

R E C E N Z J A
pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Stec
pt. „Badania hydrodynamiki przepływu i kinetyki krystalizacji z reakcją chemiczną
w wybranych mieszalnikach statycznych”

Promotor: prof. dr hab. inż. Piotr Synowiec

1. Przedmiot i zakres pracy

Opiniowaną pracę poświęcono procesowi precypitacji realizowanemu w mieszalnikach statycznych. Analizowano w niej kinetykę krystalizacji fluorku wapnia z roztworu fluorku amonu, przebiegającej z udziałem roztworu azotanu wapnia, jako środka strącającego. Poprzedzono to badaniami eksperymentalnymi hydrodynamiki przepływu i jego modelowaniem, z wykorzystaniem do tego metod numerycznej dynamiki płynów CFD. Zakres pracy obejmował zarówno przepływy laminarne, jak i burzliwe, w mieszalnikach z dwoma różnymi typami wkładek mieszających: Kenics i Koflo, a także w pustej rurze, bez wkładek.

Całość została zredagowana w ośmiu rozdziałach. Otwiera ją streszczenie, po którym następuje krótkie wprowadzenie w tematykę pracy. W drugim rozdziale, opracowanym w oparciu o rozeznanie literaturowe, przedstawiono wybrane rozwiązania wkładek mieszających oraz przykładowe zastosowania mieszalników statycznych, między innymi w procesach krystalizacji. Pozwoliło to Doktorantce w trzecim rozdziale sformułować cel i zakres pracy. Następną część rozprawy poświęcono podstawowym wielkościom hydrodynamicznym opisującym mieszanie przepływowe i jego efekty, takie jak spadek ciśnienia, czas przebywania płynu w urządzeniu, czy osiągnięty stopień zmieszania. W odniesieniu do procesu krystalizacji z roztworu omówiono jego uwarunkowania, przebieg i towarzyszące mu zjawiska. Podano opisujące je modele i stosowane postacie ujęć ilościowych, łącznie z metodyką wyznaczania wielkości analizowanych w pracy.

Badaniom eksperymentalnym poświęcono piąty rozdział, prezentując oddzielnie dla każdej z badanych wielkości: stanowisko badawcze, sposób prowadzenia pomiarów i ich zakres. Kolejny rozdział dotyczy stosowania numerycznej mechaniki płynów w modelowaniu transportu pędu w mieszalnikach przepływowych, z wykorzystaniem komercyjnego pakietu oprogramowania Ansys Fluent 15.0. Zawiera on podstawowe informacje związane z generowaniem geometrii takich aparatów, przygotowaniem siatek obliczeniowych i wybranymi modelami obliczeniowymi.

Wyniki przeprowadzonych badań i symulacji numerycznych wraz z ich analizą przedstawiono w siódmym rozdziale, poświęcając każdej z rozpatrywanych w pracy wielkości oddzielną jego część. W odniesieniu do procesu krystalizacji dotyczyło to wytrącania fluorku wapnia, rozkładu ziarnowego jego kryształów i wpływu jaki wywierają na to warunki hydrodynamiczne przepływu.

Ostatni rozdział zawiera podsumowanie wraz z wnioskami wynikającymi z przeprowadzonych badań, po którym zestawiono spisy: oznaczeń, rysunków i tabel.

Pracę kończy wykaz cytowanej literatury, obejmujący łącznie 160 pozycji. Całość liczy 187 stron tekstu, zawiera 193 rysunki i 24 tabele zestawieniowe.

2. Ocena pracy i uwagi ogólne

Mieszalniki statyczne tworzą odpowiednio ukształtowane elementy – zwane wkładkami mieszającymi, wmontowane w odcinki rur. Należą do aparatów przepływowych, działają więc w sposób ciągły, a ich konstrukcja jest bardzo prosta. Można je wbudowywać w istniejące rurociągi instalacji, nie wymagają więc dodatkowego miejsca. Ponieważ składają się z wielu identycznych wkładek, przeto w zależności od potrzeb, zmieniając ich liczbę można łatwo osiągać wymagany stopień zmieszania.

Początkowo wkładki były konstruowane z myślą o mieszaniu cieczy o dużych lepkościach, w warunkach przepływu laminarnego, i to charakteryzującego się bardzo niskimi liczbami Reynoldsa. Takie wkładki dzielą płynące ciecze na strumienie, łączące się ze sobą ponownie na wylocie z wkładki, ale w innej konfiguracji niż miały na wlocie do niej. W miarę upływu lat zakres ich stosowania rozszerzył się na przepływy burzliwe, pojawiły się inne rozwiązania wkładek, pełniących *de facto* rolę generatorów turbulencji, sprzyjającej mieszaniu.

Mieszalniki statyczne można wykorzystywać w różnych procesach, również krystalizacji z roztworu. Ze względu na krótkie czasy przebywania mediów w aparacie jest to możliwe tylko wtedy, gdy krystalizacja przebiega dostatecznie szybko. Taka sytuacja występuje wówczas, gdy towarzyszy jej reakcja chemiczna, mamy do czynienia z precypitacją. Informacji na temat jest niewiele, a przebieg i efekty tak prowadzonej krystalizacji nie są jeszcze dostatecznie poznane i opisane. W tym kontekście uważam, że tematyka podjęta przez Doktorantkę jest nie tylko interesująca, ale i ważna z poznawczego i utylitarnego punktu widzenia. W pełni kwalifikowała się do realizacji w ramach pracy doktorskiej.

Pani mgr inż. Magdalena Stec postawiła sobie za cel zbadanie hydrodynamiki przepływu i kinetyki wybranej precypitacji w mieszalnikach statycznych, z dwoma różnymi rodzajami wkładek Kenics oraz Koflo, i dodatkowo, dla odniesienia, również w pustej rurze. Te pierwsze należą do najstarszych, szeroko stosowanych i szczegółowo już przebadanych, przede wszystkim pod kątem oporów przepływu oraz uzyskiwanego stopnia zmieszania. Zdecydowanie mniej wiadomo natomiast o mieszaniu w rurze z wkładkami Koflo.

Krystalizowany był fluorek wapnia z roztworu fluorku amonu reagującego z roztworem azotanu wapnia. Warto podkreślić, że układ ten wybrano z myślą o usuwaniu związków fluoru z płynu poabsorpcyjnego, powstającego w procesie odsiarczania spalin mokrą metodą amoniakalną.

W części dedykowanej przepływowi płynów przez wkładki i rurę Doktorantka wykonała badania eksperymentalne i symulacje numeryczne. Obejmowały one zarówno zakres laminarny, jak i burzliwy, a dotyczyły spadków ciśnienia, czasu przebywania oraz stopnia ujednorodnienia mieszaniny. Jeśli idzie o badania eksperymentalne, to trudno uznać je za oryginalne i nowatorskie, szczególnie w odniesieniu do pustej rury. Przeprowadzone zostały z użyciem znanych i stosowanych metod pomiarowych. Z części z nich, choćby pomiarów oporów przepływu, można było zrezygnować i oszacować je z istniejących równań.

Wyniki pomiarów spadków ciśnień (w pracy wyrażone liczbą Eulera) Autorka koreluje równaniem Darcy-Weisbacha. Liczbę Reynoldsa definiuje jak dla pustej rury. Wkładki zmniejszają wolny przekrój poprzeczny, co skutkuje zwiększeniem prędkości cieczy i, ze względu na większy obwód zwilżania, znaczącym zmniejszeniem średnicy zastępczej w stosunku do samej rury. Tym samym rzeczywista liczba Reynoldsa w mieszalnikach przyjmuje niższe wartości, w różnym stopniu zależnym od grubości wkładek. Korelacje (7.2)÷(7.4) obowiązują więc tylko dla badanych mieszalników, ze ściśle określoną liczbą wkładek (6), w tym konkretnym ich wykonaniu. W równaniach tych występuje stosunek długości rury do jej średnicy. Na str. 18 Autorka pisze, że ponieważ nie badała wpływu tych wymiarów, to przyjmuje za literaturą wykładnik potęgowy przy tym sympleksie równy jeden. Dla wkładek o określonej proporcji wymiarów ten stosunek jest tożsamy z ich liczbą, a

spadek ciśnienia jest do niej proporcjonalny. Dlatego też często opisuje się go dla jednej wkładki, odnosząc do spadku ciśnienia w pustej rurze tej samej długości, jako tzw. współczynnik zwielokrotnienia ciśnienia. Takie ujęcie wyników moim zdaniem byłoby lepsze. Pozwoliłoby zrezygnować z wyznaczania własnej korelacji na opory przepływu przez pustą rurę, która budzi poważne wątpliwości. Ma ona bowiem obowiązywać zarówno w zakresie przepływu laminarnego, jak i burzliwego (tab.1, $Re=200\div 14000$), opisywanych przecież różnymi równaniami. Z prawa Hagena-Poiseuilla wynika, że w przepływie laminarnym współczynnik oporów przepływu $f=64/Re$, w burzliwym np. z równania Blasiusa $f=0,3164/Re^{0,25}$ (podano to zresztą w pracy na str.18), a w wyznaczonym równaniu (7.4) – $f=4,52/Re^{0,462}$. Jego wartości wynikające z tych równań różnią się zasadniczo. Co uzasadniało takie podejście i pozwalało na zignorowanie istnienia granicy obu rodzajów przepływu? Podobne wątpliwości budzą równania (7.2) i (7.3). Wprawdzie wartość liczby Reynoldsa przy której przepływ w mieszalniku statycznym przestaje być laminarny nie jest jednoznacznie określona, mieści się między 10^3 a $2\cdot 10^3$, tym niemniej nawet producenci badanych wkładek rekomendują oddzielne równania dla każdego zakresu.

Doktorantka przedstawiła wyniki pomiarów także w formie zależności liczby Newtona od Reynoldsa. Ponieważ ta pierwsza jest związana ściśle z liczbą Eulera stosunkiem wymiarów geometrycznych mieszalnika, nie wiadomo czemu ma to służyć? Dlaczego zmieniła się wartość stałej w równaniu dotyczącym wkładek Kenics podanym na rys. 36 w stosunku do (7.3)? Zastanawia też zmiana stałej i wykładnika w równaniu dla pustej rury, po ograniczeniu się wyłącznie do zakresu burzliwego. Odrzucenie punktów o $Re\leq 4\cdot 10^3$ powinno skutkować zmniejszeniem ich wartości, a jest przeciwnie.

Drugim parametrem hydrodynamicznym badanym w pracy był czas przebywania mieszaniny w aparacie. Jego znajomość jest ważna w procesach krystalizacji. Teoretycznie można go wyliczyć w oparciu o objętość aparatu i objętościowy wydatek przepływu. W pracy wyznaczano rozkłady czasu przebywania, co pozwalało na dokładniejszą identyfikację przepływu, stwierdzenie występowania zawracania cieczy czy martwych stref. W tym celu na wlocie podawano znacznik, rejestrując jego stężenie w mieszaninie na wylocie. Dokładność tej metody zależy od czasu iniekcji. Powinien być bardzo krótki, znacznie krótszy od czasu przebywania. Pisze o tym sama Doktorantka, nie podaje jednak ile trwała iniekcja? Modelując numerycznie przyjęła, że 1 s, a wyniki wskazują, że przy wyższych liczbach Reynoldsa ciecz przebywała w mieszalniku niewiele dłużej. Z drugiej strony traser nie powinien być aplikowany zbyt szybko, najlepiej z prędkością jaką ma ciecz. Próbkę do analizy pobierano „w odstępach czasowych $\Delta t=0,3$ s”. Jak udało się to zrealizować? Wyznaczenie funkcji gęstości rozkładu czas przebywania, jego dystrybuanty i średniej wartości, czy wariancji wymagało aproksymacji zmierzonych, chwilowych stężeń znacznika funkcją ciągłą. Nie wiadomo jak to robiono i z jaką dokładnością?

Jednorodność otrzymanywanej mieszaniny oceniana była w oparciu o względne odchylenie standardowe znacznika, nazwane w pracy współczynnikiem kowariancji. Jest to jedna z wielu znanych miar stopnia zmieszania. Doktorantka analizowała jego zmiany w zależności od liczby Reynoldsa i spadku ciśnienia. Badała także wpływ długości mieszalnika, wykazując, że stosując pustą rurę, ale odpowiednio dłuższą, można uzyskać taki sam stopień zmieszania jak w mieszalniku statycznym. Wymaga to mniejszych nakładów energii, spadki ciśnienia są o dwa rzędy niższe, niż w mieszalniku. Zobrazowano to na rys. 57, 58, przy czym zaznaczone względne długości L_m/d dla samej rury i z wkładkami Koflo nie zgadzają się z badanymi, podanymi w tab. 2.

Autorskim osiągnięciem Doktorantki jest korelacja opisująca ten współczynnik. Uzależnia ona go od liczb Reynoldsa i Pecleta, sympleksu geometrycznego L_m/d oraz kształtu wkładki, nazwanej tutaj turbulizatorem. Uwzględnienie liczby Pecleta wynikało z faktu, iż przepływ przez mieszalnik nie jest idealnym tłokowym, występuje w nim dyspersja,

stwierdzona wcześniej na podstawie analizy czasu przebywania. Przyjmuje prosty model uwzględniający jedynie dyspersję wzdłużną i wyznacza wartości jej współczynnika. Swoje wyniki opracowuje statystycznie, w postaci bezwymiarowych równań dla względnego odchylenia standardowego znacznika, oddzielnie dla pustej rury i badanych mieszalników statycznych. Analizuje otrzymane wyniki i wysnuwa z nich wnioski.

Doktorantka przyjęła, że to odchylenie, czyli inaczej współczynnik kowariancji, zależy od kinematycznego współczynnika lepkości cieczy, rzadko używanego jako wielkość opisującą jej własności fizyczne. Dlaczego nie wprowadziła tradycyjnie stosowanych dynamicznego współczynnika lepkości i gęstości? Dyskusyjne jest też wykorzystanie analizy wymiarowej w odniesieniu do wielkości bezwymiarowych. W równaniu (7.21) i dalej (7.33) pojawia się dodatkowo „współczynnik kształtu turbulizatorów ϕ ”, będący stosunkiem wolnej objętości mieszalnika do całkowitej. Świadczy to o tym, że zmniejszenie objętości, a tym samym i pola przekroju poprzecznego przepływu cieczy, spowodowane obecnością wkładek wpływa na efekt mieszania. Wpływa też na opis przepływu, konkretnie na liczbę Reynoldsa, na co zwróciłem uwagę przy omawianiu spadków ciśnień.

Oprócz badań eksperymentalnych Pani Magdalena Stec wykonała symulacje numeryczne, wykorzystując oprogramowanie Ansys Fluent 15.0. Dotyczyły one omówionych wielkości. Za pomocą programu Design Modeler przygotowała trójwymiarowe modele badanych aparatów, a następnie nałożyła nań siatki, kierując się przy wyborze ich gęstości współczynnikiem zbieżności GCI. Symulacje wykonała metodami RANS i URANS, wykorzystując przy przepływach burzliwych lepkościowy model turbulencji *Realizable k- ϵ* . Wyniki symulacji porównała z rezultatami badań eksperymentalnych, stwierdzając zaważającą ich zgodność. Wyjątek stanowiły przepływy laminarne w mieszalnikach z wkładkami, które, ze względu na ich specyfikę, zdecydowała się ostatecznie modelować tak jak burzliwe. Poprawiło to wyraźnie dokładność symulacji, potwierdzając tezę, że uznawanie takich przepływów, o liczbie Reynoldsa $Re < 10^3$, za uwarstwione jest wątpliwe.

Dalszą część pracy poświęcona jest już procesowi precypitacji. Obejmuje ona obliczenia procesowe oraz badania eksperymentalne. Doktorantka wyliczyła względne przesycenie modelowego roztworu, przeprowadziła rozważania pozwalające stwierdzić, że nukleacja pierwotna ma charakter heterogeniczny, wzrost kryształów fluorku wapnia następuje w wyniku dyfuzji objętościowej, a ich rozmiary zależą od warunków hydrodynamicznych przepływu. Porównując czasy pierwotnego zarodkowania i mikromieszania dochodzi do wniosku, że o wielkości otrzymywanych kryształów decyduje nukleacja wtórna. Destrukcja jakiej podlegają kryształy ma charakter powierzchniowy i jest powodowana ich ścieraniem. W mieszalnikach statycznych przy liczbach Reynoldsa $Re < 10^3$ decydującą rolę odgrywają zderzenia kryształów ze sobą, a przy wyższych – ich zderzenia z wkładkami. Potwierdziła to analiza jednostkowych energii destrukcji, wskazując równocześnie że siły ścinające działające na kryształy są pomijalne. Doktorantka zaproponowała dalej, aby zjawisko to rozpatrywać w oparciu o efektywną energię, uwzględniającą dodatkowo częstotliwość zderzeń i czas przebywania w aparacie. Zweryfikowała to eksperymentalnie, wykazując, że średni rozmiar kryształów maleje wraz z długością aparatu.

Na podstawie pomiarów stężeń jonów fluorkowych w roztworze i ługu pokrystalicznym stwierdziła, że stopień ich konwersji jest bardzo duży, a liczba Reynoldsa nie ma nań istotnego wpływu. Stwierdziła też, że w rzeczywistym roztworze przemysłowym, z racji obecności innych wytrącanych związków, jest on niższy, ale nadal zadowalający.

Ta część pracy, dotycząca krystalizacji przebiegającej z towarzyszącą reakcją chemiczną, jej kinetyce i wpływowi jaki wywiera na to hydrodynamika przepływu jest szczególnie interesująca. Została logicznie zaplanowana i przeprowadzona, a Doktorantka wykazała dużą inwencję i dociekliwość.

Biorąc pod uwagę całość pracy oceniam ją pozytywnie. Uważam, że Pani Magdalena Stec zrealizowała postawiony cel, otrzymując rezultaty poszerzające wiedzę o procesie krystalizacji z reakcją chemiczną, realizowanym w mieszalnikach przepływowych z wkładkami mieszającymi. Wykazała, że mieszalniki statyczne mogą być wykorzystywane jako reaktory chemiczne. Nie występują w nich bowiem martwe strefy, a uzyskiwane stopnie zmieszania sprzyjają osiąganiu wysokich sprawności reakcji. Trzeba jednak pamiętać, że ceną za to są wysokie spadki ciśnienia. W przypadku precypitacji fluorku wapnia korzystnie jest prowadzić ją w mieszalnikach statycznych, przede wszystkim w warunkach przepływu laminarnego. Przy wyższych liczbach Reynoldsa $Re > 3 \cdot 10^3$ można zrezygnować z wkładek mieszających, uzyskując w pustej rurze zbliżony stopień zmieszania, przy mniejszej destrukcji kryształów.

3. Uwagi szczegółowe

Wyniki badań, symulacji i obliczeń zostały przedstawione w tabelach i na licznych rysunkach, wykonanych niezwykle starannie. Dobrano je trafnie, właściwie ilustrują omawiane zagadnienia. Praca napisana jest jasno, jej układ jest przejrzysty i nie budzi zastrzeżeń. Doktorantka bazowała na literaturowo uznanym układzie pojęć, definicji i wielkości.

Nieliczne uwagi przedstawione poniżej, w żaden sposób nie rzutują na merytoryczną ocenę całości.

- W pracy nie podano z jakiego materiału wykonane były rury i wkładki. Czy były one hydraulicznie gładkie, jaką grubość miały elementy wkładek? Jest istotne jeśli idzie o opory przepływu.
- Z podanych zakresów zmian liczby Reynoldsa wynika, że prędkość cieczy zmieniano od kilku cm/s do około 0,5 m/s. Tylko przy tak niskich prędkościach można było zrealizować przepływ laminarny. W praktyce z reguły stosuje się większe prędkości przepływu 0,5÷2 m/s, i wtedy przepływ uwarstwiony ma miejsce tylko przy cieczach bardzo lepkich.
- Przekształcając (4.12) do postaci (4.13) zgubiono 2; wariacje zaznaczone na rys. 2 powinny mieć wymiar s^2 .
- Nie zdefiniowano objętościowego współczynnika kształtu ziarna k_v .
- Niektóre określenia, choćby takie jak: „przetwarzanie płynów newtonowskich” (str.41), „rura znajduje się raczej w rozwiniętym przepływie przejściowym” (str.73), „ilość czasu” (str.89), czy „zakleszczanie elementów płynu” (str.91) nie powinny znaleźć się w pracy doktorskiej. W języku polskim znacznik nazywany bywa traserem, z nie tracerem.

4. Wniosek końcowy

Oceniając pracę doktorską Pani mgr inż. Magdaleny Stec pod tytułem: „Badania hydrodynamiki przepływu i kinetyki krystalizacji z reakcją chemiczną w wybranych mieszalnikach statycznych” stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 roku, z późniejszymi zmianami.

Stanowi samodzielne i oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego precypitacji realizowanej w mieszalnikach statycznych, zawiera pierwiastki nowości, a jej zakres badawczy jest bardzo obszerny. Doktorantka wykazała się wiedzą z zakresu mieszania, krystalizacji, komputerowej mechaniki płynów i umiejętnością prowadzenia pracy naukowej. Uzyskała wyniki poszerzające dotychczasowy stan wiedzy dotyczącej przepływów cieczy przez przewody zaopatrzone we wkładki mieszające i towarzyszącemu im procesowi krystalizacji z reakcją chemiczną. Stawiam więc wniosek o przyjęcie tej pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Stec do jej publicznej obrony.