

Cinetica di agglomerazione di particelle solide in un mezzo liquido per agitazione meccanica

Original

Cinetica di agglomerazione di particelle solide in un mezzo liquido per agitazione meccanica / Baldi, G., Barresi, A., Vanni, M., Pipino, M., Dichiaro, M., Raimondo, M.. - STAMPA. - (1993), pp. 1-6. (Giornate di Studio: Metodologie Avanzate di Ingegneria Chimica Università di Trieste, Trieste (Italia) 28-29 sett. 1993).

Availability:

This version is available at: 11583/2647803 since: 2016-09-09T20:45:11Z

Publisher:

Published

DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

default_conf_editorial [DA NON USARE]

-

(Article begins on next page)

DIPARTIMENTO DI
INGEGNERIA CHIMICA,
DELL'AMBIENTE E
DELLE MATERIE PRIME



DIC
AMP

50 FACOLTA' DI INGEGNERIA
DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI
DI TRIESTE

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE
Progetto Finalizzato Chimica Fine
Sottoprogetto D: Tecnologie Chimiche e Sviluppo dei Processi
Tematica: Metodologie Avanzate di Ingegneria Chimica

Giornate di studio
Metodologie Avanzate di Ingegneria Chimica
28-29 Settembre 1993

Facolta' di Ingegneria
Universita' degli studi di Trieste
Via Valerio 10 - 34127 Trieste

INDICE

Linea 4.3.2. - Reattori Polifasici

Cinetica di agglomerazione di particelle solide in un mezzo liquido per agitazione meccanica. G. Baldi (Politecnico di Torino)	1
Comportamento fluidodinamico di sistemi polifasici, in presenza o meno di reazioni chimiche omogenee ed eterogenee. G. Nencetti (Universita' di Pisa)	7
Analisi sperimentale e modellistica di reattori di ossidazione catalitica gas-liquido. M. Morbidelli (Politecnico di Milano)	16
Impiego di reattori innovativi per lo studio di cinetiche multifase. S. Sicardi (Politecnico di Torino)	22
Metodologie avanzate nei processi di sintesi e separazione della chimica secondaria. S. Carra' (Politecnico di Milano)	28
Sviluppo di nuovi reattori polifasici. G. Greco (Universita' di Napoli)	34
Studio modellistico-sperimentale di reattori elettrochimici tridimensionali e caratterizzazione delle proprieta' superficiali ed elettrocatalitiche di materiali elettrodici. P. F. Marconi (Universita' di Pisa)	40
Reattori a letto fluidizzato a due e tre fasi: studio dei fattori che determinano la qualita' della fluidizzazione, la resa e la selettivita'. P. U. Foscolo (Universita' dell'Aquila)	46

Reattori a letto fluido: studio dei fattori che determinano la qualità della fluidizzazione. R. Chirone (CNR - Napoli)	52
Sviluppo di modelli microscopici stazionari e dinamici di processi reattivi in sistemi eterogenei. P. G. Lignola (Universita' della Calabria)	59
<i>Linea 4.3.1 - Processi di separazione e purificazione</i>	
Cristallizzazione di polveri uniformi da solventi supercritici. G. Di Giacomo (Universita' dell'Aquila)	64
Influenza degli additivi sulla cristallizzazione industriale. S. Di Cave (Universita' di Roma)	70
Sviluppo di processi di estrazione con solventi allo stato supercritico. G. Donsi' (Universita' di Salerno)	76
Ottimizzazione di impianti convenzionali e avanzati diseparazione mediante controllo con calcolatore in linea. G. B. Guarise (Universita' di Padova)	82
Sviluppo di processi di estrazione non convenzionali. I. Kikic (Universita' di Trieste)	88
Processi di separazione di fase con membrane liquide, supportate e per ultrafiltrazione. L. Marchesini (Universita' di Padova)	93
<i>Linea 4.3.3 - Controllo e Sicurezza</i>	
Instabilita' di sostanze allo stato liquido e solido. V. Caprio (Universita' di Napoli)	104
Ignizione, propagazione ed estinzione di fiamme su materiali combustibili. S. Crescitelli (Universita' di Napoli)	109

CINETICA DI AGGLOMERAZIONE DI PARTICELLE SOLIDE IN UN MEZZO LIQUIDO PER AGITAZIONE MECCANICA

Responsabile U.O. : Prof. Giancarlo Baldi

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica

Politecnico di Torino

Corso Duca degli Abruzzi 24 - 10129 Torino

Tel. 011-5644644 Fax 011-5644699

Il programma di lavoro per questa ricerca è articolato su quattro filoni principali: la preparazione di particelle monodisperse su cui studiare la aggregazione; la messa a punto di tecniche di misura per la caratterizzazione degli aggregati; lo studio della aggregazione in sistemi laminari semplici ed infine la estensione dei risultati ai sistemi turbolenti. Al momento il lavoro è avanzato sulla preparazione di particelle monodisperse, sullo sviluppo di tecniche per un campionamento significativo del solido e sulla definizione delle proprietà dei sistemi turbolenti su cui si intende studiare la aggregazione.

1. Preparazione di particelle monodisperse

La disponibilità di particelle monodisperse, di caratteristiche omogenee e riproducibili, è necessaria per potere ottenere risultati sperimentali accurati dalle prove di aggregazione. Attualmente si sta mettendo a punto la produzione di sferette di solfuro di zinco, con diametro fra 0.2 ed 1 μm . Si è preferito utilizzare un solido di tipo ionico, piuttosto che non un ossido o un polimero in quanto più facilmente caratterizzabile superficialmente.

Il solfuro di zinco viene prodotto in sospensione acquosa a partire da $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e tioacetammide (TAA). Il controllo della sovrasaturazione della miscela, per la nucleazione di ZnS , è ottenuto regolandone il pH con H_2SO_4 , limitando quindi la velocità di idrolisi della tioacetammide. Questo controllo è estremamente importante in quanto si deve riuscire a lavorare, per breve tempo, in condizioni di sovrasaturazione sufficientemente alte da dare nucleazione omogenea primaria. Non appena formati un numero sufficiente di nuclei, la sovrasaturazione deve annullarsi in modo da avere esclusivamente crescita delle particelle per aggregazione pericinetica (cioè per moto browniano). Di fatto stiamo riscontrando grandi difficoltà in questo controllo e le particelle finora prodotte non hanno ancora le caratteristiche necessarie.

2. Messa a punto delle tecniche di misura delle caratteristiche degli aggregati

Poichè gran parte del lavoro di caratterizzazione dei solidi in una sospensione non può venire effettuato direttamente entro il reattore in cui vengono prodotti, occorre sviluppare delle tecniche per ottenere un campionamento efficiente e rappresentativo del solido da una

sospensione. Il problema è stato affrontato con riferimento ai reattori agitati, analizzando il campionamento di sospensioni di microsferi di vetro [1,2,3].

Questo studio ha evidenziato che la efficacia del campionamento dipende fortemente da posizione del punto di prelievo, velocità di campionamento, forma e orientazione della sonda di prelievo. Il sistema utilizzato è schematizzato in Figura 1. Allo scopo di potere effettuare campionamenti isocinetici e di orientare correttamente la sonda si è preliminarmente misurato il campo di velocità del liquido in prossimità del punto di prelievo. Una prima serie di prove, con sospensione monomodale (diametro attorno a 100 μm) è stata condotta per valutare la presenza di differenze fra la concentrazione media nel reattore e quella campionata. La Figura 2 riassume alcuni risultati. Quindi si è valutato l'effetto del prelievo sulla distribuzione granulometrica utilizzando una sospensione bimodale.

Per quanto riguarda le misure vere e proprie ci si è preparati per condurre analisi granulometriche per light scattering, sia statico che dinamico, su campioni di sospensione. Si sta considerando infine la possibilità di effettuare misure direttamente nel reattore con un metodo turbidimetrico, misurando l'assorbimento della luce mediante uno spettrofotometro.

3. Aggregazione di particelle in sistemi laminari semplici

Si vuole studiare e modellare l'accrescimento di particelle in un sistema con fluidodinamica di Couette (in cui la sospensione è posta fra due cilindri coassiali, di cui uno è rotante). In questo modo il gradiente di velocità è il medesimo in ogni punto del sistema.

La cinetica di accrescimento risulta determinata dalla aggregazione di particelle e dalla rottura degli aggregati. La aggregazione fra due particelle è legata sia alla loro possibilità di giungere in prossimità l'una dell'altra (a causa di velocità relative differenti), sia alle forze di natura colloidale presenti (di doppio strato e di Van der Waals) che ne determinano l'unione. Di fatto la modellizzazione è più complessa e deve tenere conto anche della modifica al moto di taglio imposto causata dalle particelle stesse, dell'insorgere di correnti anche all'interno dei cluster, in quanto porosi, del fatto che le particelle possano avere densità diversa da quella del liquido e quindi dare effetti inerziali significativi. La rottura degli aggregati è invece dovuta agli stress viscosi sulla loro superficie. Si tratta allora di confrontare il campo di tensioni meccaniche presente negli aggregati con le forze colloidali che li tengono uniti. I problemi modellistici sono analoghi a quella della aggregazione.

4. Aggregazione in sistemi turbolenti

La analisi della aggregazione in sistemi turbolenti è più complessa di quella in sistemi laminari non solo per la impossibilità di una modellizzazione completa della fluidodinamica, ma anche per la azione delle fluttuazioni di proprietà. Le fluttuazioni di pressione, ad esempio, non essendo omogenee lungo la particella, provocano degli stress meccanici aggiuntivi, quelle di velocità esaltano l'effetto dell'inerzia delle particelle, l'interazione per forze colloidali risente del

grado di segregazione degli elettroliti nel mezzo liquido. Risulta perciò fondamentale caratterizzare la turbolenza nel sistema che interessa studiare.

In questa ottica è stata derivata una formulazione per valutare l'intero spettro della energia turbolenta, nel range di numeri d'onda in cui la turbolenza stessa non è influenzata dalle condizioni esterne [4], a partire dalle ipotesi di chiusura di Ellison. La formulazione trovata approssima bene nel loro campo di validità le relazioni di Kolmogoroff (per bassi numeri d'onda), di Pao (per valori intermedi) e di Saffmann (per alti numeri d'onda). Un lavoro analogo è in corso per ottenere un simile risultato anche per lo spettro dello scalare (in particolare per le concentrazioni).

Si prevede di studiare la aggregazione in un reattore tubolare a flussi coassiali ed in un reattore agitato. Per il reattore tubolare, meglio caratterizzabile, sono in corso prove volte a definirne le proprietà fluidodinamiche. I dati sperimentali vengono confrontati sia con modelli fenomenologici di micromiscelazione [5,6], sia con risultati di simulazione ottenuti con il programma Fluent (modello k- ϵ per la turbolenza), eventualmente integrato da modelli PDF (probability density function) per la distribuzione dello scalare [7].

- [1] N. Kuzmanic, A.A. Barresi, G. Baldi, 1992, Wall sampling of suspensions from stirred vessels, *Proc. 3rd Int. Symp. Multiphase Hydrodynamics in Industrial Plants (ANIMP)*, Castelnuovo di Garfagnana, 10-11 Settembre 1992.
- [2] A.A. Barresi, N. Kuzmanic, G. Baldi, 1993, Isokinetic and non-isokinetic probe sampling from stirred slurry vessels, *Proc. 1st Conference on Chemical and Process Engineering (AIDIC)*, Firenze, 13-15 Maggio 1993.
- [3] N. Kuzmanic, A.A. Barresi, G. Baldi, 1993, Influence of probe shape on slurry withdrawal from stirred vessels, *13th Meeting of Croatian Chemists, Zagreb, Croazia*, 8-10 Febbraio 1993.
- [4] A.A. Barresi, M. Pipino, G. Baldi, 1993, A new formulation for the turbulent energy spectrum in the universal equilibrium range, *Proc. 1st Conference on Chemical and Process Engineering (AIDIC)*, Firenze, 13-15 Maggio 1993.
- [5] M. Pipino, A.A. Barresi, G. Baldi, 1992, An interpretation of experimental micromixing data for tubular reactors with a three-stage micromixing model, *Annual meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Miami (Florida)*, 1-6 Novembre 1992.
- [6] M. Pipino, A.A. Barresi, G. Baldi, 1993, A turbulent approach to the description of meso and micromixing. Application to acid-base reactions in tubular reactors., *CHISA '93, Praga (Repubblica Ceca)*, 29 Agosto-3 settembre 1993.
- [7] S. Valerio, M. Pipino, M. Vanni, A.A. Barresi, Experimental and numerical investigation of turbulent reactive flow in a tubular reactor, proposto per *8th European Congress on Mixing, Cambridge (Gran Bretagna)*.

Figura 1: L'apparato sperimentale

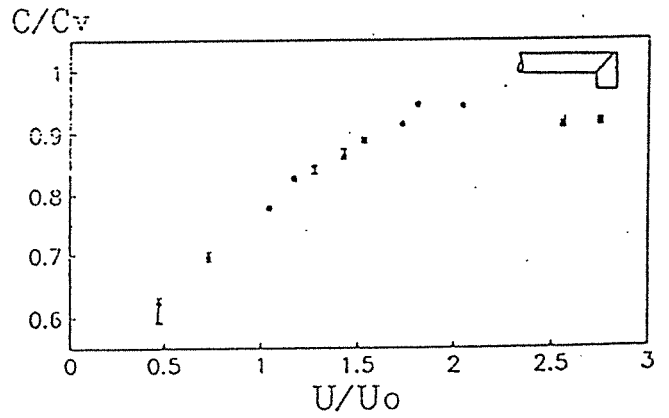
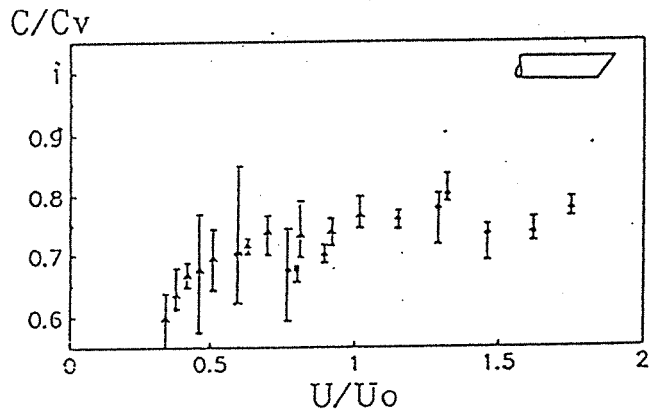
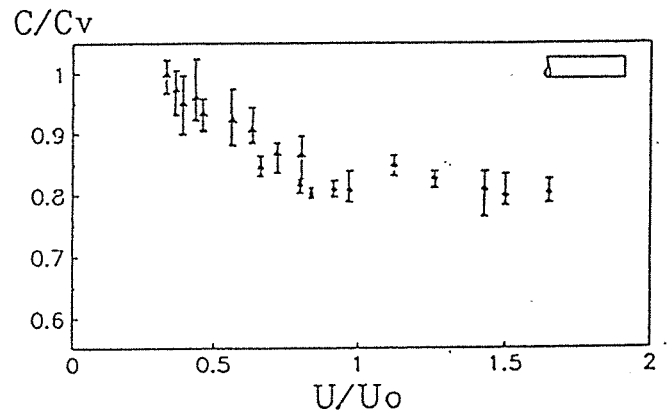
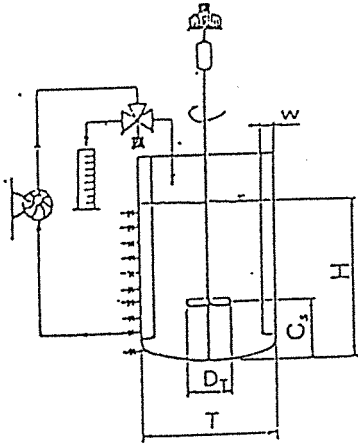


Figura 2: Efficienza di campionamento di differenti sonde al variare della velocità di campionamento. C è la concentrazione misurata, C_v quella media nel reattore.

Il tema sulla aggregazione di particelle ha in realtà sostituito il soggetto originale della ricerca, lo scambio liquido-liquido con reazione chimica, dopo due anni dall'avviamento del progetto finalizzato. Tuttavia, poichè durante quest'anno si sono conclusi gli ultimi lavori iniziati in quel periodo, nel seguito della relazione si riportano i risultati raggiunti su questo tema.

a) Effetto della interazione multicomponente sullo scambio liquido-liquido con reazione chimica.

In un precedente lavoro [1] si erano ottenute delle semplici formulazioni analitiche per valutare il fattore di amplificazione per trasferimento di materia interfacciale con reazione chimica, in un sistema con diffusione multicomponente "ideale" (ovvero con coefficienti di diffusione di Maxwell-Stefan indipendenti dalla composizione e con idealità termodinamica). I risultati sono ora stati estesi ai sistemi non-ideali [2,3,4]. Si è visto che l'azione della non-idealità termodinamica sulla miscela è generalmente trascurabile, con effetti minori del 3-4%. Un ruolo più significativo è giocato dalla azione della composizione sulle diffusività, che invece può fare variare il fattore di amplificazione anche oltre il 10 %.

b) Analisi della amplificazione dovuta alla reazione in uno scambio liquido-liquido.

Il metodo per discriminare i contributi delle singole fasi al coefficiente globale di scambio, introdotto in [5] è stato applicato allo studio di una reazione chimica [6], la addizione di triottilammina ed acido propanoico. Esso ha permesso di individuare carenze nella modellistica usuale, dovute probabilmente alla formazione di composti interfacciali che esaltano il trasferimento dell'acido.

- [1] M. Vanni, G. Baldi, 1991, Mass transfer and chemical reaction with multicomponent diffusion, *Chem. Eng. Sci.*, 46, pp. 2465-2472.
- [2] S. Valerio, M. Vanni, 1993, Multicomponent diffusion and chemical reaction in non-ideal solutions, *Proc. 1st Conference on Chemical and Process Engineering (AIDIC)*, Firenze, 13-15 Maggio 1993.
- [3] M. Vanni, S. Valerio, 1993, Interfacial mass-transfer and chemical reaction in non-ideal systems – Part I: binary interactions, sottoposto per la pubblicazione su *Chem. Eng. Sci.*.
- [4] S. Valerio, M. Vanni, 1993, Interfacial mass-transfer and chemical reaction in non-ideal systems – Part II: multicomponent interactions, sottoposto per la pubblicazione su *Chem. Eng. Sci.*.
- [5] M. Vanni, G. Baldi, 1993, Equilibrium and kinetic analysis of the extraction of propanoic acid from water to isobutanol, accettato per la pubblicazione su *Trans. Inst. Chem. Eng. A*.
- [6] M. Vanni, G. Baldi, 1993, Liquid-liquid mass transfer with chemical reaction: enhancement of the extraction of propanoic acid from water to isobutanol, *Proc. 1st Conference on Chemical and Process Engineering (AIDIC)*, Firenze, 13-15 Maggio 1993

COMPOSIZIONE UNITÀ OPERATIVA

NOMINATIVO	ENTE APPARTENENZA	QUALIFICA	FUNZIONE AMBITO U.O.
Giancarlo BALDI	Politecnico di Torino	Prof. Ordinario	Responsabile
Antonello BARRESI	Politecnico di Torino	Ricercatore	Ricercatore
Marco VANNI	Politecnico di Torino	Ricercatore	Ricercatore
Massimo PIPINO	Politecnico di Torino	Dottorando	Ricercatore
Michele DICHIARO	Politecnico di Torino	Tecnico	Tecnico
Mauro RAIMONDO	Politecnico di Torino	Tecnico	Tecnico