenie ziemskie	m/s <sup>2</sup>	
h	wysokość	m	
k	stała abrazji wzór (4.36)		
k'	stała abrazji wzór (4.37)		
kg	stała kinetyczna wzór (4.6)		
l	wymiar charakterystyczny kryształów	m	
М	masa kryształów	kg	
n	liczbowa gęstość populacji	#/m <sup>4</sup>	
n	ilość warstw w krystalizatorze z abrazją		
Ν	liczbowe stężenie kryształów	#/m <sup>3</sup>	
Р	liczbowy strumień kryształów	#/m <sup>2</sup> s	
S	przesycenie	kg/m <sup>3</sup>	
t	czas	S	
ν	objętościowa gęstość populacji zawiesiny	$m^3/m^4$	
V <sub>0</sub>	objętościowe natężenie przepływu czystego rozpuszczalnika	m <sup>3</sup> /s	
V	objętość (wysokość złoża przy jednostkowym przekroju)	m <sup>3</sup>	
w	masowa gęstość populacji kryształów	kg/m <sup>4</sup>	
	prędkość fluidyzacji	m/s	
ε	porowatość złoża		
η	współczynnik lepkości dynamicznej roztworu	Pas	
Ψ	współczynnik kształtu		
$\rho_s$	gęstość kryształów	kg/m	
ρ	gęstość roztworu	kg/m	

#### Indeksy

<i>i,o</i>	jak na rys. 4.1	
A	powierzchnia	
t	całkowity	
V	objętość	

### **BIBLIOGRAFIA**

- 1. Z. Rojkowski, J. Synowiec, Krystalizacja i krystalizatory, WNT, Warszawa 1991.
- A.D. Randolph, M.A. Larson, Theory of particulated processes, Scd Ed., Academic Press, San Diego 1988.
- 3. D. Ramkrishna, Population Balances Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering, Academic Press, San Diego 2000.
- 4. S.H. Bransom, Continuous crystallizer design, Chem. Proc. Eng., 46, 12, 647 653, 1965.
- 5. C. A. Pulley, The Krystal crystallizer, The Ind. Chem., 38, 63 66, 127 132, 175 178, 1962.
- 6. C. Frances, B. Biscans, C. Laguerie, Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer Effect of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate, Chem.Engng Sci. 49, 3269 - 3276, 1994.
- J.Wójcik, Bilans polpulacji w krystalizatorze fluidalnym z idealną klasyfikacją, Inż. Chem. Proc., 18, 3, 411 - 426, 1997.
- R. Marcinkowski, J. Paczyński, Model matematyczny procesu krystalizacji w złożu fluidalnym, Nowa Technika, Zeszyt 102, 187-202, Krystalizacjia i fluidyzacja, WNT Warszawa 1973.
- 9. R. Pawełczyk, Powierzchnia międzyfazowa przy barbotażu przez poziomą, podłużną szczelinę, Praca doktorska, Zakład Inż. Chem. i Konstr. Apar. PAN, Gliwice 1969.
- 10. K. Machej, Stochastyczny opis ekwimolarnej wymiany masy przy barbotażu, Inż. Chem., I, 2,177 - 200, 1971.
- 11. K. Machej, Stochastic description of equimolar mass transfer during the bubbling of a gas through a liquid, Int. Chem. Engng, 12, 1, 110 123, 1972.
- S. H. Bransom, S. Pendse, Dynamics of liquid-solid fluidization, Ind. Eng. Chem., 53, 7, 575 - 576, 1961.

- W. Wöhlk, G. Hofmann, Bauarten von Kristallisatoren, Chem.-Ing.-Tech., 57, 4, 318 -327, 1985.
- 14. S. C. Kennedy, R. H. Bretton, Axial dispersion of spheras fluidized with liquids, AIChEJ, 12, 1, 24 32, 1966.
- 15. P. Miller, W.C. Saeman, Continuous vacuum crystallization of ammonium nitrate, Chem. Eng. Prog.43, 12, 667 - 690, 1947.
- 16. W.C. Saeman, I.W. McCamy, E.C. Houston, Production of ammonium nitrate by continuous vacuum crystallization, Ind. Eng. Chem., 44, 8, 1912 1915, 1952.
- 17. P. Miller, W.C. Saeman, Properties of monocrystaline ammonium nitrate fertilizer, Ind. Eng. Chem., 40, 1, 154 - 160, 1948.
- G. Matz, Untersuchungsmethoden für die klassifizierende Krystallisation, Wärme, 70, 3, 99 - 107, 1964.
- 19. F. Rumford, J. Bain, The controlled crystallization of sodium chloride, Trans Instn Chem. Engrs, 38, 10 - 20, 1960.
- 20. A.D. Randolph, Effect of crystal breakage on crystal size distribution in a mixed suspension crystallizer, I&ECFund., 8, 1, 58 63, 1969.
- 21. J. Wójcik, Modelowanie krystalizacji fluidalnej z abrazją i idealną klasyfikacją, Chemik, 10, 541-544, 2008.
- 22. M. Smoluchowski, Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen, Zeitschrift f physik Chemie, 92, 2, 129-168, 1917.
- P. Karpiński, Mass crystallization in fluidized-bed, Pr. Nauk. Inst. Inż. Chem. Pol. Wr., Monogr. 22, 1980.

# 5. DYSPERSJA WZDŁUŻNA W KRYSTALIZATORZE FLUIDALNYM

#### **5.1. WPROWADZENIE**

Jak wynika z poprzednich rozdziałów niniejszej pracy, zastosowanie modelu idealnej klasyfikacji nie pozwala na poprawne przewidywanie składu ziarnowego produktu opuszczającego krystalizator fluidalny. Użycie do opisu procesu modelu częściowej klasyfikacji powinno poprawić otrzymywane wyniki. Jednym ze sposobów ilościowego ujęcia tego zjawiska jest uwzględnienie dyspersji wzdłużnej.

W literaturze spotkano, jak dotąd, tylko jedną obcą próbę wprowadzenia dyspersji osiowej do modelowania krystalizatora fluidalnego [1]. Przedstawiona metoda jest bardzo skomplikowana, stąd celowe jest opracowanie algorytmu, który w sposób prostszy ujmowałby wpływ tego zjawiska na proces krystalizacji fluidalnej. Porównanie wyników otrzymanych za pomocą powyższych metod z rezultatami uzyskanymi przy założeniu przepływu tłokowego kryształów oraz danymi doświadczalnymi powinno zaowocować lepszym poznaniem krystalizacji fluidalnej.

## 5.2. DYSPERSJA WZDŁUŻNA W ZŁOŻU FLUIDALNYM CIAŁO STAŁE – CIECZ

W pracy [2] opisano zjawisko częściowej klasyfikacji oraz zmierzono współczynnik dyspersji cząstek (nazywając go współczynnikiem wymieszania ciała stałego), w funkcji średnicy ziaren i prędkości fluidyzacji, podczas fluidyzacji wodą złoża, składającego się z dwóch frakcji kolorowych kulek szklanych. W pracy [3] opisano częściową klasyfikację węgla i mułu, zauważając niedostateczny rozwój teorii, uniemożliwiający obliczenie wiarygodnych charakterystyk klasyfikacji. Autorzy artykułu [4], badając mechanizmy mieszania w złożu fluidalnym, zauważyli dyfuzję analogiczną do burzliwej lub molekularnej w zależności od warunków przepływu cieczy przez złoże.

W pracy [5] na podstawie wyników [2] i obserwacji własnych przedstawiono opis dyspersji osiowej jako wyniku jednoczesnej dyfuzji (losowego ruchu cząstek) i klasyfikacji (segregacji). Wprowadzono pojęcie prędkości klasyfikacji  $v_n$  z jaką ziarna dążą do rozdziału na skutek różnic we własnościach (rozmiar, gęstość).

$$v_i = \frac{w_0 - w_i}{\varepsilon} \tag{5.1}$$

Jest ona tak zdefiniowana, że  $v_i$  równa jest różnicy prędkości względnych cząstek i płynu dla fluidyzacji i sedymentacji (dla złoża monodyspersyjnego  $v_i = 0$ ; czyli dla tych samych ziaren ich prędkość fluidyzacji jest równa prędkości względnej w stosunku do płynu). Innym wytłumaczeniem pojęcia  $v_i$  może być następujące rozumowanie: żeby utrzymać frakcję cząstek kulistych złożonych tylko z ziaren o średnicy  $d_i$  przy specyficznej porowatości  $\varepsilon_l$ , wymagana jest prędkość  $w_i$ . Jeżeli prędkość ta jest mniejsza i ma wartość w, to ziarna o średnicy  $d_i$  będą opadać z prędkością, jaka wynika z równania (5.1). Gdy zachodzi opadanie skrępowane, czyli wszystkie frakcje opadają z tą samą prędkością, prędkość pozorna zależy od szybkości wyporu cieczy przez ciało stałe, wtedy równanie (5.1) daje w wyniku prędkość sedymentacji. Ponieważ porowatość złoża zwykle zmienia się z wysokością, więc również prędkość klasyfikacji będzie ulegać analogicznym zmianom.

Podstawowymi założeniami uczynionymi w [5] były: przyjęcie, że cząstki o różnych właściwościach oddziałują na siebie tylko przez wzajemny wpływ na porowatość  $\varepsilon$  oraz że prawo Ficka można zastosować do dwuskładnikowej mieszaniny ziaren

$$s_i w_i = -D_i \frac{\partial s_i}{\partial Z} \qquad i = 1, 2 \tag{5.2}$$

gdzie  $w_i$  to prędkość dyfuzji, a  $s_i$  masowe stężenie cząstek. W stanie ustalonym  $v_i = w_i$ . Stąd na podstawie danych pomiarowych można obliczyć wartości współczynnika dyfuzji ziaren  $D_i$ (w polskim piśmiennictwie nazywanego też współczynnikiem dyspersji). Na podstawie dodatkowych założeń, jak wyznaczenie prędkości klasyfikacji dla średniej wartości  $\varepsilon$  w złożu czy zastosowanie wzoru Richardsona - Zaki [6], obliczono profile stężenia frakcji w funkcji wysokości kolumny, dla znanych z doświadczeń wartości wysokości całkowitej złoża.

Idee zawarte w [2-5] były wielokrotnie rozwijane, uzupełniane i krytykowane. W literaturze znaleziono wiele publikacji, dotyczących omawianego tematu [7-30], które zreferowano poniżej.

W pracy [7] wyznaczono współczynniki osiowego wymieszania kulek szklanych o średnicy 0.9 cm we ftalanie dwumetylu. Wykazano, że proces jest głównie typu dyfuzyjnego.

Autor przeglądowego artykułu [8] próbował korelować współczynniki dyfuzji, otrzymane na podstawie danych literaturowych, umieszczając je w liczbie  $Pe=w_0L/D_i$  w zależności od liczby  $Re=wL\rho/\eta$ . Niestety, uzyskane wyniki nie były jednoznaczne.

W pracach [9-11] przeprowadzono kompleksowe badania mieszania i klasyfikacji w złożu fluidalnym. Przy założeniu jako pierwszego przybliżenia wyników otrzymanych dla idealnej klasyfikacji oraz że wysokość złoża dla dyspersji i idealnej klasyfikacji pozostanie taka sama, wyznaczono profile stężenia cząstek w kolumnie, korzystając z wartości doświadczalnych współczynnika dyfuzji.

W [12-14], na podstawie doświadczeń i danych literaturowych, wyznaczono korelację określającą wpływ poszczególnych parametrów na dyspersję wzdłużną

$$\frac{\rho D_i}{\eta} = 0.198 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_4}{\varepsilon}\right)^{0.697} \left(\frac{w L \rho}{\eta}\right)^{1.34} \left(\frac{H}{L}\right)^{0.37} \phi^{2.24}$$
(5.3)

Równanie to jest słuszne dla

$$3 \le \frac{\rho D_i}{\eta} \le 100, 0.12 \le \frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\varepsilon} \le 0.57, 5 \le \frac{w L \rho}{\eta} \le 300,$$
$$29 \le \frac{H}{\tau} \le 520, 1 \le \phi \le 2.5$$

a średni błąd wynosi ±27%. Następnie przedstawiono oryginalną metodę numeryczną obliczania rozkładu ziaren w złożu wzdłuż wysokości. Polega ona na wyznaczeniu rozwiązań układu (5.2) dla warunków początkowych wynikających z bilansu ilości cząstek w poszczególnych klasach ziarnowych. Niewątpliwą zaletą metody jest to, że jako jedna z nielicznych pozwala wykonać obliczenia dla ilości klas granulometrycznych większej niż dwie (praktycznie została sprawdzona przez autorów dla 4 klas). Stwierdzono, że może być ona wykorzystana do projektowania krystalizatorów fluidalnych.

W [15] mylnie zinterpretowano równanie (5.1), i w konsekwencji wprowadzono nową zmienną, którą niestety również nazywano prędkością klasyfikacji

$$w = \frac{w_2 - w_1}{\varepsilon} = \frac{w_0 - w_1 - (w_0 - w_2)}{\varepsilon} = v_1 - v_2$$
(5.4)

Stwierdzono niezgodność tak otrzymanej wielkości z doświadczeniem (najprawdopodobniej na skutek zastosowania do obliczeń wzoru Richardsona - Zaki [6], który nie jest zbyt dokładny, jak wykazano w rozdziale 2 niniejszej pracy) i uzyskano własną korelację w postaci

$$\frac{w}{w_{1...} - w_{1...}} = 2.5 \left( \frac{w_0 - w_{sof}}{w_{1...}} \right) \quad dia \frac{w_0}{w_{1...}} < 0.4 \quad lub \quad 0.4 < \varepsilon \le 0.8$$
(5.5)

przy czym do obliczenia prędkości opadania swobodnego ziaren wia użyto wzoru

$$Re = \left[\frac{23}{Ga} + \frac{0.6}{Ga^{0.5}}\right]^{-1} \frac{1}{1 + 2.35 \frac{L}{D_c}}, \quad 700 < Ga < 2000$$
(5.6)

Autorzy [16, 17] badali zachowanie się binarnych zawiesin kulek szklanych w wodzie i oleju parafinowym. Opracowali metodę obliczeń profili stężeń za pomocą liniowych funkcji odległości od dna strefy przejściowej, do których parametry otrzymali z danych doświadczalnych z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów.

W pracy [18] opracowano prostą metodę pomiaru współczynnika dyspersji na podstawie wariancji liczby cząstek w danej sekcji złoża podczas relaksacji.

W artykule [19] kontynuowano badania opisane w [15]. Za pomocą równań (5.5, 5.6) otrzymano kilka korelacji do obliczania współczynnika dyspersji, przy czym najdokładniejsza ma następującą postać

$$\frac{D_i \rho}{\eta} = 70 \left( \frac{w_0 \rho^{1/3}}{g^{1/3} \eta^{1/3}} \right)^{2/3} \quad dla \quad 0.5 < \varepsilon < 0.9, \ 0.002 < w_0 < 0.3 \ ms^{-1}$$
(5.7)

Do wyznaczenia  $w_{mf}$  użyto formuły zaczerpniętej z pracy [31]

$$\frac{w_{a}L\rho}{\eta} = \sqrt{(33,7)^2 + 0.0408Ga - 33,7}$$
(5.8)

W pracy [20] przedstawiono iteracyjną metodę wyznaczania rozkładu stężeń i porowatości w stanie ustalonym. W odróżnieniu od [5, 11] profil porowatości nie jest zakładany, lecz otrzymywany w wyniku obliczeń. Współczynniki dyspersji wykorzystane w metodzie trzeba wyznaczyć doświadczalnie lub skorzystać z literatury. W tych warunkach metoda daje dobrą zgodność z eksperymentem.

W artykule [21] przeprowadzono krytyczną ocenę modelu Kennedy'ego i Brettona [5] oraz następnych prób rozwiązania układu równań (5.2). Stwierdzono, że współczynnik dyspersji  $D_i$  najlepiej uważać za dostosowujący parametr w modelu półempirycznym. Przedstawiono własny sposób obliczania profilu stężenia mieszaniny dwuskładnikowej w złożu. Rozważono wpływ intensywności wymieszania na wysokość złoża. Dla danej mieszaniny ciała stałego największa wysokość złoża wystąpi w przypadku idealnej klasyfikacji, a najmniejsza podczas całkowitego wymieszania. W [22] zaprezentowano zastosowanie metody opisanej w [20] do obliczeń fluidalnej kolumny adsorpcyjnej.

W pracy [23] rozważono dyspersję wzdłużną w złożu o cząstkach o różnej gęstości i rozmiarach. Trudności modelowe rozwiązano zakładając zależności wielomianowe profilu stężenia w złożu od wysokości.

Praca [24] podjęła próbę rozdzielenia kulek szklanych o polidyspersyjnym rozkładzie ziarnowym (90÷200μm) w złożu fluidyzowanym wodą. Zaobserwowano istnienie stref idealnej klasyfikacji poprzedzielanych strefami wymieszania, co potwierdza rozważania [5, 16, 17, 21].

W referacie [25] przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych weryfikujących zależności prędkości segregacji i współczynnika dyspersji cząstek w funkcji porowatości złoża. Stwierdzono, że zalecane dotychczas metody ich obliczania (np. równanie (5.5)) dają duże różnice w stosunku do wartości pomiarowych. Wzór (5.3) daje poprawne wartości współczynnika dyspersji dla cząstek mniejszych od 1.9 mm.

Rozważania w artykułach przeglądowych [26, 27] mogą być podstawą do dalszych badań modelowych i doświadczalnych, szczególnie dla mieszanin dwuskładnikowych.

W pracy [28], na podstawie publikacji [12-14, 31], opracowano algorytm obliczeń profilu stężenia w złożu. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że zastosowanie średniej porowatości  $\varepsilon$  (jak dla idealnego wymieszania) znacznie zaniża całkowitą wysokość aparatu. Wniosek ten jest zgodny z rozważaniami [21].

Artykuł [29] przedstawia wyniki badań doświadczalnych dyspersji osiowej dla niskich liczb Renoldsa. Autorzy otrzymali następującą korelację

$$\frac{D_i \rho}{\eta} = 500 e^{0.43} \exp\left[-20.5(0.75 - \varepsilon)^2\right]$$
(5.9)

przy czym e to szybkość dyssypacji energii w m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup> i  $8 \cdot 10^{-5} < e < 0,44$ ,  $0,15 < Re < 100, 0,41 < \varepsilon < 93$ .

W monografii [30] autor dokonał m.in. przeglądu literatury i porównania różnych korelacji i metod obliczeniowych współczynnika dyspersji wzdłużnej. Między wynikami uzyskanymi przez poszczególnych cytowanych autorów, dla tych samych przepływów, istnieją znaczne rozbieżności, które dotyczą nie tylko bezwzględnych wartości współczynników dyspersji, lecz także wpływu parametrów określających przepływ. Można stwierdzić, że w wielu przypadkach przedstawione wyniki są obarczone błędami, wynikającymi z niewłaściwego

zastosowania i interpretacji równania dyfuzji. Przeliczenia wykonane dla potrzeb niniejszej pracy w pełni potwierdzają powyższe wnioski.

Jak widać, z przedstawionego powyżej przeglądu, aktualny stan znajomości zjawiska dyspersji wzdłużnej jest w dalszym ciągu niewystarczający dla uzyskania dokładnych korelacji opisujących hydrodynamikę złoża fluidalnego ciało stałe-ciecz.

### 5.3. DYSPERSJA WZDŁUŻNA W KRYSTALIZATORZE FLUIDALNYM

### 5.3.1. Model japoński [1]

W artykule [34] przedstawiono algorytm obliczeń wysokości krystalizatora fluidalnego z idealną klasyfikacją korzystający z pojęcia HTU (Height per Transfer Unit). Na podstawie powyższej pracy, uwzględniając dyspersję wzdłużną, opracowano nowy sposób obliczeń wysokości aparatu i rozkładu ziarnowego produktu [1].

Autorzy założyli, że prędkość opadania swobodnego kryształów można obliczyć ze wzoru  $w_{\pm} = kL$  (5.10)

natomiast prędkość sedymentacji za pomocą następującej formuły

$$w = 1,158 w_{\infty} \varepsilon^3$$
 - wzór Suwy [34] (5.11)

Inne założenia to: znany jest rozkład ziarnowy szczepionki  $(y_1)$ . Współczynnik dyspersji wzdłużnej kryształów jest taki sam jak kulek szklanych fluidyzowanych wodą i pozostaje stały w złożu (nie zmienia się z rozmiarem kryształów). Do wyznaczenia jego wartości zaproponowano wykres w postaci

$$\frac{D_i \Delta \rho}{\eta} = f(Re) \, dla \, 2 < Re < 300 \tag{5.12}$$

Dla potrzeb niniejszej pracy odczytano z tego wykresu wartości współczynników linii prostej uzyskując równanie:

$$\frac{D\Delta\rho}{\eta} = 88,97 Re^{0.306} dla \, 2 < Re < 300 \tag{5.13}$$

Pierwszym krokiem jest ustalenie bezwymiarowego rozmiaru produktu w stosunku do szczepionki oraz bezwymiarowego przesycenia:

$$y^* = \frac{L_{\mu}}{L_{in}}, \quad \phi_y = 1 + \frac{(y^3 - 1)(\phi - 1)}{y^{*'} - 1}, \quad gdzie \quad \phi = \frac{\Delta C_{in}}{\Delta C_{out}}$$
 (5.14)

W pracy [34] przyjęto, że wzrost kryształów zachodzi dwuetapowo: najpierw substancja rozpuszczona dyfunduje do powierzchni kryształu, a następnie zachodzi reakcja powierzchniowa, czyli wbudowanie do sieci krystalicznej tego co przedyfundowało. W celu ujęcia tych zjawisk zaproponowano dwa współczynniki, które mają je uwzględniać explicite. W tym miejscu można zauważyć, że w rzeczywistości tzw. dwuetapowy wzrost to nie dwa etapy wzrostu, ale dwa zjawiska, które wpływają na wynikową szybkość wzrostu.

Należy wyznaczyć charakterystyczny współczynnik dyfuzji (CFD - Characteristic Factor of Diffusion) dla ziaren produktu

$$CFD^* = \int \frac{y^{10/3} dy}{(1 - \varepsilon_2 y^{-1/3}) (1 + (\phi - 1)(y^3 - 1)/(y^{*1} - 1))}$$
(5.15)

Kolejny krok to obliczenie charakterystycznego współczynnika reakcji powierzchniowej produktu (CFSR - Characteristic Factor of Surface Reaction)

$$CFSR^* = \int \frac{y^3 dy}{(1 - \varepsilon_2 y^{-1/1}) \left(1 + (\phi - 1)(y^3 - 1)/(y^{*'} - 1)\right)}$$
(5.16)

$$CFSR_{y} = f(y, \phi_{y}) \tag{5.17}$$

a następnie określenie wymaganej wysokości złoża dla odpowiednich klas ziarnowych  $Z_y = A1(CFD_y) + A2(CFSR_y)$  (5.18)

gdzie 
$$Al = 0.5968 \frac{f' \varepsilon_{in} \rho_s k^2 l_{in}^{14/3} \phi}{M D^{2/3} C' w_0^{1/3} \Delta C_{out}}$$
 (5.19)

$$A2 = 0.9549 \frac{f' \rho k^2 l' \phi}{fMK_R \Delta C_{out}}$$
(5.20)

Z kolei dla całej wysokości krystalizatora i odpowiednich klas ziarnowych

$$D_{i} \ln \frac{X_{L}(Z)}{X_{L}(Z^{*})} = \frac{G}{\varepsilon_{in}} \left[ A \ln \int_{CFD}^{CFD} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon} - y^{*} \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{in}} \right)^{2} \right] d(CFD) + A 2 \int_{CFSR}^{CFSR} \left[ \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon} - y^{*} \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{in}} \right)^{2} \right] d(CFSR) \left[ (5.21) \right]$$

wyznaczenie  $D_i$  z równania (5.13) dla cząstek produktu (z założenia  $D_i$  jest takie same dla wszystkich klas ziarnowych,  $X_L(Z)$  to funkcja gęstości prawdopodobieństwa stężenia masowego cząstek o rozmiarze L).

Następnym etapem jest obliczenie profilu stężenia ciała stałego  $X_L(Z)/X_L(Z)$  na podstawie wartości uzyskanych z (5.21) i  $D_i$  oraz sumy  $\Sigma_Z$  wielkości  $X_L(Z)\Delta Z/X_L(Z^*)$  wzdłuż całej wysokości krystalizatora.

Kolejny krok to obliczenie

$$\int_{0}^{x} X_{L}(Z) dZ = \frac{\rho_{s}}{L_{s}} \frac{A l y^{10/3} + A 2 y^{3}}{1 + \frac{(\phi - 1)(y^{3} - 1)}{y^{s^{2}} - 1}}$$
(5.22)

i wyznaczenie  $X_L(Z^*)$  na podstawie  $\Sigma_Z$  i równania (5.22) oraz dla odpowiednich klas granulometrycznych wzdłuż wysokości krystalizatora obliczenie  $X_L(Z)$ .

Na końcu określenie rozkładu ziarnowego produktu dla  $Z_{y^*}$  (odczytanie wartości  $X_L(Z)$  dla poszczególnych klas ziarnowych na wysokości  $Z_{y^*}$ ).

Wypada w tym miejscu zaznaczyć, że oryginalnie wydrukowane w pracy [1] odpowiedniki równań (5.19, 5.20, 5.22) różnią się od przedstawionych powyżej. Jest to skutkiem usunięcia błędów drukarskich wykrytych podczas wyprowadzenia.

Podsumowując powyższy przegląd metody japońskiej, należy zauważyć, że zastosowanie wzorów (5.10 i 5.11) w świetle rozważań przedstawionych w rozdziale 2 budzi duże wątpliwości, jeśli chodzi o ich uniwersalność i dokładność. Sama metoda HTU z uwagi na swoje uproszczone założenia jest mało dokładna i stąd coraz rzadziej stosowana. Jednak niewątpliwą jej zaletą jest otrzymanie po raz pierwszy polidyspersyjnego rozkładu ziarnowego produktu, który dobrze oddpowiada w tym przypadku wartościom doświadczalnym.

#### 5.3.2. Model wlasny

Równanie bilansu populacji jest, jak wiadomo, formą przedstawienia zasady zachowania liczby kryształów w krystalizatorze. Na podstawie [35, 36] dla funkcji stężenia liczbowego cząstek c w stanie ustalonym, gdy szybkość wzrostu kryształów jest niezależna od rozmiaru ziaren (zasada *McCabe'a*), i gdy występuje dyspersja osiowa w aparacie cylindrycznym (a współczynnik dyspersji jest niezależny od rozmiaru ziaren), bez wewnętrznych źródeł cząstek może być ono zapisane jako

$$w_{z}(L,\varepsilon)\frac{\partial c}{\partial Z} + G_{L}(S)\frac{\partial c}{\partial L} = D_{l}\frac{\partial^{2}c}{\partial Z^{2}}$$
(5.23)

167

z warunkami brzegowymi

$$c(L) = c(0-,L) = c(0+,L) - D \left. \frac{\partial c}{\partial Z} \right|_{Z=0+}, \quad c(Z,L < L_0) = 0, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial Z} \right|_{Z=H} = 0$$

Jest to, jak wiadomo, równanie różniczkowe cząstkowe rzędu drugiego, paraboliczne w postaci kanonicznej, które ma jedną rodzinę charakterystyk. Jego rozwiązanie analityczne, przy odpowiednim warunku początkowym, warunkach brzegowych oraz związanych z procesem warunkach pomocniczych, jest praktycznie bardzo trudne. Rozwiązanie numeryczne np. metodą Laxa-Wendroffa lub Cranka-Nicholsona sprowadza się do rozwiązania macierzy trójdiagonalnej w każdym kroku iteracji.

Podobne podejście zastosowano w pracy [37] do analizy masowej funkcji rozkładu ziarnowego przy modelowaniu części chłodzącej ciągłego krystalizatora. W celu otrzymania zmian rozkładu ziarnowego z wysokością krystalizatora, podejście takie wymaga rozwiązania układu równań różniczkowych cząstkowych II rzędu dla każdej warstwy obliczeniowej.

Alternatywnie, zamiast bilansu populacji można rozważać wektor strumienia przepływających cząstek wzdłuż zewnętrznej współrzędnej Z i wewnętrznej L w przestrzeni Lagrange'a (przestrzeni fazowej ziaren). Przestrzeń taka składa się z minimalnej ilości współrzędnych, pozwalających na opisanie własności rozkładu ziarnowego. Dla wygody można ją podzielić na dwa regiony: współrzędnych zewnętrznych (zwykle przestrzennych) i współrzędnych wewnętrznych. Współrzędne wewnętrzne odnoszą się do własności każdego indywidualnego ziarna (np. rozmiar, wiek, skład chemiczny, energia wewnętrzna).

Aby uwzględnić wpływ dyspersji na skutek losowej fluktuacji prędkości przepływu ziaren, na podstawie artykułu [35] i monografii [36], dodano składnik dyfuzyjny.

$$\vec{N} = \left(w_z c - D_i \frac{\partial c}{\partial Z}\right) \vec{i}_z + (G_L c) \vec{i}_L$$
(5.24)

## 5.3.2.1. Uproszczony model matematyczny procesu

W przypadku gdy szczepionka jest polidyspersyjna, szczególnego znaczenia nabiera rozkład czasów przebywania ziaren o różnych rozmiarach początkowych. Rozpatrując proces stacjonarny dla współrzędnej wektora strumienia cząstek w kierunku osi *Z*, można zaobserwować, że dla każdej klasy ziarnowej *i* jest ona stała we wszystkich warstwach (w tych klasach w których szczepionka opada, czyli rośnie). Założono tu niezależne śledzenie każdej początkowej klasy ziarnowej wzdłuż krystalizatora. W przypadku znajomości gradientu stężenia można by obliczyć stężenie cząstek w kolejnych warstwach. W tym celu zastosowano metodę linii, zamieniającą układ równań różniczkowych cząstkowych w układ

równań różniczkowych zwyczajnych. Pochodną przybliżono różnicą I rzędu. Stąd stężenie liczbowe kryształów można przedstawić następująco

$$c_i \approx \frac{-N_i - c_{0i} \frac{D}{\Delta Z}}{-u_i - \frac{D}{\Delta Z}}$$
(5.25)

Znaki minus w powyższym wzorze odpowiadają ujemnemu zwrotowi strumienia cząstek opadających w krystalizatorze, a  $c_{0i}$  oznacza stężenie liczbowe kryształów o jeden poziom wyżej. Przyjęte założenia powodują, że dana klasa ziarnowa ma stały czas przebywania, a dyspersja wzdłużna sprowadza się do pseudokonwekcji.

Liczbę Pecleta dla krystalizatora można zdefiniować jako

$$Pe = \frac{Zu_i}{D}.$$
(5.26)

Kiedy  $Pe \rightarrow 0$  (małe  $u_i$  lub/i duże D), dyspersja jest tak istotna, że w aparacie panuje idealne wymieszanie; gdy  $Pe \rightarrow \infty$  (duże  $u_i$  lub/i małe D), w krystalizatorze występuje przepływ tłokowy [38].

Obliczenia rozpoczyna się od góry krystalizatora, kontynuując je aż do osiągnięcia przez roztwór przesycenia włotowego na dole aparatu. Na podstawie wyprowadzonych zależności teoretycznych opracowano program komputerowy w języku VISUAL FORTRAN, za pomocą którego przeprowadzono odpowiednie symulacje. Wykorzystano numeryczną metodę linii [39]. Przetestowano przypadek krystalizacji chloranu sodu [1, 34] przy stałym stężeniu zasilania i odbioru roztworu. W celu uzyskania bardziej powtarzalnych wyników zastosowano równomierny rozkład szczepionki. Zakres rozmiarów ziaren [0,06; 0,611mm] podzielono na 39 równomiernych klas ziarnowych. Współczynnik dyspersji wzdłużnej wynosił 1,055 m<sup>2</sup>/h. W trakcie obliczeń przetestowano długość kroku  $\Delta Z$  w celu zapewnienia zbieżności rozwiązania.

Rozważono wpływ różnych czynników, m.in. prędkości roztworu [1-30 m/h], wielkości i rozkładu strumienia szczepionki, porowatości złoża na omawiany rozkład czasów przebywania kryształów oraz rozkład rozmiarów produktu, przy założeniu idealnej klasyfikacji oraz w przypadku wystąpienia dyspersji wzdłużnej. Wybrane wyniki przedstawiono na wykresach. Rysunek 5.1 pokazuje rozkład czasów przebywania ziaren w krystalizatorze fluidalnym z idealną klasyfikacją, rys. 5.2 – porównanie czasów przebywania kryształów dla dyspersji i idealnej klasyfikacji, rys. 5.3 – porównanie przyrostu



rozmiaru kryształów dla dyspersji i idealnej klasyfikacji, a rys. 5.4 – porównanie wartości liczby *Pe* w krystalizatorze dla różnych klas ziarnowych i prędkości roztworu.

Rys. 5.1. Rozkład czasów przebywania ziaren w krystalizatorze fluidalnym z idealną klasyfikacją Fig. 5.1. Residence time distribution of particles in fluidised-bed crystallizer



Rys. 5.2. Porównanie czasów przebywania kryształów dla dyspersji i idealnej klasyfikacji Fig. 5.2. Residence time of crystals comparison for dispersion and classification



Rys. 5.3. Porównanie przyrostu rozmiaru kryształów dla dyspersji i idealnej klasyfikacji Fig. 5.3. Comparison of crystal size increase for dispersion and ideal classificaction



Rys. 5.4. Porównanie wartości liczby Pecleta w krystalizatorze dla różnych klas ziarnowych i prędkości roztworu

Fig. 5.4. Peclet number for different size classes and solution velocity

#### 5.3.2.2. Wnioski

• Na pierwszy rzut oka zaskakujący jest fakt większych czasów przebywania większych ziaren dla większych prędkości przepływu, co jest związane z większą prędkością opadania. Zerowe czasy przebywania dla mniejszych frakcji przy wyższych prędkościach roztworu są skutkiem porywania kryształów przez roztwór. Największe ziarna mają najkrótszy czas przebywania, bo najszybciej opadają. Analogicznie do wykresu rozkładu czasów przebywania (rys. 5.1) wygląda funkcja przyrostu rozmiaru poszczególnych frakcji, która jest proporcjonalna do czasu przebywania.

 Zauważono również spadek porowatości złoża na dole krystalizatora ze wzrostem prędkości przepływu oraz wzrost wysokości aparatu. Ostatnia zależność jest najprawdopodobniej związana ze wzrostem czasu przebywania.

• Rozkład ziarnowy produktu w porównaniu do rozkładu szczepionki ulega zawężeniu na skutek wymywania najdrobniejszych ziaren oraz największego przyrostu trochę większych frakcji, które zostają zatrzymane w złożu, a najmniejszego przyrostu największych klas ziarnowych.

 Największy wpływ dyspersji wzdłużnej obserwuje się dla najdrobniejszych frakcji i najmniejszych prędkości roztworu (rys. 5.2).

• W badanym zakresie dyspersja wzdłużna powoduje spłaszczenie rozkładu ziarnowego na skutek nierównomiernej zmiany czasu przebywania frakcji (rys. 5.3) oraz nieznaczny wzrost wysokości aparatu.

• Jak podano w [38], dla liczb Pecleta o wartości powyżej 16 praktycznie mamy do czynienia z przepływem tłokowym. Z wykresu (rys. 5.4) można odczytać, że mniejsze wartości tego kryterium występują dla prędkości roztworu poniżej 10 m/h. W pracy [1] zastosowano prędkość z zakresu 21-44 m/h, co oznacza Pe > 16; stąd założenie o przepływie tłokowym roztworu wydaje się do przyjęcia. Warto też zauważyć, że w rzeczywistym aparacie otrzymamy tylko jedną krzywą Pe(L), bo prędkość ta jest ustalona.

• Największy wzrost czasów przebywania obserwuje się dla najmniejszych wartości liczby Pecleta niezależnie od prędkości roztworu (rys. 5.2 i 5.4).

 Zastosowanie metody linii ze schematem różnicowym o dokładności II rzędu, w badanym przypadku, niestety prowadzi do rozbieżności i oscylacji rozwiązań.

#### 5.3.2.3. Własny model matematyczny procesu

Powróćmy do równania (5.23).

$$w_{r}(L,\varepsilon)\frac{\partial c}{\partial Z} + G_{L}(S)\frac{\partial c}{\partial L} = D_{r}\frac{\partial^{2}c}{\partial Z^{2}}$$

(5.23)

Jak wiadomo, jest to równanie różniczkowe cząstkowe paraboliczne o wsółczynnikach nieliniowych. Aby je rozwiązać, konieczne jest zastosowanie stabilnej i zbieżnej metody numerycznej.

Spośród wielu dostępnych metod o takich właściwościach [39] wybrano po testach wstępnych metodę niejawną Forward L Central Z (FLCZ) str. 111-115. Na początku należy przekształcić powyższe równanie do następującej postaci

$$\frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} + \left(-\frac{w}{D_i}\right)\frac{\partial c}{\partial Z} = \frac{G_i}{D_i}\frac{\partial c}{\partial L}$$
(5.27)

Dziedzinę funkcji należy zdyskretyzować na *n* klas ziarnowych o szerokości  $\Delta L$  oraz określić wielkość kroku  $\Delta Z$ , czyli wysokość warstwy. Teraz można wykorzystać schemat różnicowy *FLCZ*. Należy przy tym pamiętać, że przyrost rozmiaru klasy ziarnowej w warstwie jest zwykle znacznie mniejszy od  $\Delta L$  i równy *delL*<sub>i</sub>, którego wartość można obliczyć korzystając z równania chrakterystyki, popełniając przy tym najmniejszy błąd

$$\frac{1}{\Delta Z^2} \left( u_{i+1,j+1} - 2u_{i,j+1} + u_{i-1,j+1} \right) + \frac{1}{2\Delta Z} \left[ -\frac{w_e}{D_i} \left( u_{i+1,j+1} - u_{i-1,j+1} \right) \right] = \frac{G_L}{D_i} \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{delL_i}$$
(5.28)

Jak widać, z porównania równań (5.27) i (5.28) wyrażenia  $u_{ij}$  oznaczają wartości stężenia liczbowego c cząstek w odpowiednich węzłach siatki. Grupując niewiadome po lewej, a wiadome po prawej stronie równania, uzyskuje się

$$\left(\frac{1}{\Delta Z^2} + \frac{w_z}{2\Delta ZD}\right)u_{i-1,j+1} - \left(\frac{2}{\Delta Z^2} + \frac{G_z}{delL_zD_z}\right)u_{i-1,j+1} + \left(\frac{1}{\Delta Z^2} - \frac{w_z}{2\Delta ZD_z}\right)u_{i-1,j+1} = -\frac{G_z}{delL_zD_z}u_{i,j}$$
(5.29)

Znając wartości  $u_{i,j}$  dla warstwy wyższej, można wyliczyć  $u_{i,j+1}$  dla warstwy następnej, korzystając np. z metod odwracania macierzy. Wygodniej jest jednak użyć rekurencyjnego algortmu Thomasa (nazywanego również metodą pragonki) dla rozwiązania powstałego w ten sposób układu równań, który można zapisać za pomocą równania macierzowego, zawierającego macierz trójdiagonalną. Wyrażenia w nawiasach w powyższym równaniu są zależne od rozmiaru ziaren i ich stężenia. Zapisując je dla prostoty w postaci współczynników dla danej warstwy, uzyskuje się następującą macierz.

Wtedy układ równań ma następującą postać

$$[A][U] = [D]$$

(5.31)

(5.32)

(5.33)

(5.30)

przy czym [U] i [D] są macierzami jednokolumnowymi i zawierają: pierwsza niewiadome  $u_1$ ,  $u_2, ..., u_n, ..., u_n$ ; druga wiadome  $d_1, d_2, ..., d_n, ...d_n$ .

W celu skorzystania z algorytmu rekurencyjnego Thomasa należy przekształcić układ równań (5.31) na [B][U] = [I], czyli zamienić macierz (5.30) na dwudiagonalną górną, a [D] na [I] w następujący sposób

przy czym

$$\begin{array}{l} \beta_{i} = c_{i} / b_{i} \\ \gamma_{1} = d_{i} / b_{i} \\ \left[ \begin{array}{c} \beta_{i+1} = \frac{c_{i+1}}{b_{i+1} - a_{i+1}\beta_{i}} \\ \gamma_{i+1} = \frac{d_{i+1} - a_{i+1}\gamma_{i}}{b_{i+1} - a_{i+1}\beta_{i}} \end{array} \right] \qquad \qquad i = 1, 2, ..., n-1 \label{eq:generalized_states}$$

Teraz zaczynając od i = n-1, n-2, ..., kończąc na l można rekurencyjnie wyliczyć kolejne niewiadome  $u_i$  bo  $u_n$ , jest wprost równe  $\gamma_n$ . I tak

$$u_i = \gamma_i - \beta_i u_{i+1}$$
 dla  $i = n - 1, n - 2, ..., 1$  (5.34)

Do prawidłowego rozwiązania omawianego równania (5.23) potrzebne są również dwa warunki brzegowe dla współrzędnej Z i warunek początkowy dla L.

$$c(L) = c(0-,L) = c(0+,L) - D_i \frac{\partial c}{\partial Z} \bigg|_{z=0+} \qquad c(Z,L < L_0) = 0, \qquad \frac{\partial c}{\partial Z} \bigg|_{z=0+} = 0$$

Należy zauważyć, że wg podręcznika [38] układ jest zamknięty. Spośród wielu przetestowanych dla potrzeb tej pracy możliwych warunków dodatkowych wybrano następujące: 1. Określenie w górnej warstwie rozmiaru szczepionki  $L_0$  i  $\varepsilon_0$  oraz prędkości przepływu roztworu przez krystalizator.

2. Założenie przesycenia na wlocie i wylocie z krystalizatora. Prowadzenie obliczeń od góry aparatu przez kolejne warstwy aż do osiągnięcia przesycenia wlotowego, z uwzględnieniem warunku Dankwertsa.

3. Rozmiar maksymalny kryształów powinien być wystarczająco duży, aby zapewnić dla niego praktycznie zerowy udział masowy (rys. 5.8 -  $L_{max} = 0.65 \cdot 10^{-4} m$ ).

Powyższe rozważania wprowadzono do programu obliczeniowego wykonanego w Compaq Visual Fortranie, modyfikując algorytm przedstawiony w rozdziale 4 (4.4.3.1).

#### 5.4. SYMULACJA BELCU i TURTOI [43]

Autorzy artykułu [43] opracowali program komputerowy do symulacji krystalizatora fluidalnego do produkcji siarczanu amonu. Kształt aparatu był paraboidalny wypukły z możliwością korekcji do stożka ściętego. Do obliczenia prędkości fluidyzacji użyto wzoru Vragova (patrz rozdział 2 niniejszej pracy). Krystalizator podzielono na trzydzieści komórek obliczeniowych, które mają uwzględnić odstępstwa od idealnego mieszania (wg rozważań teoretycznych przy ilości komórek równej jeden zachodzi mieszanie idealne, natomiast gdy ich liczba dąży do nieskończoności, występuje idealny przepływ tłokowy). Dla dolnych komórek obliczeniowych przyjęto w referowanej pracy [43] stałe przesycenie robocze odpowiadające 95% depozycji masy na produkcie krystalicznym. Należy tu pamiętać, że przesycenie zasilania jest na pewno wyższe (warunek Dankwertsa) i trzeba sprawdzić żeby nie przekroczyło 100%. Założono, że nukleacja zachodzi w każdej celi, a ilość zarodków równoważy odbiór produktu. Do obliczeń użyto danych dla siarczanu amonu. Stwierdzono silny wpływ geometrii krystalizatora na przebieg procesu. Najlepszym wariantem dla takiego parametru procesu, jakim jest zawartość ciała stałego, jest kształt ściętego stożka. W celu uniknięcia spontanicznej nukleacji wtórnej zaleca się redukcję przesycenia wlotowego przez przyjęcie maksymalnie dopuszczalnej wartości górnej średnicy stożka. W krystalizatorze zachodzi bardzo silna samoregulacja. Zmiany ważnych parametrów procesu: rozmiary kryształów, stopnia recyrkulacji są tłumione przez modyfikacje masy fluidyzowanych kryształów. Niestety, w artykule [43] nie określono rozkładu ziarnowego produktu, a rozważano jedynie produkt monodyspersyjny.

## 5.5. ZASTOSOWANIE PRZEPŁYWU TŁOKOWEGO DO OBLICZENIA SKŁADU ZIARNOWEGO PRODUKTU Z KRYSTALIZATORA FLUIDALNEGO [44]

Główną wadą sposobów opartych na idealnej klasyfikacji (przy ich prostocie obliczeniowej) jest to, że wynikowy produkt krystaliczny jest monodyspersyjny.

W pracy [45] przeprowadzono udaną próbę modelowania krystalizatora fluidalnego ciągłego, omijającą powyższą niedogodność, za pomocą kaskady krystalizatorów MSMPR (idealnych krystalizatorów zbiornikowych ciągłych). Liczbę aparatów w kaskadzie dobierano arbitralnie, porównując wynik modelowania z doświadczeniem. Naturalną konsekwencją zastosowania kaskady, przy liczbie aparatów dążącej do nieskończoności, jest w inżynierii procesowej przepływ tłokowy. Poniżej przedstawiono na bazie artykułu autora [44] własną propozycję wykorzystującą ten fakt i pozwalającą na wyznaczenie w uproszczony sposób rozkładu ziarnowego produktu.

Na rys. 5.5 umieszczono schemat omawianego krystalizatora fluidalnego. Szczepionka krystaliczna o stałym strumieniu liczbowym  $\bar{N}$  jest podawana na górze aparatu. Na dole urządzenia dopływa roztwór o przesyceniu  $S_1$  z natężeniem przepływu czystego rozpuszczalnika  $V^*$ . Gdy przepływa do góry złoża, traci on swe przesycenie kosztem narastania opadających ku dołowi kryształów. Produkt krystaliczny odbierany na dole złoża ma takie samo liczbowe natężenie przepływu  $\bar{N}$  jak szczepionka. Na górze złoża porowatość wynosi  $\varepsilon_2$ , na dole  $\varepsilon_1$ .

#### Założenia

- 1. Aparat ma kształt cylindryczny.
- 2. Przepływ tłokowy kryształów w dół złoża.
- 3. Rozkład ziarnowy szczepionki i jej strumień liczbowy N.

- 4. Liniowa szybkość wzrostu kryształów jest niezależna od ich rozmiarów (zasada Mc Cabe'a) i może być przedstawiona równaniem  $G_L = k_g S^g$ .
- 5. Znane są wszystkie dane potrzebne do zamknięcia bilansu masowego.



Rys 5.5. Schemat cylindrycznego krystalizatora fluidalnego Fig. 5.5. Cylindrical fluidised-bed crystallizer diagram

Założenie upraszczające o przepływie tłokowym kryształów wymaga krótkiej dyskusji. Jak wiadomo, w rzeczywistym procesie krystalizacji fluidalnej nie jest ono spełnione, na skutek częściowej klasyfikacji oraz wymywania najdrobniejszych ziaren ze złoża (porywania ich przez przepływający ku górze aparatu strumień roztworu). Po pominięciu tych efektów przyjęto w pierwszym przybliżeniu, że występuje tu zjawisko analogiczne do sedymentacji skrępowanej z granicą mętności, kiedy wszystkie ziarna na danym poziomie opadają z taką samą prędkością, zależną tylko od stężenia ciała stałego. Konsekwencją tego założenia jest przesunięcie równoległe rozkładu liczbowego kryształów wzdłuż osi odciętych (rozmiarów charakterystycznych) na wykresie c=f(L) (rys. 5.2). Interesujące wydaje się porównanie wyników uzyskanych na tej podstawie z danymi doświadczalnymi.

Poniżej przedstawiono proponowany algorytm obliczeniowy.

1. Podział na klasy ziarnowe  $\Delta L = (L_1 - L_2)/m$ , warunki początkowe  $\varepsilon = \varepsilon_2$ ,  $S = S_2$ , H = 0,  $\tau = 0$ .

2. 
$$\Delta S = \frac{\rho_s \psi_v \sum \vec{N}(L) \times (3L^2 \Delta L + 3L \Delta L^2 + \Delta L^3)}{V^* \rho_r}$$
 Jesli rozmiar wszystkich kryształow w war-

stwie wzrośnie o  $\Delta L$ , to przesycenie musi zmaleć o  $\Delta S$  (bilans masowy).

3.  $G_1 = k \left(S + \frac{\Delta S}{2}\right)^{*}$  liniowa szybkość wzrostu kryształów w warstwie liczona jest dla

przesycenia średniego.

- 4.  $\Delta \tau = \frac{\Delta L}{G_L}$ ,  $\tau := \tau + \Delta \tau$ ,  $S := S + \Delta S$ .
- 5.  $n = N \Delta \tau$ , ilość ziaren w warstwie zależy od czasu przebywania i strumienia kryształów przepływającego przez warstwę, równego strumieniowi szczepionki.
- 6.  $\Delta Z = \frac{\Psi_F \sum n_i l_i^3}{F(1-\varepsilon)}$  wysokość warstwy zależy od jej porowatości oraz objętości wszystkich ziaren znajdujących się w niej,  $n_i$  oznacza tu ilość kryształków danej klasy ziarnowej (o rozmiarze  $L_i$ ) w warstwie.

7.  $H=H+\Delta Z$ .



Rys. 5.6. Przykładowe rozkłady ziaren szczepionki i produktu w przypadku przepływu tłokowego kryształów w krystalizatorze fluidalnym

- Fig. 5.6. Example of size distribution of seed and product from fluidised-bed piston flow crystallizer
- 8. Zastosowanie przesunięcia wymiarów ziaren (przepływ tłokowy)  $\vec{N}$  (L)<sub>następny</sub> =  $\vec{N}$  (L- $\Delta L$ )<sub>poprzedni</sub>. Wszystkie ziarna będące w danej warstwie po wzroście o  $\Delta L$  przechodzą do warstwy niższej ze strumieniem liczbowym  $\vec{N}$  stałym. Natomiast strumienie
poszczególnych klas ziarnowych zmieniają się w taki sposób, że strumień danej klasy ziarnowej w warstwie niższej to ten sam strumień co strumień liczbowy klasy poprzedniej w warstwie wyższej. Jest to skutek wzrostu wszystkich kryształów w warstwie o  $\Delta L$ .

9.  $\varepsilon_{nastepne} = 1 - \frac{\sum V_{i \text{ popraednie}}}{\sum V_{i \text{ nastepne}}} (1 - \varepsilon_{popraednie})$  na skutek przepływu tłokowego porowatość

w warstwie następnej jest ściśle związana z porowatością w warstwie poprzedniej.

 Powrót do kroku 2, przeprowadzenie kolejnych pętli obliczeniowych aż do przejścia przez wszystkie warstwy obliczeniowe z równoczesnym sprawdzaniem bilansu masowego (końcowe S powinno być równe S<sub>I</sub>).

Powyższy sposób obliczeń przedstawiono na rys. 5.7 w postaci schematu blokowego.

## 5.6. WYNIKI OBLICZEŃ I PODSUMOWANIE

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono obliczenia sprawdzające proponowane metody. Skorzystano z danych doświadczalnych opublikowanych w pracach [1, 34] dla chloranu sodu. W celu wyznaczenia wartości stałych *A1 i A2* z równań (5.18, 5.19) konieczne było oszacowanie współczynnika dyfuzji NaClO<sub>3</sub> w nasyconym roztworze wodnym tej soli. Na podstawie [46, 47] określono jego wartość  $D = 0.5 \times 10^{-5} [m^2/h]$ . Opierając się na [47, 48] uzyskano wzory ekstrapolujące podstawowe własności fizykochemiczne roztworów NaClO<sub>3</sub>. Dla przedstawienia krzywej rozpuszczalności w postaci stosunku mol/kg otrzymano wzór  $W_m(t)=4,441\cdot 10^{-16}\cdot t^2+0,1149\cdot t+7,372 mol/kg_{H2O}$  (5.35)

Lepkość dynamiczną opisano za pomocą wzoru  $\eta = (1,0016+0,002296\cdot(t-20)-1,69\cdot10^{-5}(t^2-400)+0,05714\cdot W_m+0,01768\cdot W_m^2)\cdot10^{-3} Pas$  (5.36) Gęstość roztworu przedstawiono w następującej postaci

 $\rho = 1017,8+66,836 \cdot W_{m}-2,5403 \cdot W_{m}^{2}-1,460 \cdot t+0,0240 \cdot t^{2} \cdot kg/m^{3}$ (5.37)

Obliczone rozkłady ziarnowe produktu dla współczynnika dyspersji jak dla kulek szklanych opadających w wodzie, cząstek produktu fluidyzowanych w roztworze oraz zmiennego współczynnika dyspersji (w funkcji rozmiaru ziarna) porównano z doświadczalnymi rozkładami ziarnowymi produktu, a w jednym przypadku z rezultatem oryginalnych obliczeń z pracy [1]. Uzyskane wyniki zamieszczono na rys. 5.8.



Rys. 5.7. Schemat blokowy algorytmu obliczania krystalizatora fluidalnego z przepływem tłokowym Fig. 5.7. Block diagram of the algorithm of fluidised-bed crystallizer calculation





Widać, że dosłowne wykonanie zalecenia autorów [1] przez zastosowanie współczynnika dyspersji kulek szklanych o rozmiarze produktu w wodzie, do ich metody, daje duże błędy w porównaniu z doświadczeniem. Najlepsze rezultaty otrzymano stosując współczynnik dyspersji cząstek produktu w roztworze. Wstawienie do algorytmu obliczeń współczynnika dyspersji w funkcji rozmiaru ziaren daje niewielkie polepszenie (rys. 5.8), a czasem minimalne pogorszenie zgodności. Potwierdza to dopuszczalność uproszczenia wprowadzonego przez autorów [1] o stałości współczynnika dyspersji w krystalizatorze. Na marginesie warto zaobserwować, że nie osiągnięto równie dobrej dokładności, jak podano w [1], co może być skutkiem pewnych cichych założeń, o których nie wspomniano w artykule [1].

W przypadku algorytmu opartego na założeniu przepływu tłokowego warto zauważyć zaskakująco dobrą zgodność między rozkładem ziarnowym produktu obliczonym a doświadczalnym, zwłaszcza gdy wziąć pod uwagę dominantę rozkładów. Różnice w wysokości i szerokości krzywych świadczą o występowaniu częściowej klasyfikacji w procesie rzeczywistym. Wydaje się, że proponowana tu uproszczona metoda obliczania

rozkładu ziarnowego produktu powstałego w procesie krystalizacji fluidalnej nadaje się do wstępnych i szacunkowych obliczeń projektowych.

Algorytm własny, przy zastosowaniu współczynników dyspersji jak dla kulek szklanych o średnicy produktu fluidyzowanych wodą, daje wyniki najbliższe doświadczeniu (oprócz dominanty rozkładów nawet udziały masowe poszczególnych frakcji produktu są bliskie wartościom eksperymentalnym). Zastosowanie współczynnika dyspersji dla ziaren produktu fluidyzowanych roztworem daje wyniki porównywalne z wartościami otrzymanymi metodą Toyokury [1].

Wysokość złoża obliczana za pomocą algorytmu własnego wydaje się być funkcją całego procesu, zależną głównie od porowatości na górze złoża. Wartości wysokości można bardzo dokładnie zbliżyć do doświadczalnych, wtedy gdy zmienia się ten ostatni parametr (w granicach rozsądku), przy czym nie ma to praktycznie wpływu na uzyskany rozkład ziarnowy.

Na obecnym etapie wydaje się, że do wstępnych obliczeń procesowych godny polecenia jest własny algorytm oparty na przepływie tłokowym (5.5). Do dokładniejszych obliczeń bardziej nadaje się metoda Toyokury [1], natomiast w przypadku konieczności uzyskania jeszcze dokładniejszych wyników polecany jest bardzo pracochłonny algorytm własny (5.3.2.3).

## **OZNACZENIA**

$Ar = Ga = \frac{L^2(\rho_* - \rho)\rho\bar{g}}{\eta^2}$	liczba Archimedesa

 $Re = \frac{w_0 L \rho}{n}$ 

liczba Reynoldsa

A	pole przekroju poprzecznego krystalizatora	m <sup>2</sup>
A1,A2	stałe w równaniach (5.18, 5.19)	m
С'	stężenie rozpuszczalnika w roztworze	m <sup>3</sup> (rozpuszczalnik)/m <sup>3</sup>
CFD	współczynnik charakterystyczny dla dyfuzji	
CFSR	współczynnik charakterystyczny dla reakcji po	wierzchniowej
с	stężenie liczbowe cząstek	#/m <sup>3</sup>
D	współczynnik dyfuzji	m <sup>2</sup> /s
Di	współczynnik dyspersji wzdłużnej	m²/s
$D_t$	średnica aparatu	m
d	średnica cząstki	m

182

е	szybkość dyssypacji energii - wzór (5.9)	$m^2/s^3$
f	prędkość pozorna rozpuszczalnika	$m^3/m^2/s$
f'	zasilanie szczepionką	#/m <sup>2</sup> /h
$G_L$	liniowa szybkość wzrostu kryształów	m s <sup>+1</sup>
g	wykładnik kinetyki wzrostu kryształów	
Н	wysokość krystalizatora	m
ī	wektor jednostkowy	
K <sub>R</sub>	stała szybkości reakcji powierzchniowej	kmol m <sup>3</sup> (rozp)/m <sup>2</sup> /s/kmol
kg	stała szybkości wzrostu kryształów	
L	wymiar chrakterystyczny ziarna	m
М	masa molowa	kg/kmol
Ñ	wektor strumienia populacji	$\#/m^2s$
n	ilość kryształów w warstwie obliczeniowej	
S	przesycenie	kg kg czystego rozpusz.
Si	stężenie masowe cząstek	kg/m <sup>3</sup>
<i>u</i> <sub>i</sub>	wartość stężenia liczbowego c w węźle siatki	
V	objętościowe natężenie przepływu rozpuszczalnik	a m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
V	objętość klasy ziarnowej	m <sup>3</sup>
v	prędkość klasyfikacji	m/s
Wo	prędkość pozorna roztworu	m/s
WZ	prędkość cząstki wzdłuż osi Z	m/s
Wi	prędkość sedymentacji frakcji i	m/s
Wmf	minimum prędkości dla fluidyzacji	m/s
$X_L(Z)$	gęstość prawdopodobieństwa	
	stężenia masowego cząstek o rozmiarze L	kg/m <sup>3</sup> m
у	zredukowany rozmiar frakcji - równanie (13)	
Ζ	współrzędna osiowa (wysokość)	m
Δ	różnica	
ε	porowatość	
η	dynamiczny współczynnik lepkości	Pas
ρ	gęstość	kg/m <sup>3</sup>
τ	czas	S

φ przesycenie zredukowane: równanie (13), sferyczność cząstek
 ψ współczynnik kształtu

## Indeksy

A	powierzchnia
i	dotyczy danej klasy ziarnowej
in	na wlocie
out	na wylocie
р	produkt
5	szczepionka
r	czysty rozpuszczalnik
V	objętość
у	dotyczy danego rozmiaru ziaren
*	dotyczy warstwy złoża o maksymalnej zawartości danej frakcji ziarnowej
1, 2	skrajne przekroje krystalizatora

## **BIBLIOGRAFIA**

- 1. K. Toyokura, H. Tanaka, J. Tanahashi, Size distribution of crystals from classified bed type crystallizer, J.Chem.Eng.Jap.,6, 4, 325-331, 1973.
- 2. W. Brötz, Grundlagen der Wirbelschichtverfahren, Chem.-Ing.-Tech., 24, 2, 60-81, 1952.
- 3. R.L. Whitmore, Separation of small coal in a Chance cone washer, J. Inst. Fuel, **31**, 294-297,1958.
- 4. P.N. Rowe, B.A. Partridge, A.G. Cheney, G.A. Henwood, E. Lyall, *The mechanisms of solids mixing in fluidised beds*, Trans. I. Chem. E., 43, T271 T286, 1965.
- S. C. Kennedy, R. H. Bretton, Axial dispersion of spheras fluidized with liquids, AIChEJ, 12, 1, 24 - 32, 1966.
- J.F. Richardson, W.N. Zaki, Sedimentation and fluidisation: Part I, Trans Instn Chem Engrs, 32, 35 - 53, 1954.
- 7. C.R. Carlos, J.F. Richardson, Solids movement in liquid fluidised beds-II. Measurments of axial mixing coefficients, Chem. Engng Sci. 23, 825 831, 1968.
- 8. D.J. Gunn, Mixing in packed and fluidised beds, The Chem. Engineer, 153 172, 1968.

- J. Garside, M. Al-Dibouni ,Behaviour of liquid fluidized beds containing a wide size distribution of solids, *La fluidisation at ses applications* (Ed. H.Angelino, J.P. Coudrec, H. Gilbert, C. Laguerie) 53 - 56, Cepadues Ed. Toulouse, 1973.
- 10. M. R. Al-Dibouni, The behaviour of liquid fluidized beds containing a wide size distribution of particles, PhD. Thesis, University of London 1975.
- 11. M. R. Al-Dibouni, J. Garside, Particle mixing and classification in liquid fluidised beds, Trans.I.Chem.E.,57, 94 - 103, 1979.
- 12. M. Wójcik, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, 1976.
- M. Wójcik, R. Marcinkowski, Dyspersja wzdłużna ziarn w złożu fluidyzowanym cieczą, Inż. Chem. Proc., 1, 1, 155 - 168, 1980.
- 14. M. Wójcik, R. Marcinkowski, Metoda obliczania rozkładu ziarn przy fluidyzacji materiałów niejednorodnych w cieczach, Inż. Chem. Proc. 1, 4, 859 870, 1980.
- 15. B.L.A. Martin, Z. Kolar, J.A. Wesselingh, *The falling velocity of a sphere in a swarm of different spheras*, Trans. I. Chem. E., **58**, 100-104, 1981.
- A.K.A. Juma, J.F. Richardson, Particles segregation in liquid-solid fluidised beds, Chem. Engng Sci., 34, 137 - 143, 1979.
- A.K.A. Juma, J.F. Richardson, Segregation and mixing in liquid fluidized beds, Chem. Engng Sci., 38, 995 - 967, 1983.
- N. Yutani, N. Ototake, J.R. Too, L.T. Fan, Estimation of the particle diffusivity in a liquid-solids fluidized bed based on a stochastic mode, l Chem. Engng Sci., 37, 7, 1079 -1085, 1982.
- 19. P. van der Meer, C.M.R.J.P. Blanchard, J.A. Wesselingh, *Mixing of particles in liquid fluidised beds*, Chem. Eng. Res. Des., **62**, 214 222, 1984.
- V.S Patwardhan, C. Tien, Distribution of solid particles in liquid fluidized beds, The Can. J. Chem. Engng 62, 46-54, 1984.
- 21. L.G. Gibilaro, I. Hossain, S.P. Waldram, On the Kennedy and Bretton model for mixing and segregation in liquid fluidized beds, Chem. Engng Sci., 40, 12, 2333 2338, 1985.
- 22. V.S Patwardhan, C. Tien, Effect of particle stratification on the performance of fluidized adsorption beds, AIChEJ **32**, 2, 321 324, 1986.
- B.K. Dutta, S. Bhattacharya, S.K. Chaudhury, B. Barman, Mixing and segregation in a liquid fluidized bed of particles with different size and density, The Can. J. Chem Engng 66, 676 - 680, 1988.
- U. Mielke, Die Fest-Flüssig-Wirbelschicht als Sichter zur Herstellung enger Fraktionen, Diplomarbeit Uni Karlsruhe(TH), (MVM) 1988.

- 25. J. Nowosielski, S. Sęk, Prędkość segregacji cząstek w złożu fluidalnym ciecz- ciało stałe, XIV Ogólnopolska Konferencja Inż. Chem. i Proc. Mat. Konf. t. III, 107-114, 1992.
- 26. R. Di Felice, *Hydrodynamics of liquid fluidisation*, Chem. Engng Sci., **50**, 8, 1213 1245, 1995.
- 27. L.A.M. van der Wielen, M.H.H. van Dam, K.Ch.A.M. Luyben, On the relative motion of a particle in a swarm of different particles, Chem. Engng Sci., **51**, 6, 995 1008, 1996.
- I. Michalska, Badania ekspansji zloža fluidalnego, Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Śląska, Inst. Inż. Chem. i Bud. Apar., 1995.
- 29. K. Kikuchi, H. Konno, S. Kukatani, T. Sugawara, H. Ohashi, Axial dispersion of liquid fluidized beds in the low Reynolds number region, J.Ch.Eng. Jap., 17, 4, 362-367, 1984.
- 30. J. Nowosielski, Dyspersja masy w przepływach dwufazowych, OWPW, Warszawa 2008.
- 31. C.J. Wen, Y.H. Yu, *Mechanics of fluidization*, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., **62**, 62, 100 111, 1966.
- J. Nowosielski, Dyspersja w fazie ciągłej w złożu fluidalnym ciecz-ciało stałe, Inż. Chem. Proc., 20, 109 - 131, 1999.
- 33. J. Nowosielski, Wpływ niehomogeniczności poła prędkości na dyspersję masy w fazie ciągłej w złożu fluidalnym ciecz-ciało stałe, Prace Wydz. Inż. Chem. Pol. Warsz., XXV, z. 1-3, 185 - 190, 1999.
- 34. T. Shirotsuka, K. Toyokura, Y. Sekiya, Method for calculating the height of the continuous clasified-bed type crystallizer, Kagaku Kogaku, 29, 698 704, 1965.
- 35. A.D. Randolph, E.T. White, Modeling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution, Chem. Engng Sci. 32, 1067 1076, 1977.
- A.D. Randolph, M.A. Larson, *Theory of particulated processes*, Scd Ed., Academic Press, San Diego 1988.
- N.S. Tavare, M. Matsuoka, J. Garside, Modelling a continuous column crystallizer: Dispersion and growth characteristics of a cooling section, J. Cryst. Growth, 99, 1151 -1155, 1990.
- E. B. Nauman, B.E. Buffham, Mixing in continuous flow systems, John Willey & Sons, New York 1983.
- 39. W.F. Ames, Numerical methods for partial differential equations, 3 Ed., Academic Press, Boston 1992.
- 40. W. D. Goroshko, R. B. Rosenbaum, O. M. Todes, *Estimation of fluidized-bed and hindered sedimentation hydraulics*, IWUZ NG, 1, 1, 125 131, 1958 (in Russian).

- A. Kmieć, Equilibrium of forces in fluidized bed-experimental verification, The Chem. Eng. J., 23, 133 - 136, 1982.
- 42. A.P. Vragov Remarks to calculations of solution velocity in fluidized-bed crystalizers, J. P. Khim., No. 9, 2007 - 2013, 1987 (in Russian).
- 43. M. Belcu, D Turtoi, Simulation of the fluidized-bed crystallizers (1) Influence of parameters, Cryst. Res. Technol., **31**, 8, 1015 1023, 1996.
- J. Wójcik, Uproszczony sposób określania składu ziarnowego produktu z krystalizatora fluidalnego, Inż. Ap. Chem. 37, (29), 5, 18 - 20, 1998.
- 45. Frances C., B. Biscans, C. Laguerie, Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer. Effect of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate, Chem. Engng Sci. 49, 3269 - 3276, 1994.
- 46. T. Hobler, Dyfuzyjny ruch masy i absorbery, WNT, Warszawa 1976.
- 47. International Crital Tables, McGraw Hill Co., New York 1926.
- 48. K. Machej, J. Wójcik Opracowanie danych fizykochemicznych i kinetycznych dla potrzeb projektowania krystalizatorów przy pomocy EMC, Inż. Ap. Chem. 26, 4, 13 15, 1987.

# 6. WYKORZYSTANIE METOD CFD DO MODELOWANIA KRYSTALIZATORA FLUIDALNEGO

## **6.1. WPROWADZENIE**

Do lat 80. XX w. w celu analizy warunków hydrodynamicznych w krystalizatorach konieczne było stosowanie technik doświadczalnych, m.in. anemometru laserowego, flowfolloweru czy czujników ciśnieniowych. Każda z wymienionych metod ma swoje ograniczenia, np. pierwsza nie pozwala wyznaczyć poszukiwanych wielkości w niektórych miejscach aparatu [1-3]. Innym sposobem rozpoznania omawianego problemu jest wykorzystanie komputerowych technik symulacyjnych opartych na kodzie CFD (*Computational Fluid Dynamics*) [4, 5]. Wypracowane i zweryfikowane doświadczalnie procedury obliczeniowe wykorzystujące pakiet Numerycznej Mechaniki Płynów umożliwiają dobór właściwych warunków mieszania i klasyfikacji w krystalizatorze, znacznie ograniczając zakres koniecznych badań eksperymentalnych. Pierwszą próbę aplikacji CFD do modelowania przepływu jednofazowego w krystalizatorze fluidalnym zawiera [6]. Kolejne obliczenia [7, 8] odnosiły się do symulacji przepływu dwufazowego. Następnie zastosowano model przepływu wielofazowego [9]. Ostatnie badania dotyczyły przenoszenia skali [10]. Poniżej zreferowano otrzymane wyniki [6-10] opatrując je równocześnie komentarzami autorskimi i eksponując niektóre niepublikowane rezultaty.

## 6.2. MODELOWANIE PRZEPŁYWU JEDNOFAZOWEGO

Na podstawie artykułu [11] zawierającego wybrane fakty dotyczące przemysłowej krystalizacji NaCl przygotowano dane do modelowania. Zamieszczono tam informacje o produkcji 3 t/h, 2-3 mm kryształów NaCl (40 % mas. w zawiesinie) w aparacie o objętości 230 m<sup>3</sup> i średnicy 6 m. Proste przeliczenia dały wartość porowatości na dnie rury klasyfikującej  $\varepsilon = 0.7328$ . Mając wyliczoną porowatość, można obliczyć prędkość sedymentacji kryształów [12]. Korzystając np. ze zmodyfikowanego wzoru Todesa

$$Re = Ar\varepsilon^{5,75} / \left(18 + 0.6\sqrt{Ar\varepsilon^{4,75}}\right)$$
(6.1)

wyznacza się trajektorię procesu [rozdział 3], czyli linię prostą, która jednoznacznie określa dopuszczalne pary wartości liczbowych stężenia i rozmiaru kryształów ( $l_b$ ,  $\varepsilon_i$ ), przy danej prędkości przepływu  $w_0$  w aparacie cylindrycznym pracującym z idealną klasyfikacją. Bazujęc na fundamentalnych równaniach wyprowadzonych w artykule [13] oblicza się objętościowe natężenie przepływu roztworu V i przekrój poprzeczny krystalizatora A

$$\dot{V} = \frac{P}{S}$$

$$A = \frac{\dot{V}}{w_0}$$
(6.2)
(6.3)

Poziom przesycenia roboczego odczytano z [14].

W celu optymalizacji czasu obliczeń i dokładności modelu zmniejszono jego rozmiary dziesięć razy w porównaniu do krystalizatora przemysłowego. Takie przeskalowanie powinno zachować charakter profili prędkości, z uwagi na możliwość automatycznego przeliczenia rozmiarów przez pakiet CFD [15] (tablica 6.1).

Tablica 6.1

Podstawowe wymiary modelowanego krystalizatora

średnica krystalizatora	0.600m	
średnica rury centralnej	0.100m	
wysokość	0.776m	
wysokość rury centralnej nad	1	0.041m
dnem	2	0.096m
	3	0.141m

Układ i kształt rury centralnej oraz obecność kierownicy ma duży wpływ na pracę aparatu. Tablica 6.2 przedstawia testowane warianty wewnętrznej konfiguracji badanego krystalizatora.

> Tablica 6.2 Konfiguracje wewnętrzne badanego krystalizatora

Konfiguracja wewnętrzna	Symbol		
Stożkowe zakończenie rury centralnej	А		
Stożkowe zakończenie rury centralnej, kierownica	В		
Proste zakończenie rury centralnej	С		
Proste zakończenie rury centralnej, kierownica	D		

Korzystając z powyższych danych wyznaczono strumień przepływającego roztworu w modelowanym krystalizatorze i obliczono prędkość cieczy w rurze centralnej. Dla przeprowadzenia symulacji wybrano następujące wartości tej prędkości: 0.0306, 0.061, 0.306, 0.61, 0.92, 1.2 m/s.

Książka [5] zawiera listę kilkunastu artykułów dotyczących symulacji CFD procesów krystalizacji. Niestety, żaden z nich oraz inne znalezione w dostępnej literaturze nie zajmuje się krystalizacją fluidalną.

Symulacje przeprowadzono przy użyciu komercyjnego pakietu obliczeniowej mechaniki płynów Fluent 6.3.26, bazującego na metodzie objętości skończonej. Do obliczeń zastosowano siatkę trójwymiarową niestrukturalną dla całej objętości krystalizatora utworzoną od podstaw w programie Gambit (rys. 6.1). Siatka została zbudowana z elementów mieszanych (czworościennych - hybrydowych) w schemacie TGrid. Oceny jakości siatki dokonano wykorzystując kryterium EquiAngle Skew, które można stosować do wszystkich typów elementów zarówno w siatce 2D, jak i 3D. W związku z tym powyższe kryterium wydaje się być właściwe do oceny zastosowanego typu siatki. Nie pozwolono, by dla najgorszego elementu siatki aparatu przekroczona została wartość  $Q_{EAS} = 0,82$ . We wszystkich przypadkach lokalizowano najgorszy element i nie dopuszczano, by znajdował się w obszarze pracy (tzn. wylot z rury doprowadzającej, właściwa strefa krystalizatora), i tym samym miał wpływ na wiarygodność otrzymanych wyników. Siatki wykorzystane do obliczeń miały od 40 000-90 000 komórek obliczeniowych.



Rys. 6.1. Testowa siatka niestrukturalna (38081 elementów) Fig. 6.1. Unstructured test grid (38081 elements)

W zależności od natężenia przepływu stosowano różne funkcje przyścienne. Dla prędkości na wlocie pomiędzy 0,306-1,2 m/s stosowano funkcje standardowe, gdyż przy zastosowanej siatce wartość y<sup>-</sup> na ścianach znajdowała się powyżej 12 ( $12 < y^+ < 500$ ). Przy czym

$$y^* = \frac{y \sqrt{\frac{r_*}{\rho}}}{v}$$
(6.4)

W przypadku prędkości wlotowych 0,061 i 0,0306 po modyfikacji siatki wartość y<sup>\*</sup> na ścianach zawierała się w przedziałe (0, 60), przy czym wartość średnia była  $\overline{y}^* < 10$ , dlatego stosowano ulepszone funkcje przyścienne.

Do obliczeń użyto standardowego modelu jednofazowego k- $\varepsilon$ . Do otrzymania stanu ustalonego i zbieżności rozwiązań ok.  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  znormalizowanych reszt potrzebnych było od 1000 do 2000 iteracji pierwszego rzędu "pod wiatr".

### 6.2.1. Wyniki

Jak ogólnie wiadomo, prędkość osiowa roztworu jest parametrem decydującym o właściwej pracy krystalizatora. Rysunek 6.2 przedstawia przykładowe profile tej prędkości dla prędkości wlotowej 0,306 m/s i wybranych dwóch konfiguracji (A, D). Wartość prędkości osiowej w przekroju *A-A* (rys. 6.2.b) determinuje minimalny rozmiar kryształów zatrzymanych w złożu. Warto zauważyć, że w części stożkowej, zamiast poziomych stref o stałej prędkości jak w przypadku idealnego krystalizatora klasyfikującego, występują pętle cyrkulacyjne.

Wydaje się, że bardziej płaski profil prędkości w przekroju A-A będzie korzystniejszy dla stabilnej pracy aparatu. Można zaobserwować, że konfiguracja wewnętrzna i wysokość rury centralnej wpływają na kształt profilu w sposób znaczący (rys. 6.3).

Jako miarę płaskości powyższego profilu wybrano w niniejszej pracy wartość maksymalną prędkości osiowej. Tablica 6.3 przedstawia wartości tego parametru obliczone dla zakresu zmienności parametrów badanego w symulacjach. Analizując zawarte w niej wyniki, można stwierdzić, że dla prędkości wlotowej równej 0.306 m/s i każdej badanej konfiguracji prędkość osiowa maksymalna w przekroju *A-A* jest mniejsza od prędkości sedymentacji ziaren o średnicy 0.0004 m przy porowatości ( $\varepsilon = 0.975$ ), czyli granicy złoża gęstego [16]. Takie kryształy mogą być uważane za szczepionkę otrzymaną w innych stopniach instalacji do krystalizacji *NaCl* [11]. Dla następnej prędkości wlotowej (0.61 m/s) tylko większe kryształy (>0.0007) m będą zatrzymane w złożu.

Natomiast wartości prędkości osiowej w pętlach cyrkulacyjnych zapewniają warunki "just suspended", nawet dla największych kryształów (0.003 m).



Rys. 6.2. Porównanie profili prędkości osiowej dla wybranych konfiguracji wewnętrznych (A, D wg tab. 6.2); na rys. 6.2. b) umieszczono położenie przekroju A-A

Fig. 6.2. Axial velocity profile comparison for chosen internal configurations (A, D tab. 6.2); at Fig. 6.2. b) cross-section A-A is shown



- Rys. 6.3 a) Porównanie profili prędkości roztworu w przekroju A-A dla różnych konfiguracji wewnętrznych krystalizatora (położenie drugie wylotu rury centralnej (tab. 6.1); prędkość wlotowa płynu 0.61 m/s). b) Wpływ wysokości wylotu rury centralnej na profil prędkości w przekroju A-A dla konfiguracji B (ściana zewnętrzna rury centralnej odpowiada odległości x = 0.06 m)
- Fig. 6.3 a) Axial velocity comparison at A-A cross-section for different internal configurations (the second height of central tube (tab. 6.1); inlet velocity 0.61 m/s). b) Axial velocity profile at A-A cross-section vs height of central tube for configuration B (outer wall of the central tube is located at x = 0.06 m)

### Tablica 6.3

# Porównanie wpływu konfiguracji wewnętrznej i prędkości wlotowej roztworu na prędkość maksymalną w przekroju A-A

Prędkość wlotowa [m/s]	1.2		0.92		0.61	
	Konfig.	Prędkość maksymalna [m/s]	Konfig.	Prędkość maksymalna [m/s]	Konfig.	Prędkość maksymalna [m/s]
	1A	0.208	1A	0.159	IA	0.1055
	1C	0.206	3D	0.152	3D	0.100
	3D	0.198	18	0.144	IB	0.095
F	1B	0.189	IC	0.137	IC	0.0915
	2C	0.172	2C	0.132	2C	0.0865
F	2A	0.162	2 <b>A</b>	0.123	2A	0.0811
	3C	0.161	3C	0.123	3C	0.081
-	3A	0.159	ЗА	0.118	2D	0.077
-	1D	0.156	2D	0.117	3A	0.0735
	2D	0.151	38	0.106	3B	0.070
-	3B	0.138	ID	0.103	ID	0.0681
	2B	0.136	2B	0.100	2B	0.068
Prędkość wlotowa [m/s]	0.306		0.061		0.0306	
	Konfig.	Prędkość maksymalna (m/s)	Konfig.	Prędkość maksymalna [m/s]	Konfig.	Prędkość maksymalna [m/s]
	1A	0.052	3D	0.0067	ID	0.0037
-	3D	0.048	(D	0.0065	3D	0.0033
	1B	0.047	1A	0.0064	1A	0.0032
	IC	0.0455	2A	0.0063	2A	0.0032
	2C	0.043	18	0.0062	3C	0.0031
	2A	0.0405	3A	0.0061	38	0.0030
	3C	0.0402	3B	0.006	3A	0.0030
	2D	0.0385	2D	0.0058	1B	0.0030
-	3A	0.0364	28	0.0056	2C	0.0029
	3B	0.034	3C	0.0054	2D	0.0029
-	ID	0.0339	2C	0.0053	2B	0.0028
-	2 <b>B</b>	0.0338	10	0.0049	10	0.0026

Zaobserwowano również:

 Konfiguracja 2B (stożkowe zakończenie rury centralnej, kierownica, h = 0.096 m) daje najmniejszą wartość dla prędkości maksymalnej w przekroju A-A dla wszystkich przypadków, poza dwiema najmniejszymi prędkościami wlotowymi. Zatem, ta konfiguracja wydaje się być optymalna dla warunków badanych w omawianych symulacjach.

 Konfiguracja 1A (stożkowe zakończenie rury centralnej, bez kierownicy, h = 0.041 m) daje największą wartość prędkości maksymalnej w przekroju A-A dla takich samych przypadków jak wymienione wcześniej.

## 6.3. MODELOWANIE PRZEPŁYWU DWUFAZOWEGO ZAWIESIN MONODYSPERSYJNYCH

Użyto modelu dwufazowego Eulera wraz ze standardowym modelem k- $\varepsilon$ .



Rys. 6.4. Profile prędkości osiowej dla  $C_{V}=0, I_{i}l=2 mm$ Fig. 6.4. Axial velocity profiles for  $C_{V}=0, I_{i}l=2 mm$ 



Rys. 6.5. Wektory prędkości promieniowej dla  $C_{\nu} = 0, 1; l = 2 mm$ Fig. 6.5. Radial velocity vectors for  $C_{\nu} = 0, 1; l = 2 mm$ 

Rysunek 6.4 przedstawia profile prędkości osiowej w części stożkowej i walcowej krystalizatora dla stężenia ciała stałego  $C_V = 0, 1$ i kryształów o rozmiarze l = 2 mm.

Na rys. 6.5 pokazano wektory prędkości promieniowej w części walcowej aparatu dla stężenia objętościowego ciała stałego  $C_V = 0$ , li kryształów o rozmiarze l = 2 mm.

Na rys. 6.6 przedstawiono wyniki obliczeń dotyczących rozkładu stężenia objętościowego ciała stałego monodyspersjnego złoża fluidalnego składającego się ze sferycznych ziaren. Obliczenia przeprowadzono dla stałej prędkości przepływu cieczy w rurze cyrkulacyjnej, równej *l* m/s i czterech rozmiarów ziaren, wynoszących odpowiednio *2; 3; 4* mm

i początkowego stężenia ciała stałego  $C_{\nu}=0,1$ . Rysunek 6.7 przedstawia linie prądu w aparacie uzyskane dla powyższego przypadku.



Rys. 6.6. Rozkład stężenia objętościowego ciała stałego dla złoża monodyspersyjnego dla ziaren o rozmiarze: a) 2 mm; b) 3 mm; c) 4 mm

Charakter linii prądu wskazuje na tworzenie się wewnętrznych pętli cyrkulacyjnych w przekroju pionowym i poziomym aparatu (rys. 6.4, 6.5, 6.7), co niewątpliwie wpływa na niejednorodność rozkładu stężeń.

Ukształtowanie płaszcza aparatu, wynikające z konieczności wywołania klasyfikacji hydraulicznej złoża polidyspersynego, wspomaga niekorzystny rozkład osiowej prędkości przepływu, rys. 6.4, 6.5 i 6.7. Podobnie stożkowe zakończenie wypływu rury centralnej konieczne ze względu na wytworzenie równomiernego wypływu i zmniejszenie oporów hydraulicznych w tym miejscu również wywołuje zaburzenie profilu prędkości osiowej. Stwierdzona cyrkulacja obwodowa płynu (rys. 6.5) jest również niekorzystna. Jej obecność, w rzeczywistych warunkach, może powodować erozję powierzchni płaszcza aparatu, dodatkowe ścieranie kryształów i zwiększone zużycie energii koniecznej do przetłaczania roztworu.

W każdym przypadku największe stężenie fazy stałej było po zewnętrznej stronie stożka wylotowego rury centralnej i w górnej części złoża przy ścianie aparatu, co jest konsekwencją nierównomiernego rozkładu prędkości roztworu, co szczególnie dobrze widać na rys 6.8.

Bardzo istotne, z punktu widzenia praktyki przemysłowej, jest dobranie właściwej prędkości wypływu z rury cyrkulacyjnej. Jej wartość powinna być taka, aby nie zakłócać odbioru dużych kryształów do rury klasyfikacyjnej i jednocześnie nie dopuszczać do odkładania się kryształów na dnie aparatu.

Fig. 6.6. Volumetric concentration distribution of solids for monodispesive bed for particle size: a) 2 mm; b) 3 mm; c) 4 mm



- Rys. 6.7. Linie prądu dla złoża monodyspersyjnego dla ziaren o rozmiarze: a) 1 mm; b) 2 mm;
  c) 3 mm; d) 4 mm
- Fig. 6.7. Vectorial liquid velocity profiles for monodispersive bed for particle size: a) 1 mm; b) 2 mm; c) 3 mm; d) 4 mm



- Rys. 6.8. Linie prądu i porowatość dla dla złoża monodyspersyjnego ziaren o rozmiarze: a) 0.5 mm;
  b) 1,5 mm
- Fig. 6.8. Streamlines and porosity of monodispersive bed for particle size: a) 0,5 mm; b) 1,5 mm

## 6.4. MODELOWANIE PRZEPŁYWU WIELOFAZOWEGO ZAWIESIN POLIDYSPERSYJNYCH

#### 6.4.1. Optymalizacja siatki

Testowano siatki o ilości elementów od 20 000 do 600 000. Użycie mniej i bardziej gęstych siatek dawało słabą zbieżność rzędu 10<sup>-4</sup> reszt znormalizowanych. Na skutek dużych różnic między średnią prędkością w sąsiednich komórkach obliczeniowych dla siatek mniej gęstych uzyskano słabą zbieżność. Z kolei, gęste siatki powodowały problemy z uśrednianiem stężenia ciała stałego i zwiększały czas obliczeń. Dzięki konsultacjom z Ansys Inc. udało się rozwiązać ten problem.

W końcu do obliczeń wybrano siatkę z 54019 elementami obliczeniowymi, która pozwalała na uzyskanie zbieżności  $10^{-6}-10^{-8}$  reszt znormalizowanych dla modelu Eulerowskiego wielofazowego z metodą standardową  $k-\varepsilon$  oraz wspomagany przez  $k-\varepsilon$  wielofazowy model dyspersyjny. Obliczenia prowadzono dynamicznie dla stanu nieustalonego aż do dziewięciu czasów przebywania. Następnie po 42 000 iteracjach pierwszego rzędu "pod wiatr" uzyskano zbieżność  $10^{-6}-10^{-8}$  reszt znormalizowanych.

#### 6.4.2. Wyniki symulacji

Na rys 6.9. przedstawiono porowatość złoża fluidalnego dla różnych rodzajów złóż. I tak, rys. 6.9a) zawiera wyniki dla monodyspersyjnego złoża ziaren o rozmiarze ziaren 0.5 mm w wodzie. Rysunek 6.9b) pokazuje ją dla 1.5 mm kryształków. Natomiast na rys. 6.9c) przedstawiono ją dla złoża polidyspersyjnego, zawierającego dziesięć klas ziarnowych, tj. 0.4; 0.6; 0.9; 1.2; 1.5; 1.8; 2.1; 2.4; 2.7 i 3 mm. Zaznaczone na rys. b) dwa przekroje znajdą zastosowanie później. Na rys c) można zauważyć jasny pasek u góry złoża, który jest spowodowany mniejszym stężeniem ciała stałego w pobliżu wylotu z aparatu, co może świadczyć o ekspansji ziaren 0,4 mm w całej objętości złoża i ich braku na wylocie. Jednocześnie na dnie krystalizatora nie widać zbyt wiele kryształów. W klasyfikatorze znajdują się tylko większe ziarna. Wszystkie powyższe obserwacje świadczą o poprawnym doborze prędkości wylotowej z krystalizatora. Zapobiega to opadaniu kryształów na dno i inkrustacji aparatu.

We wszystkich przypadkach zauważono na zewnątrznej ścianie rury centralnej akumulację ziaren. Jest to niekorzystne zjawisko, mogące prowadzić do inkrustacji w tym miejscu.



Rys. 6.9. Wpływ rozmiaru kryształów na porowatość złoża dla  $C_V = 0,10$ ; a) l = 0,5 mm; b) l = 1,5 mm; c)  $l = 0,4 \div 3$  mm Fig. 6.9. Porosity of te bed for  $C_V = 0,10$ ; a) l = 0,5 mm; b) l = 1,5 mm; c)  $l = 0,4 \div 3$  mm

Wybrano najbardziej interesujące ilustracje. Pokazują one różnice w ekspansji poszczególnych frakcji. Im większe cząstki, tym większe ich stężenia na dnie klastfikatora. Można wyraźnie zaobserwować występowanie pętli cyrkulacyjnych. Na rys a) widać, że małe ziarna 0.4 mm utrzymywane są w górze aparatu. Takie ziarna były wymywane ze złoża monodyspersyjnego przy tych samych prędkościach osiowych. Przyczyną innego zachowania złoża polidyspersyjnego może być zjawisko analogiczne do opadania skrępowanego. Ciemny pas w górze złoża może być dowodem potwierdzającym występowanie takiego zjawiska. Stąd kryształy o rozmiarze 0,4 mm mogą być zastosowane jako szczepionka, co jest zgodne z danymi [11].

Rysunek 6.10 pokazuje profile prędkości w przekroju wzdłużnym krystalizatora. Rysunek a) przedstawia wyniki symulacji jednofazowej. Rysunki b) i c) to wynik symulacji złoża monodyspersyjnego ziaren 0.5 i 1.5 mm. Rysunek d) otrzymano dla złoża polidysperyjnego  $C_V = 0.10$   $l = 0.4 \div 3mm$ . W każdym przypadku widoczne są pętle cyrkulacyjne. Mają one jednak inny charakter. Dla wody widoczna jest jedna duża pętla w całej objętości (rys. a). Dla złoża monodyspersyjnego występują dwie oddzielne pętle (rys. b), c)). Natomiast złoże polidyspersyjne wykazuje dwie lub trzy przeciwnie skierowane pętle, z których większa znajduje się na dnie aparatu, mniejsza na środku i następnie dochodzi do stabilizacji przepływu w górnej części krystalizatora.



Rys. 6 10 Profile prędkości w przekroju wzłużnym krystalizatora: a) woda, b) C<sub>V</sub> =0,10 l= 0,5 mm, c) C<sub>V</sub> =0,10 l= 1,5 mm, d) C<sub>V</sub> = 0,10 l = 0,4 ÷ 3mm
Fig. 6 10 Liquid velocity profiles in crystallizer longitudinal section: a) water, b) C<sub>V</sub> =0,10 l= 0,5 mm, c) C<sub>V</sub> =0,10 l= 1,5 mm, d) C<sub>V</sub> = 0,10 l = 0,4 ÷ 3mm



Rys. 6.11. Rozkład stężenia objętościowego ciała stałego w złożu polidyspersyjnym dla różnych frakcji ziarnowych: a) l=0.4 mm; b) l=0.9 mm; c) l=1.8 mm; d) l=3 mm

Fig. 6.11. Distribution of solids volume concentration in polidispersed bed for: a) l= 0,4 mm;
b) l= 0,9 mm; c) l= 1,8 mm; d) l= 3 mm

Na rys. 6.11. przedstawiono rozkład stężenia objętościowego ciała stałego w złożu polidyspersyjnym dla różnych frakcji ziarnowych.



Rys. 6.12. Profile prędkości promieniowej w przekroju B-B (rys. 6.7) dla: a) wody; b)  $C_V = 0,10 \ l = 0,5 \ mm$ ; c)  $C_V = 0,10 \ l = 1,5 \ mm$ ; d)  $C_V = 0,10 \ l = 0,4 - 3 \ mm$ 

Fig. 6.12. Radial velocity profiles in the B-B cross-section (fig. 6.7): a) water; b)  $C_V = 0,10 \ l = 0,5 \ mm$ ; c)  $C_V = 0,10 \ l = 1,5 \ mm$ ; d)  $C_V = 0,10 \ l = 0,4 - 3 \ mm$ 

Rysunek 6.12 przedstawia profile prędkości promieniowej w przekroju B-B dla takich samych przypadków jak na rys. 6.11. Dla przepływu jednofazowego jest on równomierny w całym przekroju – rys. a). Układy monodyspersyjne wykazują różne zakłócenia w charakterze przepływu – rys. b), c), m.in. widoczne są promieniowe pętle cyrkulacyjne. Ze wzrostem rozmiaru kryształów wzrasta chaotyczność przepływu. Dla układu polidyspersyjnego (rys. d)) widoczny przepływ jest jeszcze bardziej chaotyczny.

Na rys. 6.13 pokazano profile prędkości osiowej w przekroju A-A, które są istotne dla rozmiaru cząstek zatrzymywanych w złożu. Profil tłokowy, czyli bardziej równomierny, pozwala utrzymać kryształy w całym przekroju. Natomiast sinusoidalny powoduje przebijanie

się cząstek w maksimach profilu. Można zaobserwować, że obecność ciała stałego powoduje spłaszczenie profilu, np. linia d) i zmniejszenie rozmiaru pętli cyrkulacyjnych (rys. 6.11).

Nasuwa się interesujące spostrzeżenie, dotyczące przedstawionych rezultatów, a mianowicie, że przewidywania modelu jednofazowego są bliskie wynikom modelu dwufazowego dla małych ziaren. Natomiast model dla układu polidyspersyjnego daje przewidywania różniące się znacznie od poprzednich.



Rys. 6.13. Porównanie profili prędkości w przekroju A-A dla a) przepływu jednofazowego; b)  $C_{\nu} = 0,10, l = 0,5 mm$ ; c)  $C_{\nu} = 0,10, l = 1,5 mm$ ; d)  $C_{\nu} = 0,10, l = 0,4 - 3 mm$ 

Fig. 6.13. Comparison of solution velocity profiles in the A-A cross-section a) water, b)  $C_V = 0.10$ , l = 0.5 mm; c)  $C_V = 0.10$ , l = 1.5 mm; d)  $C_V = 0.10$ , l = 0.4 - 3 mm

Porównując wyniki przedstawione na rys. 6.8 i 6.9, można zauważyć, że najwyższe stężenie ciała stałego występuje na szczycie pętli cyrkulacyjnych. Prawdopodobnie jest to spowodowane działaniem sił odśrodkowych. Wydaje się, że może to spowodować dodatkowe ścieranie kryształów. Równocześnie pętle te powodują lepsze rozładowanie przesycenia roboczego [18].

#### 6.5. WALIDACJA MODELU

Messing i Hofmann [11] podali wybrane dane, dotyczące przemysłowej krystalizacji NaCl w krystalizatorze fluidalnym o średnicy 6 m i objętości roboczej 230 m<sup>3</sup>. Średni rozmiar produktu wynosił ok. 3 mm. Ta sama instalacja w węźle "normalnej" – próżniowej krystalizacji dawała produkt o ziarnach 0,5 mm. Użycie tych kryształów jako szczepionki byłoby skuteczne, gdyż zostałyby zatrzymane w złożu. Z naszych symulacji wynika, że kryształy o rozmiarze 0,4 mm są prawie w całości zatrzymane w złożu fluidalnym (rys. 6.10, 6.15). Pulley [16] i Bransom [17] określili wartość stosunku rozmiarów szczepionki i produktu, utrzymywanych razem w złożu, na ok. 0,1 do 0,125. Tu otrzymana wartość wynosi 0,133 dla prędkości osiowej takiej jak w artykule [11]. Wydaje się, że jest to dodatkowe potwierdzenie poprawności modelu.

## 6.6. PRZENOSZENIE SKALI

Wpływ rozmiaru krystalizatora na ekspansję złoża polidyspersyjnego (porowatość) przedstawia rys. 6.14. Rysunek a) wykonano dla skali laboratoryjnej (objętość krystalizatora  $0.25 m^3 54019$  komórek obliczeniowych). Rysunki b) i c) dla skali przemysłowej (objętość krystalizatora  $250 m^3$ , 120043 komórki obliczeniowe). Różnica pomiędzy przypadkami b) i c) polega na innej średniej prędkości osiowej na wylocie z krystalizatora - b) 0,038 m/s, c) 0,114 m/s. Na rysunku tym widoczna jest w pobliżu wylotu z aparatu strefa o porowatości bliskiej jedności, czyli o praktycznej nieobecności ciała stałego. Potwierdza to, że ciało stałe nie jest porywane z krystalizatora (zasadniczy sprawdzian to bilans masowy). Jeśli jako czynnik przenoszenia skali wybierze się prędkość wylotową, co jest równoważne stałości liczby Re dla opadających cząstek (rys. a) i b)), widać, że zachodzi kompresja złoża. Trzykrotne zwiększenie prędkości powoduje ekspansję złoża, ale równoczesne zmniejszenie stężenia ciała stałego w klasyfikatorze. Wynika z tego możliwość wystąpienia prędkości wylotowej optymalnej względem opadającego produktu.

Prędkość taka powinna zapobiegać osiadaniu i inkrustacji kryształów na dnie aparatu, czyli spełniać warunek "just suspended", a równocześnie dopuszczać opadanie produktu do klasyfikatora.

Na rys. a) i c) widoczna jest strefa o zwiększonej zawartości ciała stałego na zewnętrznej stronie części stożkowej rury centralnej i na ściane części stożkowej aparatu. Na rys. b) nie zaobserwowano takiego zjawiska.





Fig. 6.14. The porosity of the fluidized-bed for different cases: a) laboratory scale 0,038m/s b) industrial scale 0,038 m/s, c) industrial scale 0,114 m/s

Rysunek 6.15 przedstawia rozkład stężenia objętościowego różnych frakcji ciała stałego w złożu polidyspersyjnym w krystalizatorze: a, b, c) l=3 mm; d, e, f) l=0.9 mm; g, h, i) l=0.4 mm; a, d, g) skala laboratoryjna 0.038 m/s; b, e, h) skala przemysłowa 0.038 m/s; c, f, i) skala przemysłowa 0.114 m/s. W urządzeniu laboratoryjnym ilość ciała stałego w klasyfikatorze jest niewielka, nawet dla ziaren 3 mm (rys. a)). Cząstki 0,4 mm utrzymywane są w górnej części złoża (rys. g), h), i)). Jednak ciemny pasek w strefie wylotowej sugeruje retencję tych cząstek (rys. h)). Na rys. g) oraz i) widoczny jest ostry spadek stężenia ciała stałego w tym miejscu. Stąd kryształki o rozmiarze 0.4 mm mogą być uważane za szczepionkę, co jest w zgodzie z danymi podanymi w [11]. We wszystkich przypadkach można zaobserwować częściową klasyfikację w złożu, przy czym wzrost ekspansji złoża jest związany ze zmniejszeniem rozmiaru ziaren.

Rysunek 6.16 przedstawia profile prędkości osiowej w aparacie. Rysunki a) i d) pokazują ten rozkład dla skali laboratoryjnej (0,038 m/s), rys. b), c) dla skali przemysłowej (0,038 m/s), natomiast rys. e) i f) dla skali przemysłowej (0,114 m/s). Widać wyraźnie, że przypadki laboratoryjny i przemysłowe różnią się wielkością pętli cyrkulacyjnych. W każdym przypadku widoczne są również małe pętle w części stożkowej. Układ linii prądu w strefie wylotowej potwierdza istnienie klasyfikacji.

Porównanie rys. 6.14 i rys. 6.16 pokazuje, że najwyższe stężenie ciała stałego występuje na szczycie pętli cyrkulacyjnych. Może to powodować dodatkowe ścieranie kryształów, jednak jest korzystne z uwagi na lepsze - łagodniejsze rozładowanie przesycenia w większej objętości roboczej, a nie tylko w przestrzeni przy wylocie z rury centralnej. Miller

i Saeman [18] stosowali nawet specjalne przegrody, aby wymusić powstawanie pętli cyrkulacyjnych, co dawało większe i bardziej wytrzymałe kryształy NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.



Rys. 6.15. Udział objętościowy ciała stałego w złożu polidyspersyjnym: a, b, c) l = 3 mm; d, e, f) l = 0.9 mm; g, h, i) l = 0.4 mm; a, d, g) skala laboratoryjna 0.038 m/s; b, e, h) skala przemysłowa 0.038 m/s; c, f, i) skala przemysłowa 0.114 m/s

Fig. 6.15. The distribution of size volume fractions for the polydispersed bed: a, b, c) l = 3 mm; d, e, f) l = 0.9 mm; g, h, i) l = 0.4 mm; a, d, g) laboratory scale 0.038 m/s b, e, h) industrial scale 0.038 m/s c, f,i) industrial scale 0.114m/s



Rys. 6.16. Profile prędkości dla przekrojów wzdłużnych: a), d) skala laboratoryjna (0,038 m/s), b),e) skala przemysłowa (0,038 m/s), c), f) skala przemysłowa (0,114 m/s) Fig. 6.16. Lipuid uplacity profileg for two for two field particular strategy and the stategy of the state

Fig. 6.16. Liquid velocity profiles for two different vertical sections: a),d) laboratory scale (0,038m/s), b),e) industrial scale (0,038 m/s), c), f) industrial scale (0,114 m/s)

### **6.7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI**

Jednofazowy model CFD nie jest w pełni adekwatny dla procesu krystalizacji fluidalnej, gdyż nie ujmuje wpływu fazy rozproszonej na hydrodynamikę stanu fluidalnego [4]. Jednakże wydaje się on być wystarczająco dobry, zwłaszcza dla obszarów, gdzie stężenie zawiesiny jest małe (jak w przekroju A-A).

Wraz z postępem pracy nad modelowaniem krystalizatora fluidalnego poczynając od układu najprostszego – przepływu jednorodnej cieczy – a kończąc na układzie najbardziej złożonym –przepływ zawiesiny polidyspersyjnej- kształt aparatu ulegał nieznacznej ewolucji. Zwłaszcza w obszarze kierownicy profilującej, która ma znaczący wpływ na obniżenie oporów

hydraulicznych. Do celów porównawczych każdorazowo nową geometrię sprawdzano dla modeli "wcześniejszych".

Krystalizacja w złożu fluidalnym może być modelowana i analizowana za pomocą wielofazowej metody CFD. Dla takiego typu przepływu wielofazowy model Eulera połączony ze standardowym modelem k- $\varepsilon$  daje najlepsze efekty. Zdaniem Jonesa [19] model taki stanowi dobry kompromis między dokładnością i czasem obliczeń, szczególnie dla procesów krystalizacji. Stwierdzono zasadnicze różnice pomiędzy wynikami dla skali laboratoryjnej i przemysłowej, zwłaszcza w profilach stężeń i rozkładu linii prądu. W przypadku oparcia przenoszenia skali na stałości prędkości wylotowej, dla dużej skali zaobserwowano kompresję złoża i zanik pętli cyrkulacyjnych.

Dane uzyskane za pomocą techniki CFD, a zwłaszcza te dotyczące aparatów przemysłowych, dają interesujący wgląd w mechanizmy zjawisk, zachodzących w tego typu krystalizatorach.

Na przyszłość należy podjąć próby wykorzystania bilansu populacji ze środowiska CFD [20, 21] co dodatkowo uzasadnia wybór modeli CFD.

#### **OZNACZENIA**

$$Ar = \frac{l^{1}(\rho_{s} - \rho)\rho g}{\eta^{2}}$$

liczba Archimedesa

 $Re = \frac{wl\rho}{n}$ 

liczba Reynoldsa

- A przekrój poprzeczny krystalizatora m<sup>2</sup>
- h wysokość wylotu rury centralnej m
- P wydajniść krystalizatora kg/s
- V cyrkulacja roztworu m<sup>3</sup>/s

 $Q_{EAS}$  - wielkość charakteryzująca jakość kształtu siatki w obliczeniach CFD

- s przesycenie robocze kg/kgrozpuszczalnika
- w prędkość pozorna roztworu m/s
- $y^+$  bezwymiarowa odległość od ściany

 $\varepsilon$  - porowatość złoża

- $\eta$  współczynnik lepkości dynamicznej Pas
- $\lambda$  współczynnik przewodzenia ciepła W/mK

 $\rho$  – gęstość

kg/m<sup>3</sup>

#### **BIBLIOGRAFIA**

- P. Synowiec, Wydajność pompowania w krystalizatorach z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny. I. Rozkład lokalnych prędkości osiowych w przepływie jednorodnych cieczy, Inż. Chem. Proc., 2, 215-228, 1992.
- I. Fort, M. Hoštalek, H.D. Laufhütte, A.B. Mersmann, Description of the flow of mechanically agitated liquid in a system with cylindrical draft-tube and radial baffles, Coll. Czech. Chem. Commun., 52, 1416-1429, 1987.
- 3. Z. Bechtold, A. Matynia, Badanie rozkładu prędkości w krystalizatorzez wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, Inż. Chem. Proc.,4, 555-564, 1985.
- J. Bałdyga, Zastosowanie obliczeniowej mechaniki płynów (CFD) w inżynierii chemicznej i procesowej, Inż. Chem. Proc., 22, 3A, 3-14, 2001.
- 5. Z. Jaworski, *Numeryczna mechanika płynów w* inżynierii chemicznej i procesowej, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2005.
- J. Wójcik, R. Plewik, CFD modelling of fluidized-bed crystallizer. Chem. Proc., Engng (Inż Chem. Proc.), 28, 75-83, 2007.
- R. Plewik, P. Synowiec, J. Wójcik, Symulacja dwufazowa CFD klasyfikacji hydraulicznej złoża w aparacie zbiornikowym z rurą cyrkulacyjną, XIX Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej, 2007.
- R. Plewik, P. Synowiec, J. Wójcik, The simulation the two-phase CFD of hydraulic classification of deposit in cisternal apparatus from circulatory pipe., Pol. J. Chem Technol, 10, 1, 22 - 27, 2008.
- J. Wójcik, R. Plewik, Hydrodynamic Modeling of Fluidized-Bed Crystallizers With Use of the Multi-Phase CFD Method, Chem Eng& Proc: Proc Inten, 48, 1527–1533, 2009.
- M. Al-Rashed, P. Synowiec, R. Plewik, A. Kuś, J. Wójcik, Multiphase CFD modelling of Fluidized-Bed Crystallizer Scale-up, ESCAPE 2009.
- T. Messing, G. Hofmann, Industrielle Kristallisation Moderne groβtechnische Anlagen und Fallstudien, Chem.-Ing.-Tech. 52, 11, 870-874, 1980.
- J. Wójcik, Sedimentacja w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. Proc., 16, 3, 441-455, 1995.
- J.W. Mullin, J. Nyvlt, Design of classifying crystallizers, Trans. Instn Chem. Engrs, 48, T7-T14, 1970.

- 14. F. Rumford, J. Bain, The controlled crystallization of sodium chloride, Trans. Instn. Chem. Engrs, 38, 10-20, 1960.
- 15. J. M. van Baten, J. Ellenberger, R. Krishna, Scale-up strategy for bubble column slury reactors using CFD simulations, Cat. Today, **79-80**, 259-265, 2003.
- 16. Pulley C. A. The Krystal crystallizer. The Ind. Chem., 38, 63-66, 127-132, 175-178, 1962.
- P. Miłler, W.C. Saeman, Continuous vacuum crystallization of ammonium nitrate, Chem. Eng. Prog. 43, 12, 667 - 690, 1947.
- 19. A. G. Jones, Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, Oxford 2002.
- J. Bałdyga, W. Orciuch, Barium sulphate precipitation in a pipe an experimental study and CFD modelling, Chem. Engng Sci., 56, 2435-2444, 2001.
- 21. ANSYS FLUENT 12.0 Population Balance Module Manual, 2009.

## 7. ALFABETYCZNY SPIS BIBLIOGRAFII

- Achtelik M., Przeprowadzenie pomiaru liniowej szybkości wzrostu kryształów i szybkości zarodkowania metodą ciągłą dla siarczanu potasu, Praca Dyplomowa Magisterska, Pol. Śl., Gliwice 1998.
- 2. Al-Dibouni M. R., The behaviour of liquid fluidized beds containing a wide size distribution of particles, PhD. Thesis, University of London, 1975.
- Al-Dibouni M. R., J. Garside, Particle mixing and classification in liquid fluidised beds, Trans.I.Chem.E., 57, 94-103, 1979.
- Al-Rashed M., P. Synowiec, R. Plewik, A. Kuś, J. Wójcik, Multiphase CFD modelling of Fluidized-Bed Crystallizer Scale-up, ESCAPE 2009.
- Ames W.F., Numerical methods for partial differential equations, 3 Ed., Academic Press, Boston 1992.
- Anderson K.E.B., Pressure drop in ideal fluidization, Chem. Engng Sci., 15, 176-297, 1961.
- 7. ANSYS FLUENT 12.0 Population Balance Module Manual, 2009.
- Aoyama Y., G. Kawakami, T. Mukaida, K. Toyokura, Crystallization Phenomena of Alum and other substances in CEC Crystallizer, Ind.Cryst.81, North Holland Pub. Co. 1982.
- 9. Bałdyga J., Zastosowanie obliczeniowej mechaniki płynów (CFD) w inżynierii chemicznej i procesowej, Inż. Chem. Proc., 22, 3A, 3-14, 2001.
- 10. Bałdyga J., W. Orciuch, Barium sulphate precipitation in a pipe an experimental study and CFD modelling, Chem. Engng Sci., 56, 2435-2444, 2001.
- 11. Bamforth A. W., Industrial Crystallization, Leonard Hill, London 1965.
- Bandrowski J., H. Merta, J. Zioło, Sedymentacja zawiesin, zasady i projektowanie, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2001.
- Barnea E., J. Mizrahi, A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems, Part1. General correlation for fluidization and Sedimentation, The Chem. Eng. J., 5, 171-189, 1973.

- Bechtold Z., A. Matynia, Badanie rozkładu prędkości w krystalizatorzez wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, Inż. Chem. Proc., 4, 555-564, 1985.
- 15. Becker H. A., The effects of shape and Reynolds Number on drag in the motion of freely oriented body in infinite fluid, Can. J. Chem Eng., 37, April, 85-91, 1959.
- Belcu M., D Turtoi, Simulation of the fluidized-bed crystallizers I Influence of parameters, Cryst. Res. Technol., 31, 8, 1015-1023, 1996.
- 17. Bennet R.C., Product size distribution in comercial crystallizers, CEP,58, 9, 76-80, 1962.
- Bransom S.H., Continuous crystallizer design, Chem. Proc. Eng., 46, 12, 647-653, 1965.
- Bransom S. H., S. Pendse, Dynamics of liquid-solid fluidization, Ind. Eng. Chem., 53, 7, 575-576, 1961.
- 20. Brauer H., Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, Verlag Sauerländer Aarau 1971.
- 21. Brötz W., Grundlagen der Wirbelschichtverfahren, Chem.-Ing.-Tech., 24, 2, 60-81, 1952.
- 22. Carlos C.R., J.F. Richardson, Solids movement in liquid fluidised beds-II. Measurments of axial mixing coefficients, Chem.Engng Sci. 23, 825-831,1968.
- Chabra R. P., L. Agarwal, N. K. Sinha, Drag on non-spherical particles: an evaluation of available methods, Pow. Technol. 101, 288-293, 1999.
- Chianese A., C. Frances, F. Di Berardino, L. Bruno, On the behaviuor of a liquid fluidized bed of monosized sodium perborate crystals, The Chem.Eng.J., 50, 87-94, 1992.
- 25. Ciborowski J., Inżynieria Procesowa, WNT, Warszawa 1973.
- Clift R., J.R. Grace, M.E. Weber, "Bubbles, drops and particles", Academic Press New York 1978.
- Coulson J.M., J.F. Richardson, *Chemical Engineerin*" Third Ed. Vol. Two, Pergamon Press, 1989.
- Davidson J. F., R. Clift, D. Harrison, Fluidization, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, London 1985.
- Di Felice R., Hydrodynamics of liquid fluidisation, Chem. Engng Sci., 50, 8, 1213-1245, 1995.

- Dutta B.K., S. Bhattacharya, S.K. Chaudhury, B. Barman, Mixing and segregation in a liquid fluidized bed of particles with different size and density, The Can.J.Chem Engng 66, 676-680, 1988.
- 31. Frances C., B. Biscans, C. Laguerie, Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer. Effect of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate, Chem.Engng Sci. 49, 3269-3276, 1994.
- 32. Fort I., M. Hoštalek, H.D. Laufhütte, A.B. Mersmann, Description of the flow of mechanically agitated liquid in a system with cylindrical draft-tube and radial baffles, Coll. Czech. Chem. Commun., 52, 1416-1429, 1987.
- 33. Ganser G. H., A rational approach to drag prediction of spherical and nonspherical particles, Pow. Technol. 77, 143-152, 1993.
- Garside J., M. Al-Dibouni, Behaviour of liquid fluidized beds containing a wide size distribution of solids, La fluidisation at ses applications (Ed. H.Angelino, J.P. Coudrec, H. Gilbert, C. Laguerie) 53-56, Cepadues Ed. Toulouse, 1973.
- Gibilaro L.G., I. Hossain, S.P. Waldram, On the Kennedy and Bretton model for mixing and segregation in liquid fluidized beds, Chem.Engng Sci.,40, 12, 2333-2338, 1985.
- 36. Gibilaro L. G., Fluidization-dynamics, Butterworth, Heinemann, Oxford 2001.
- Горошко В. Д., Р. Б. Розенбаум, О. М. Тодес, Приближенные закономерности гидравлики взвешенного слоя и стесненного падения, ИВУЗ, Нефт и Газ, 1, 1, 125-131, 1958.
- 38. Grabowska B., Przeprowadzenie pomiaru liniowej szybkości wzrostu kryształów i szybkości zarodkowania metodą ciąglą dla KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, Praca Dyplomowa Magisterska, Pol. Śl., Gliwice 1998.
- 39. Griffiths H., Crystallization, Trans.Instn Chem.Engrs, 25, 14-18, 1947.
- Gryska P., Symulacja pracy krystalizatora fluidalnego, Praca Dyplomowa Magisterska, Pol. Śl., Gliwice 1998.
- 41. Gunn D.J., Mixing in packed and fluidised beds, The Chem. Engineer, 153-172, 1968.
- Hirota S., K. Fukui, J. Imada, M. Nakajima, On the design of classifying crystallizers, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 6, 3, 315-318, 1980.
- 43. Hobler T., Dyfuzyjny ruch masy i absorbery, WNT, Warszawa 1976.
- Hoffmann G., Informacja osobista, IV Sympozjum Naukowo Techniczne nt. Krystalizacja Przemysłowa, Rudy Raciborskie 1992.

212

- 45. Hoffmann, Situation of plant construction in industrial crystallization a process intensyfication, ISIC16, 759-772, 2005.
- Holland-Batt A.B., Behaviour of particles accelerating in fluids, Trans Instn Chem Engrs, 50, 12-20, 1972.
- Hölzer A., M. Sommerfeld, New simple correlation formula for the drag coefficient of non-spherical particles, Pow. Technol. 184, 361-365, 2008.
- 48. Hölzer A., Bestimmung des Widerstandes, Auftriebs und Drehmoments und Simulation der Bewegung nichtsphärischer Partikel in laminaren und turbulenten Strömungen mit dem Lattice-Boltzmann-Verfahren, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2007.
- 49. "International Crital Tables", McGraw Hill Co., New York 1926.
- 50. Isaachsen I., F. Jeremiassen, *Ein neues industrielles Kristallisierungsverfahren*, Zeitschrift für angewandte Chemie, **38**, 317-322, 1925.
- 51. Jaworski Z., Numeryczna mechanika płynów w inżynierii chemicznej i procesowej, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2005.
- 52. Jones A. G., Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- 53. Juma A.K.A., J.F. Richardson, Segregation and mixing in liquid fluidized beds, Chem.Engng Sci., 38, 995-967, 1983.
- Juma A.K.A., J.F. Richardson, Particles segregation in liquid-solid fluidised beds, Chem. Engng Sci., 34, 137-143, 1979.
- Juzaszek P., Effect of solid phase composition on crystallization kinetics for K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O system, Industrial Crystallization 81, S.J Jancić, E.J. de Jong (editors), 1982.
- 56. Juzaszek P., W. Kawecki, Effect of crystal attrition on crystal size distribution in continuous crystallizers, Kristall und Technik, 8, 6, 689-700, 1973.
- 57. Karpiński P., R. Koch, Kinetyka procesu powstawania zarodków MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O i ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O w krystalizatorze z mieszadłem, Inż. Chem, VII, 2, 355-379, 1977.
- Karpiński P., K. Toyokura, Secondary nucleation and growth of copper sulphate crystals in a fluidized bed, Ind. Cryst. '78, 55-64, (E.J. de Jong, S.J. Jancić editors) North-Holland Publ. Comp. 1979.
- Karpiński P., Mass crystallization in fluidized-bed, Pr. Nauk. Inst Inż. Chem. Pol. Wr., Monogr. 22, 1980.
- 60. Kennedy S. C., R. H. Bretton, Axial dispersion of spheras fluidized with liquids, AIChEJ, 12, 1, 24-32, 1966.

- 61. Kharin V.M., Analysis of the process within a subdevided classifying crystallizer with a suspended layer, Theor. Found. Chem. Eng., 13, 136-146, 1979.
- 62. Kharin V.M., Design of sectional classifying crystallizers with a fluidized bed and optimum parameters, Theor. Found. Chem. Eng., 12, 154-161, 1978.
- K. Kikuchi, H. Konno, S. Kukatani, T. Sugawara, H. Ohashi, Axial dispersion of liquid fluidized beds in the low Reynolds number region, J.Ch.Eng. Jap., 17, 4, 362-367, 1984.
- 64. Kmieć A., Equilibrium of forces in fluidized bed-experimental verification, The Chem.Eng.J., 23, 133-136, 1982.
- Koch R., J. Mydlarz, Hydrodynamics of a classifying crystallizer of the Krystal type, Industrial Crystallization 81, S.J., Jancić, E.J., de Jong editors North Holland Publ. Comp., 1982.
- 66. Koch R., A. Noworyta, Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1992.
- Kozioł K.; Ogólne równanie i wykres dla ustalonej sedymentacji cząstek, Inż. Chem.
  4, 2, 287-292, 1974.
- Kozioł K., Ulatowski J., Ziółkowski W., Uogólniony wykres i równanie ruchu cząstek kulistych w płynie, Inż. Chem., 8, 2, 351-357, 1978.
- Kurland J.A., W.G. Ponomarenko, K.P. Tkachenko, Calculation of parameters of fluidized-bed crystallizer <<Krystal>> type, Khim.Neft.Mash. No.6, 19-20, 1971.
- Kürten H., J. Raasch, H. Rumpf, Beschleunigung eines kugelformiges Feststoffteilchen im Strömungsfeld konstanter Geschwindigkeit, Chemie-Ing.- Tech., 38, 9, 941-948, 1966.
- Limas-Ballesteros R., J.P. Riba, J. P. Couderc, Expansion de couches de particules non sphériques fluidisées par un liquide, Entropie No. 106, 37-45, 1982.
- 72. Machej K., Stochastyczny opis ekwimolarnej wymiany masy przy barbotażu, Inż. Chem., I, 2,177-200, 1971.
- 73. Machej K., Stochastic description of equimolar mass transfer during the bubbling of a gas through a liquid, Int. Chem. Engng, 12, 1, 110-123, 1972.
- Machej K., Ocena metod określania prędkości sedymentacji skrępowanej, Inż. Chem. Proc., IV, 4, 641-651, 1974.
- Machej K., J. Wójcik, Unifikacja metod obliczania projektowego krystalizatorów konstrukcji krajowej. Etap I Krystalizatory z chłodzeniem przeponowym, NB-178/RCh-5/83.
- Machej K., J. Wójcik, Opracowanie danych fizykochemicznych i kinetycznych dla potrzeb projektowania krystalizatorów przy pomocy EMC, Inż.Ap.Chem. 26,4, 13-15, 1987.
- 77. Marcinkowski R., J. Paczyński, Model matematyczny procesu krystalizacji w złożu fluidalnym, Nowa Technika, Zeszyt 102, 187-202, Krystalizacjia i fluidyzacja, WNT, Warszawa 1973.
- 78. Martin B.L.A., Z. Kolar, J.A. Wesselingh, *The falling velocity of a sphere in a swarm* of different spheras, Trans.I.Chem.E., **58**, 100-104, 1981.
- 79. Martin H., Heat Transfer between gas fluidised beds of solid particles and surfaces of immersed heat exchanger elements. Part I, Chem.Eng.Proces., 18, 157-169, 1984.
- Matz G., Untersuchungsmethoden für die klassifizierende Krystallisation, Wärme, 70, 3, 99-107, 1964.
- 81. Matz G., Krystallisation Grundlagen und Technik, Springer Verlag, Berlin 1969.
- Матусевич Л. Н., Кристаллизация из растворов в химической промышленности, Химия, Москва 1968.
- Merssmann A., ed. Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York, 1995.
- Messing T., G. Hoffmann, Industrielle Kristallisation Moderne großtechnische Anlagen und Fallstudien, Chem.-Ing. Tech. 52, 11, 870-874, 1980.
- Michalska I., Badania ekspansji złoża fluidalnego, Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Śląska, Inst. Inż. Chem. i Bud. Apar., 1995.
- 86. Mielke U., Die Fest-Flüssig-Wirbelschicht als Sichter zur Herstellung enger Fraktionen, Diplomarbeit Uni Karlsruhe(TH), (MVM), 1988.
- 87. Miller P., W.C. Saeman, Continuous vacuum crystallization of ammonium nitrate, CEP.43, 12, 667-690, 1947.
- Miller P., W.C. Saeman, Properties of monocrystaline ammonium nitrate fertilizer, Ind.Eng.Chem., 40, 1, 154-160, 1948.
- Mirza S., J.F. Richardson, Sedimentation of suspensions of particles of two or more sizes, Chem.Engng Sci., 34, 447-454, 1979.
- 90. Molerus O., Fluid-Feststoff-Strömungen, Springer Verlag, Berlin 1982.

- Mullin J.W., J. Garside, "Velocity-voidage relationships in the design of suspended bed crystallizers", Brit.Chem.Engng, 15, 6, 773-775, 1970.
- Mullin J.W., J. Nyvlt, Design of classifying crystallizers, Trans.Instn Chem.Engrs, 48, T7-T14, 1970.
- 93. Mullin J.W., Informacja osobista, Światowy Kongres Inżynierii Chemicznej, Karlsruhe 1991.
- 94. Mullin J.W., Crystallization, 4th Ed. Butterworth Heinemann, Oxford 2001.
- 95. Mydlarz J., R. Koch, Hydrodynamika krystalizatora klasyfikującego typu Krystal. I Spadki ciśnienia na złożu fontannowym i minimalna prędkość fluidyzacji fontannowej, Inż.Chem.Proc., 3, 3-4, 585-598, 1982.
- 96. Mydlarz J., R. Koch, Hydrodynamik eines Klassierkristalisators mit Zentralrohr, Chem. Tech., 35, 10, 502-506, 1983.
- Nakajima M., S. Hirota, The design of classifying crystallizer- a simplified calculation method in the case of g-th growth order, w Industrial Crystallization 81, ed. S. J. Jančić, E. J. de Jong, North Holland Pub. Comp., 303-304, 1982.
- E. B. Nauman, B.E. Buffham, Mixing in continuous flow systems, John Willey & Sons, New York, 1983.
- Nowosielski J., S. Sęk, Prędkość segregacji cząstek w złożu fluidalnym cieczciało stałe, XIV Ogólnopolska Konferencja Inż. Chem. i Proc. Mat. Konf. t.III, 107-114, 1992.
- Nowosielski J., Dyspersja w fazie ciągłej w złożu fluidalnym ciecz-ciało stałe, Inż. Chem. Proc., 20, 109-131, 1999.
- 101. Nowosielski J., Wpływ niehomogeniczności pola prędkości na dyspersję masy w fazie ciągłej w złożu fluidalnym ciecz-ciało stałe, Prace Wydz. Inż. Chem. Pol. Warsz., XXV, z. 1-3, 185-190, 1999.
- J. Nowosielski, Dyspersja masy w przepływach dwufazowych, OWPW, Warszawa 2008.
- Nyvlt J., Basical dimensions of classifying crystallizers, Coll. Cz. Chem. Comm. 36, 3702-3714, 1971.
- 104. Nyvlt J., Industrial Crystallization. The present state of art, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 105. Nyvlt J., O. Söhnel, M. Matouchova, M. Broul, *The kinetics of industrial crystallization*, Elsevier, Amsterdam 1985.
- 106. Nyvlt J., Design of crystallizers, CRC Press, Boca Raton 1992.

216

- Patwardhan V.S, C. Tien, Distribution of solid particles in liquid fluidized beds, The Can. J.Chem Engng 62, 46-54, 1984.
- 108. Patwardhan V.S, C. Tien, Effect of particle stratification on the performance of fluidized adsorption beds, AIChEJ 32, 2, 321-324, 1986.
- 109. Pawełczyk R., Powierzchnia międzyfazowa przy barbotażu przez poziomą, podłużną szczelinę, Praca doktorska, Zakład Inż.Chem. i Konstr. Apar. PAN, Gliwice 1969.
- 110. Plewik R., P. Synowiec, J. Wójcik, Symulacja dwufazowa CFD klasyfikacji hydraulicznej złoża w aparacie zbiornikowym z rurą cyrkulacyjną, XIX Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej, 2007.
- 111. Plewik R., P. Synowiec, J. Wójcik, The simulation the two-phase CFD of hydraulic classification of deposit in cisternal apparatus from circulatory pipe., Pol. J. Chem Technol, 10, 1, 22 - 27, 2008.
- Постников В. А., Размер кристаллов в кристаллизаторах с псевдоожиженным слоем, Хим. Пром. 11, 53-56, 1963.
- Pulley C. A., *The Krystal crystallizer*, The Ind.Chem., 38, 63-66, 127-132, 175-178, 1962.
- 114. Ramkrishna D., Population Balances Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering, Academic Press, San Diego 2000.
- 115. Randolph A.D., Effect of crystal breakage on crystal size distribution in a mixed suspension crystallizer, I&ECFund., 8, 1, 58-63, 1969.
- Randolph A.D., E.T. White, Modeling size dispersion in the prediction of crystalsize distribution, Chem.Engng Sci. 32, 1067-1076, 1977.
- Radolph A.D., M.A. Larson, *Theory of particulated processes*, Scd Ed., Academic Press, San Diego 1988.
- Riba J.P., J. P. Couderc, Expansion de couches fluidisées par des liquides, Can. J. Chem. Eng., 55, April, 118-121, 1977.
- Richardson J.F., W.N. Zaki, Sedimentation and fluidisation: Part 1, Trans Instn Chem Engrs, 32, 35-53, 1954.
- 120. Rojkowski Z., J. Synowiec, Krystalizacja i krystalizatory, WNT, Warszawa 1991.
- 121. Rowe P.N., B.A. Partridge, A.G. Cheney, G.A. Henwood, E. Lyall, *The mechanisms of solids mixing in fluidised beds*, Trans.I.Chem.E., 43, T271-T286,1965.
- Rumford F., J. Bain, *The controlled crystallization of sodium chloride*, Trans Instn Chem Engrs, 38, 10-20, 1960.

- 123. Saeman W. C., Crystal-size distribution in mixed suspensions. AIChEJ, 2, 1, 107-112, 1956.
- 124. Saeman W.C., I.W. McCamy, E.C. Houston, Production of ammonium nitrate by continuous vacuum crystallization, Ind.Eng.Chem., 44, 8, 1912-1915, 1952.
- Seavoy G. E., H. B. Caldwell, Vacuum and mechanical crystallizers, a comparison, Ind. Eng. Chem. 32, 5,627-636, 1940.
- 126. Serwiński M., Zasady inżynierii chemicznej i procesowej, WNT, Warszawa 1982.
- 127. Shirotsuka T., K. Toyokura, Y. Sekiya, Method for calculating the height of the continuous clasified-bed type crystallizer, Kagaku Kogaku, 29, 698-704, 1965.
- 128. Shock R., Crystallization: a field of growing interest, Process Eng., 43-46 Sept. 1984.
- 129. Smoluchowski M., Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Losungen, Zeitschrift f physik Chemie, 92, 2, 129-168, 1917.
- 130. Steinour H.H., Rate of sedimentation, Ind. Eng. Chem., 36, 7, 618-624, 1944.
- 131. Svanoe H., "Krystal" classifying crystallizer, Ind.Eng. Chem. 32, 5, 636-639, 1940.
- 132. Synowiec J., Wpływ niektórych czynników na średni wymiar kryształów soli nieorganicznych wytwarzanych w procesie krystalizacji masowej, Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej Nr 2, Monografie Nr 1, Wrocław 1971.
- Synowiec J., The way we solve our industrial crystallization problems, Ind.Cryst.78, de Jong E.J., Jancic S.J. editors North Holland Pub. Co. 1979.
- Synowiec J., K. Pacuła, Krystalizator fluidalny z chłodzeniem przeponowym, Inż. Ap. Chem. 2, 17-20, 1983.
- 135. Synowiec P., Wydajność pompowania w krystalizatorach z wewnętrzną cyrkulacja zawiesiny. I. Rozkład lokalnych prędkości osiowych w przepływie jednorodnych cieczy, Inż. Chem. Proc., 2, 215-228, 1992.
- Synowiec P., Wpływ wlaściwości fizycznych kryształów na liniową szybkość abrazji w krystalizatorach typu DTM, Inż. Chem. Proc. 4, 567-576, 1994.
- 137. Synowiec P., Informacja osobista, 2006.
- Tavare N.S., M. Matsuoka, J. Garside, Modelling a continuous column crystallizer: Dispersion and growth characteristics of a cooling section, J Cryst Growth, 99, 1151-1155, 1990.
- 139. Tran-Cong S., M. Gay, E. E. Michaelides, Drag coefficients of irregularly shaped particles, Pow. Technol., 139, 21-32, 2004.
- 140. Treybal R. E., Liquid extraction, Mc Grow-Hill, New York 1963.

- 141. Toyokura K., H. Tanaka, J. Tanahashi, Size distribution of crystals from classified bed type crystallizer, J.Chem.Eng.Jap., 6, 4, 325-331, 1973.
- 142. van Dijk J. C., D. A. Wilms, Water treatment without waste material- fundamentals and state of the art of pellet softening, J. Water SRT-Aqua, 40,5, 263-280, 1991.
- 143. van der Meer P., C.M.R.J.P. Blanchard, J.A. Wesselingh, Mixing of particles in liquid fluidised beds, Chem.Eng.Res.Des., 62, 214-222, 1984.
- 144. van der Wielen L.A.M., M.H.H. van Dam, K.Ch.A.M. Luyben, On the relative motion of a particle in a swarm of different particles, Chem. Engng Sci., 51, 6, 995-1008, 1996.
- 145. Vragov A.P., Experimental-industrial tests of a continuous crystallization unit with classifying crystallizer, Sov. Chem. Ind., 17, 12, 1465-1470, 1985.
- 146. Vragov A.P., Remarks to calculations of solution velocity in fluidized-bed crystalizers, J.P.Khim., No. 9, 2007-2013, 1987.
- 147. Vragov A.P., Simulating and designing cylinder-cone classifying crystallizers, Chemical and Petroleum Engineering, 35, 3-4, 1999.
- Wadell H., The coefficient of resistance as a function of Reynolds Number for solids various shapes, J.Franklin Inst., 217, 459-490, 1934.
- 149. Wen C.J., Y.H. Yu, Mechanics of fluidization, CEP.Symp.Ser., 62, 62, 100-111, 1966.
- 150. Whitmore R.L., Separation of small coal in a Chance cone washer, J.Inst.Fuel, **31**, 294-297,1958.
- 151. Wikipedia Sphericity http://en.wikipedia.org/wiki/Main\_Page, 2007.
- 152. Weaver R, L. Lapidus, J.C.Elgin, The mechanics of vertical moving liquid-liquid fluidized systems: I Interphase contacting of droplets passing through a second quiescent fluid, AIChEJ, 5, 533, 1959.
- 153. Wirges H.P., Apparate für die Kristallisation, Chem.-Ind. Tech. 57, 11, 916-920, 1985
- 154. Wohlk W., G. Hofmann, *Bauarten von Kristallisatoren*, Chem.-Ing.-Tech., **57**, 4, 318-327, 1985.
- 155. Wohlk W., G. Hoffman, Konstrukcje krystalizatorów i metody krystalizacji, IV Krajowe Sympozjum Krystalizacja Przemysłowa, Rudy Raciborskie 1992.
- 156. Wójcik J., Prędkość sedymentacji w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Ap. Chem., 2-3,27-29, 1990.
- Wójcik J., Rozwiązania konstrukcyjne krystalizatorów fluidalnych, Inż. Ap. Chem., 3, 23-26, 1993.

- Wójcik J., Bed voidage in a fluidized-bed crystallizer, 12<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization, ed. Z. H. Rojkowski, Warsaw 5-127÷5-132, 1993.
- 159. Wójcik J., Uproszczona metoda projektowania krystalizatora fluidalnego z idealną klasyfikacją, Inż.Ap.Chem., 5, 14-16, 1994.
- Wójcik J., Sedymentacja w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. Proc., 16, 3, 441-455, 1995.
- Wójcik J., Sposób krystalizacji w kaskadzie krystalizatorów fluidalnych, Patent PL 169062 B1, 1996.
- Wójcik J., Bilans populacji w krystalizatorze fluidalnym z idealną klasyfikacją, Inż. Chem. Proc., 18, 3, 411-426, 1997.
- 163. Wójcik J., Uproszczony sposób określania składu ziarnowego produktu z krystalizatora fluidalnego, Inż. Ap. Chem., 37, 29, 5, 18-20, 1998.
- 164. Wójcik J. A., Modelling of fluidized-bed crystallizers, 14<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization, Cambridge, UK, 1999.
- Wójcik J., Dyspersja wzdłużna w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. i Proc., 22, (3E), 1513, 2001.
- 166. Wójcik J., Podstawowe wskaźniki projektowe krystalizacji fluidalnej, Inż. Ap. Chem.,
  40 (5), 33, 2001.
- 167. Wójcik J., Czas przebywania kryształów w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Ap. Chem., 43(35), Nr 3, 146-147, 2004.
- 168. Wójcik J., Modelowanie rozkładu czasów przebywania kryształów w krystalizatorze fluidalnym, Inż. Chem. Proc., 25, 1819-1824, 2004.
- 169. Wójcik J., Parametry procesowe krystalizacji fluidalnej, Chemik, 6, 310-312, 2005.
- Wójcik J., R. Plewik, CFD modelling of fluidized-bed crystallizer. Chem. Proc. Engng (Inż. Chem. Proc.), 28, 75-83, 2007.
- 171. Wójcik J., Modelowanie krystalizacji fluidalnej z abrazją i idealną klasyfikacją, Chemik, 10, 310-312, 2008.
- Wójcik J., The fluidized-bed crystallizer optimal height and constrains, ISIC 17<sup>th</sup>, 2008.
- 173. Wójcik J., R. Plewik, Hydrodynamic Modeling of Fluidized-Bed Crystallizers with use of the Multi-Phase CFD Method, Chem. Eng.& Proc.: Process Intensification, DOI: 10.1016/j.cep.2009.10.006.
- 174. Wójcik J., SciFinder Report on Fluidised bed Crystallization, 21.06.2010.

- 175. Wójcik M., Badanie dyspersji osiowej w złożu fluidalnym dla układu ciecz-ciało stałe, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, 1976.
- 176. Wójcik M., R. Marcinkowski, Dyspersja wzdłużna ziarn w złożu fluidyzowanym cieczą, Inż.Chem.Proc., 1, 1, 155-168, 1980.
- 177. Wójcik M., R.Marcinkowski, Metoda obliczania rozkładu ziarn przy fluidyzacji materiałów niejednorodnych w cieczach, Inż. Chem. Proc. 1, 4, 859-870, 1980.
- 178. Yamazaki Y., Y. Aoyama, K. Toyokura, Crystallization characteristics of CEC type crystallizer, Ind. Cryst.84, North Holland Pub. Co., 1984.
- 179. Yutani N., N. Ototake, J.R. Too, L.T. Fan, Estimation of the particle diffusivity in a liquid-solids fluidized bed based on a stochastic model, Chem.Engng Sci., 37, 7, 1079-1085, 1982.
- Zenz F. A., Fluid catalist design data Part 5 Calculate fluidization rates, Petrol. Refiner, 36, 8, 147-155, 1957.
- Zimmels Y., Hindered motion of particulate system in newtonian fluids. Acceleration and steady regimes, Pow. Technol. 34, 191-202, 1983.
- 182. Zogg M., Verfahrenstechnik I, Verlag Technische Rundschau, Bern 1977.

# 8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analiza istniejących modeli procesu krystalizacji fluidalnej oraz wykorzystywanych rozwiązań aparaturowych pozwoliła na identyfikację skutków i ograniczeń powszechnie stosowanych założeń i rozwiązań, nieuwzględniania występujących zjawisk fizycznych lub opisywania ich w uproszczony sposób. W szczególności stwierdzono:

- brak alternatywy dla aparatów fluidalnych w przypadku potrzeby produkcji, na skalę przemysłową, dużych kryształów > 1 mm,
- niską dokładność zależności stosowanych do opisu sedymentacji kryształów w warunkach opadania skrępowanego,
- niemożność przewidzenia rzeczywistego rozkładu wielkości kryształów przez powszechnie stosowane odwzorowania modelowe, zakładające idealną klasyfikację oraz najnowsze propozycje odchodzące od tego założenia,
- brak informacji dotyczących hydrodynamiki krystalizatorów fluidalnych.

Weryfikacja eksperymentalna najczęściej stosowanych równań na prędkość swobodnego opadania kryształów oraz zależności na prędkość sedymentacji skrępowanej kryształów (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaCl, NaBO<sub>3</sub>, aspiryny) pozwoliła na określenie skali błędu wynikającego z ich stosowania oraz zaproponowanie nowych, znacznie dokładniejszych równań.

Opracowano kilka modeli procesu krystalizacji fluidalnej o zróżnicowanym stopniu złożoności i dokładności jego odwzorowania.

- Przeprowadzenie analizy procesu krystalizacji, z wykorzystaniem zaproponowanej "trajektorii procesowej", uprościło i udoskonaliło klasyczne ujęcie, zakładające idealną klasyfikację. Otrzymany model nie przewiduje, co prawda, możliwości występowania polidyspersyjności produktu; pozwala jednak dość dokładnie oszacować wymiary krystalizatora w prosty sposób.
- Udoskonalono klasyczny model krystalizacji Bramsona, otrzymując odwzorowanie pełniejsze, przewidujące przybliżony rozkład gęstości populacji kryształów w funkcji rozmiarów.
- Opracowano wariant udoskonalonego modelu opartego na równaniu charakterystyki, uwzględniający wpływ ścierania kryształów na bilans populacji. Wykorzystując

- opracowany model, wykazano następnie, że możliwe jest prowadzenie procesu krystalizacji fluidalnej w reżimie ciągłym, bez okresowego szczepiania.
- Urealnienie odwzorowania modelowego przez przyjęcie tłokowego modelu przepływu cząstek w krystalizatorze fluidalnym (równoznaczne z zarzuceniem założenia idealnej klasyfikacji), zaowocowało pierwszym znanym opisem zdolnym do prawidłowej oceny wartości modalnej polidyspersyjnego rozkładu ziarnowego kryształów.
- Dalsze urealnienie warunków pracy, przez nałożenie dyspersji wzdłużnej na prędkość klasyfikacji ziaren, pozwoliło na otrzymanie modelu poprawnie przewidującego polidyspersyjność produktu tak w aspekcie udziału masowego, jak i wartości modalnej.
- Przeprowadzona analiza hydrodynamiczna za pomocą techniki CFD pokazała przebieg strug roztworu macierzystego oraz rozkład stężenia fazy stałej w aparacie przemysłowym oraz pozwoliła na określenie optymalnego kształtu wylotu rury cyrkulacyjnej i jej umiejscowienie w krystalizatorze.

Warto odnotować, że w przeprowadzonych obliczeniach prędkość sedymentacji kryształów określano korzystając z opracowanych własnych wzorów. Dobra zgodność charakterystyk ziarnowych produktu, uzyskanych na drodze eksperymentalnej i obliczeniowej, potwierdza zasadność ich stosowania

Wydaje się, że wykorzystanie przedstawionych, bardziej zaawansowanych modeli otwiera drogę do efektywnej analizy i optymalizacji procesów krystalizacji fluidalnej. Wszystkie opracowane rozwiązania mogą być skutecznie stosowane w różnych etapach prac projektowych, w zależności od aktualnych potrzeb.

Zdaniem autora w najbliższej przyszłości dalszych badań wymagają: interakcja zjawisk zachodzących w krystalizatorze fluidalnym, połączone zastosowanie dyspersji wzdłużnej i dyspersji wzrostu kryształów, wprowadzenie bilansu populacji z pakietu CFD do modelowania krystalizacji fluidalnej.

# 9. SUMMARY

A critical review of the state of the art in fluidised-bed crystallization modelling is the subject of this work. It was done on the basis of literature survey and own studies.

Analysis of the existing models of the process as well as crystallizers constructions encountered in the industry, permitted to identify essential problems, especially:

- lack of alternative for fluidized-bed crystallizers in case of industrial scale requirement of large crystals > 1 mm,
- low accuracy of frequently used equations for velocities of free and hindered sedimentation of crystals,
- impossibility of predicting of the product real crystal size distribution by often applied models of ideal classification, as well as other newest proposals,
- lack of information about the hydrodynamic behaviour of mother liquor within the apparatus and solids concentration distribution as well.

There are several deliverables of this booklet which seem to offer successful solution to the above mentioned problems:

- Statistical verification of the most popular formulae for free falling and hindered sedimentation crystals velocity, on the basis of experiments for K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaCl, NaBO<sub>3</sub> and aspirin, allowed to propose new, more acurate modifications of existing equations, which are recommended for further application.
- The analysis of single phenomena during fluidised-bed crystallization and investigation of their combined influence on the process by the assumption of ideal classification and abrasion.
- Introduction of the "process trajectory", expanded the Bransom population balance model and design methods based on the assumption of ideal classification, piston flow and axial dispersion.
- Hydrodynamic analysis of the process with the CFD technique demonstrated the complex motion of mother solution within crystallizers as well as solids concentration distribution, and these allowed to determine optimal shape of the central pipe and its location as well.

To summerize, critical evaluation of the knowledge concerning various aspects of fluidizedbed crystallizers construction and modelling, using sedimentation velocity, population balance, axial dispersion and hydrodynamics allowed to formulate several improved equations and new design methods that met the goals of this publication.

It could be required in the nearest future to investigate the interaction of the phenomena occuring within the crystallizer, application both of axial and crystal growth dispersion to the model and use PSD module from the CFD packet to modelling.

# MODELOWANIE KRYSTALIZACJI FLUIDALNEJ

### Streszczenie

Monografia zawiera wyniki badań modelowania krystalizacji fluidalnej. Po wprowadzeniu, na wstępie przedstawiono cele pracy. W rozdziale 1 przeprowadzono przegląd rozwiązań konstrukcyjnych krystalizatorów fluidalnych. Porównano także podstawowe parametry, pozwalające na ocenę jakości pracy krystalizatora dla wybranych krystalizujących substancji, tj. czas przebywania kryształów, współczynnik intensywności rozdziału, wydajność krystalizarora i rozmiary produktu.

W rozdziale 2 poruszono problemy związane z prędkością sedymentacji kryształów. Przedstawiono metodę pomiarową, współczynniki kształtu ziaren, bilans sił działających na swobodnie opadającą cząstkę. Zestawiono częściej występujące w literaturze wzory na prędkość opadania swobodnego ziaren oraz formuły uwzględniające wpływ ścian naczynia na ich wartość. Na podstawie danych doświadczalnych dla K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaBO<sub>3</sub> dokonano ich weryfikacji. Następnie przedstawiono wzory uwzględniające wpływ stężenia ciała stałego na prędkość opadania cząstek, które sprawdzono dla pomiarów opadania kryształów K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaBO<sub>3</sub>, aspiryny, NaCl i NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

W rozdziale 3 zajęto się metodami projektowania krystalizatorów fluidalnych z idealną klasyfikacją. Przedstawiono chronologicznie 11 modeli, w tym dwa własne (Millera i Saemana, Pulleya, Matza, Matusewicza, Mullina i Nyvlta, Synowca, Marcinkowskiego i Paczyńskiego, Karpińskiego, Hiroty i Nakajimy). Wprowadzono pojęcie trajektorii procesu.

W rozdziale 4 poruszono problemy związane z bilansem populacji w krystalizatorze fluidalnym na podstawie modelu Bransoma, równania charakterystycznego, krystalizatora o przepływie tłokowym i idealnego krystalizatora klasyfikującego. Przedstawiono również zagadnienia związane z abrazją kryształów.

Rozdział 5 prezentuje zastosowanie dyspersji wzdłużnej do modelowania krystalizatora fluidalnego na podstawie modelu japońskiego, własnego uproszczonego, własnego

rozwiniętego, a także modelu przepływu tłokowego. Porównano wyniki otrzymane z symulacji powyższymi metodami.

W rozdziale 6 pokazano zastosowanie metod CFD do modelowania krystalizatora fluidalnego. Rozpoczęto od prezentacji modelowania przepływu jednofazowego. Następnie przedstawiono wyniki modelowania przepływu dwufazowego oraz wielofazowego. Przedstawiono również próbę walidacji modelu oraz wstęp do przenoszenia skali.

Na zakończenie dokonano podsumowania wyników, podkreślono najistotniejsze osiągnięcia niniejszej monografii oraz wytyczono kolejnie kierunki badań na najbliższą przyszłość.

# **MODELLING OF FLUIDSED-BED CRYSTALLIZATION**

#### Abstract

The monography containes investigations results concerning modeling of fluidsed-bed crystallization. After introduction, the purposes of the monography are presented. In the first chapter construction of the most of fluidised-bed crystallizers is looked through. Fundamental parameters of crystallizer performance, for chosen crystallising substances, are compared eg. crystals residence time, separation intensity factor, crystallizer productivity and product size.

The second chapter deals with sedimentation velocity of crystals. Measurement method, shape factors, force balance acting on free falling particle are presented. Frequently encountered in the literature formulae for free falling velocity and influence of the walls are listed. They are verified for experimental data for  $K_2SO_4$  i NaBO<sub>3</sub>. Equatins for solids concentration effect on sedimentation velocity are verified for crystals of  $K_2SO_4$ , NaBO<sub>3</sub>, aspirine, NaCl and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

The third chapter presents fluidised-bed crystallizers designing methods with ideal classifying. Eleven models, *i.e.* Miller and Saeman, Pulley, Matz, Matusewicz, Mullina and Nyvlt, Synowiec, Marcinkowski and Paczyński, Karpiński, Hirota and Nakajima and two own are shown. The process trajectory notion is introduced.

In the fourth chapter, problems related to population balance in fluidised-bed crystallizer based on Bransom's model, equation of characterystics, piston flow crystallizer and ideal clasifying crystallizer are presented. Abrasion of crystals is dealt with.

The fifth chapter shows application of axial dispersion to fluidised-bed crystallizer modeling basing on Japanease model, simplified own, own fully developed and piston flow model. Results of these simulations are compared.

In the sixth chapter CFD metods are applied to modeling of fluidised-bed crystallizer. At first one-phase flow modeling is introduced. Next two-phase and multiphase modeling results are presented. Validation of the model and preliminary scale-up are performed.

Summary of results, most important achivements of the monography and investigations directions for the nearest future are presented at the end.

# WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice tel. (32) 237-13-81; faks (32) 237-15-02 www.wydawnictwopolitechniki.pl

Sprzedaż i Marketing tel. (32) 237-18-48 wydawnictwo\_mark@polsl.pl

Nakł. 80+50	Ark. wyd. 15	Ark. druk. 14,375	Papier offset. 70x100,80g
Oddano do druku 26.11.2	010 r. Podpi	sano do druku 26.11.2010 r.	Druk ukończono w grudniu 2010 r.

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1 zam. 385/10

# Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

## GLIWICE

- Księgarnia Wydawnictwa Pol.Śl. Wydział Górnictwa, ul. Akademicka 2, (32) 237-17-87
- "LAMBDA" Wydział Górnictwa, ul. Akademicka 2, (32) 237-21-40
- MERCURIUS" ul. Prymasa S. Wyszyńskiego 14 b, (32) 230-47-22
- "ŻAK" (budynek Biblioteki), ul. Kaszubska 23, (32) 237-17-68

### BIAŁYSTOK

- Dom Książki (Księgarnia 84) ul. Wiejska 45 c
- EKOPRESS Księgarnia Wysyłkowa ul. Brukowa 28, (85) 746-04-95

#### вутом

Hurtownia Książki Technicznej "EWA", – ul. Piekarska 96/13, (32) 281-18-18, www.ewa.bytom.pl

# GDAŃSK

EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6, (58) 305-28-53

## KATOWICE

"Hirudina" Bartłomiej Dudek, księgarnia – antykwariat, ul. Ks. Bednorza 14, (32) 352-04-48, GG: 4055893

## KRAKÓW

Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30, (12) 634-46-40

## ŁÓDŹ

Hurtownia "BIBLIOFIL" – ul. Jędrowizna 9a, (42) 679-26-77

# POZNAŃ

- Księgarnia "Akademicka" ul. Piotrowo 3, (61) 665-23-24
- Księgarnia Akademii Ekonomicznej (ekonomia, zarządzanie) ul. Powstańców Wielkopolskich 16, (61) 854-31-48

# RYBNIK

• "ORBITA" – ul. Rynek 12

### TYCHY

"I JA TOURS" – ul. Piłsudskiego 10, (32) 217-00-91 w.130

### WARSZAWA

- Studencka ul. Polna 13, pawilon 7 i 8 (obok PW)
- Techniczna ul. Kaliskiego 15, (22) 666-98-02
- Dom Wydawniczy MEDIUM ul. Karczewska 18, (22) 810-21-24 w. 104, www.ksiegarniatechniczna.com.pl

### Wrocław

• Wydawnictwa Akademickie i Specjalistyczne AKTYKA – ul. Św. Mikołaja 56/57, (71) 79-60-934, faks (71) 723 20 99, e-mail: ela@aktyka.com.pl, www.Aktyka.pl

## ZABRZE

• Punkt Sprzedaży na Wydziale Organizacji i Zarządzania – ul. Roosevelta 26



ISBN 978-83-7335-761-7