



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"
INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE**

Reattori per la precipitazione

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 - UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

APPLICAZIONI PER REATTORI DI PRECIPITAZIONE

1. Produzione di particelle solide con proprietà specifiche e con elevate resa

- Pigmenti non organici
- Fillers: CaCO_3 nella carta, BaSO_4 nella copertura di polveri
- Reagenti chimici: $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Ag per la fotografia
- Prodotti farmaceutici
- Polimeri

2. Rimozione di inquinanti da reflui (bassa resa)

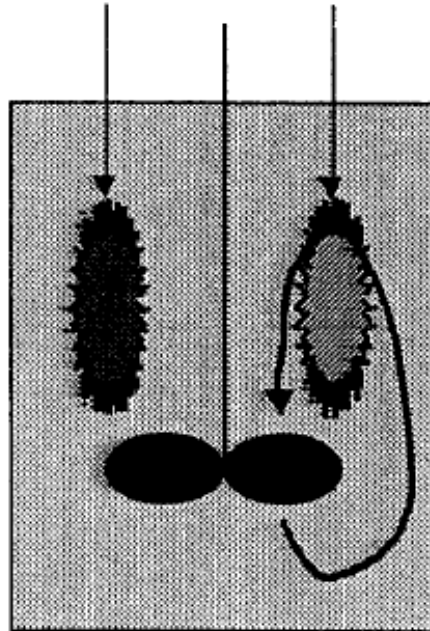
- Processi per il trattamento acqua per l'industria alimentare
- Rimozione di fosfati per il trattamento reflui civili
- Rimozione selettiva di metalli pesanti

FATTORI PER IL CORRETTO DESIGN

Mixing e cinetica

CINETICA

Reazione
Nucleazione
Ascrescimento
Agglomerazione



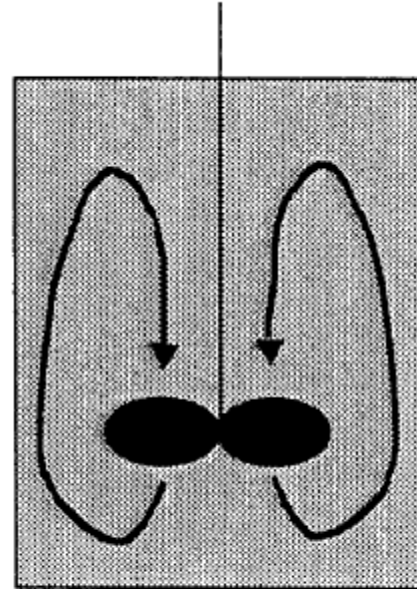
MIXING

Macro
Meso
Micro

MACROMIXING

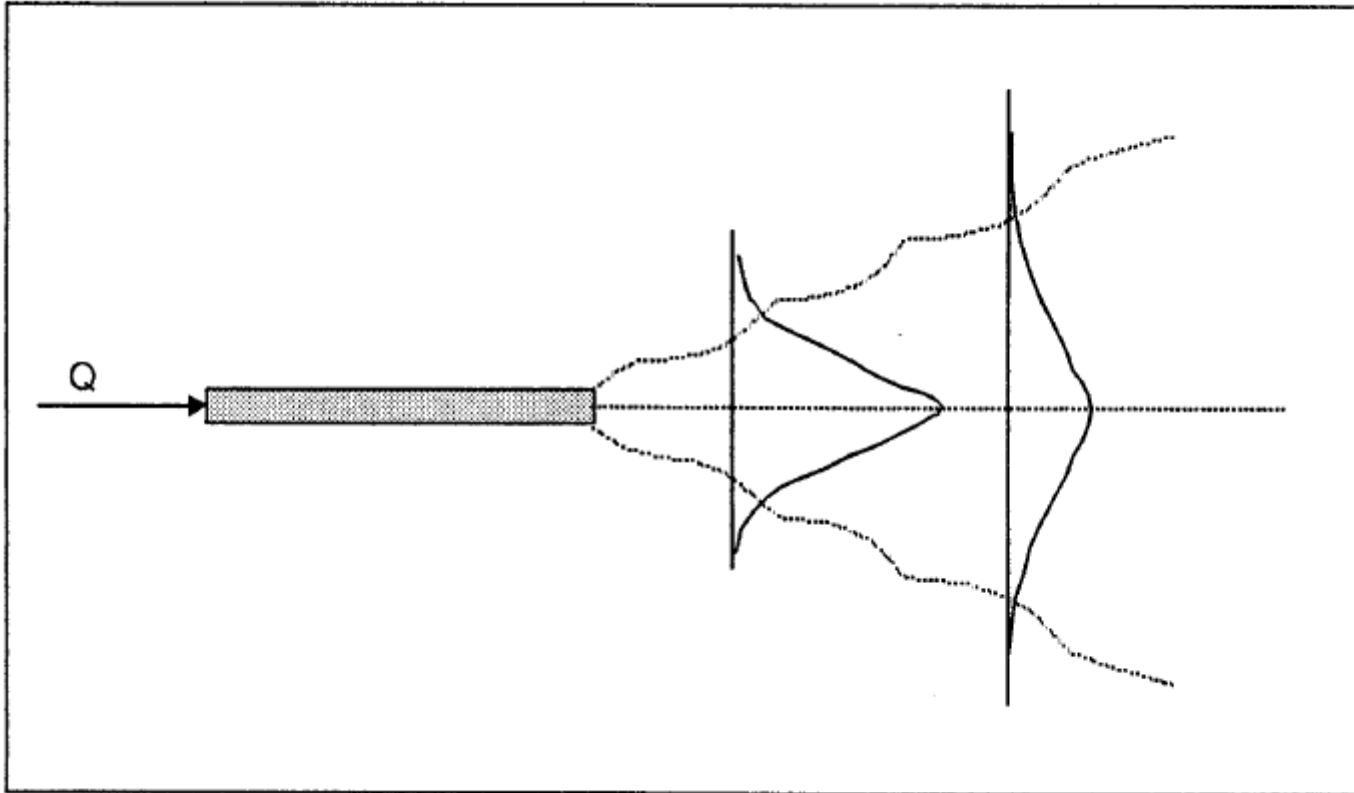
Tempi di circolazione nel reattore

$$t_{macro} = \frac{V}{bNd_{stir}^3}$$



Dipende fortemente dal valore dell'energia specifica media

MESOMIXING



MESOMIXING

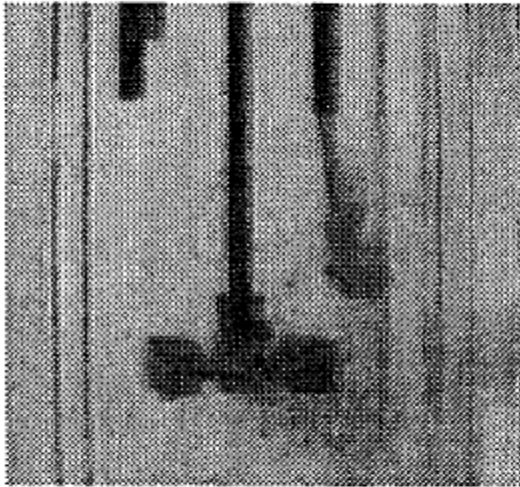
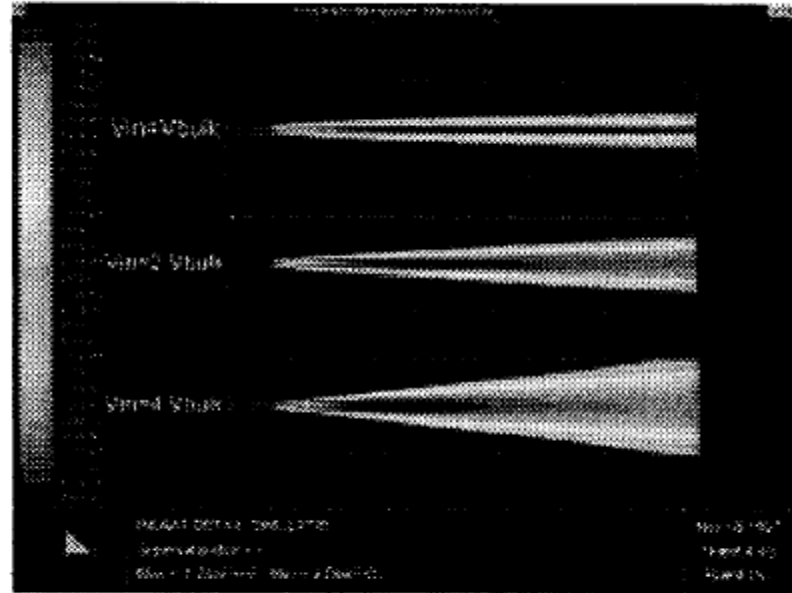


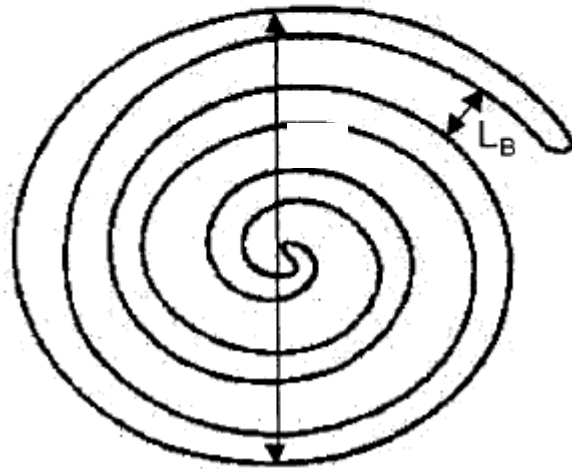
Foto in condizioni di mesomixing



Simulazioni CFD a differenti velocità del fluido all'orifizio dell'iniettore

MICROMIXING

$$t_{micro} = 12 \left(\frac{\nu}{\epsilon} \right)^{1/2}$$



Se è nota la scala del micromixing, λ_k :

$$t_{micro} = 0.5 (\lambda_k^2 / D)$$

con D coefficiente diffusivo

TEMPI DI MIXING

MACROMIXING

Processo:	Circolazione del fluido nel reattore
Scala:	volume del reattore
Ordine di scala:	1-10m
Tempo:	tempo di circolazione
Ordine di tempo:	10-50 s

MESOMIXING

Processo:	Mixing agli iniettori
Scala:	diametro dell'iniettore
Ordine di scala:	1-10cm
Tempo:	Tempo di impatto idrodinamico
Ordine di tempo:	1-10 s

MICROMIXING

Processo:	Vortici e diffusione
Scala:	Vortice
Ordine di scala:	30um
Tempo:	Tempo di vita del vortice
Ordine di tempo:	10ms

DIFFUSIONE

Processo:	Diffusione tra lamelle fluide
Scala:	Metà dello spessore di lamella
Ordine di scala:	1um
Tempo:	Tempo di penetrazione diffusionale
Ordine di tempo:	1ms

TEMPI CINETICI

Tempo di reazione

$$t_r = \frac{1}{kc_0^{n-1}}$$

$\ll 10^{-5}$ s

Tempo di nucleazione

$$t_n = \frac{6d_m^2 n^*}{D_i \ln S}$$

$\sim 10^{-4}$ s



Tempo di accrescimento

$$t_G = \frac{M}{\rho G a} \Delta c$$

$\sim 10^0$ s

Tempo di induzione

$$t_i = (JG^3)^{\frac{1}{4}}$$

$\sim 10^{-4} - 10^0$ s

SELEZIONE DEL TIPO DI REATTORE

- L'obiettivo principale è lo sviluppo di un reattore per la precipitazione chimica, che intensifica il fenomeno del mixing per produrre nanoparticelle in quantità.
- Possibili apparecchiature sono il T-mixer e il reattore a disco rotante (spinning disk reactor, SDR). Entrambi assicurano condizioni di micromixing ideali per indurre condizioni di nucleazione primaria omogenea.
- In un primo momento, le apparecchiature sono state confrontate per la produzione di barriolo solfato sub-micronico, modello di riferimento per la valutazione delle prestazioni delle apparecchiature investigate.

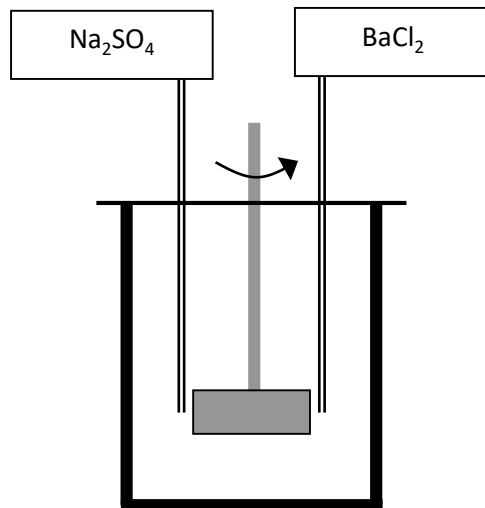
REATTORE MISCELATO

- La reazione per la produzione di barrio solfato è:



La concentrazione all'equilibrio del barrio solfato è pari a 10^{-5} M a 20°C .

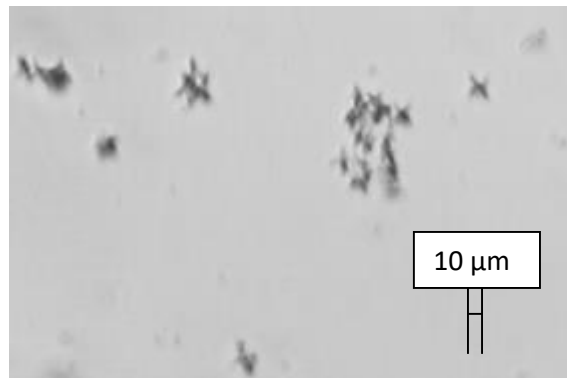
- La precipitazione è stata eseguita per immissione dei due reagenti alla portata di 50 ml/s in un volume di reazione di 1000 ml. La concentrazione dei reagenti nelle correnti acquose è stato pari a 0,1 M.



Il reattore è stato preliminarmente riempito con 300 ml di acqua distillate. La velocità di rotazione della girante è stata impostata a 2000 rpm.

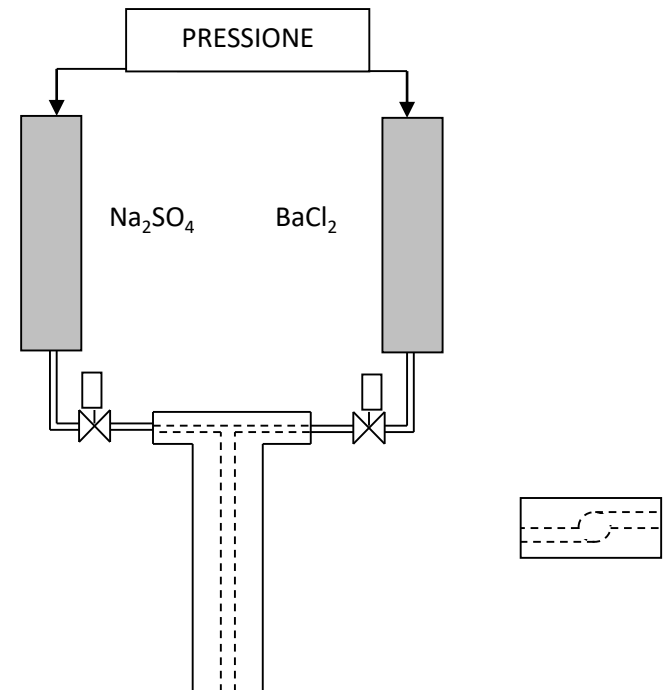
RISULTATI

- All'inizio, il valore della sovrasaturazione relative è stato calcolato pari a 5000.
- Probabilmente, sono stati ottenuti valori molto più bassi di S , localmente laddove il mixing è stato poco efficace.
- Dopo ogni produzione, 2 ml di campione sono stati prelevati e messi in una soluzione di 20 ml con 0.02% wt. in gelatina. In questa maniera. È stato evitato che le particelle prodotte potessero agglomerarsi.
- Con le condizioni operative adottate, I cristalli prodotti hanno una forma stellate con diametro medio di 15 micron e una densità pari a $3 \cdot 10^8 \text{ \#/cm}^3$.



T-MIXER

- Il T-mixer consiste di due iniettori ad alta pressione, con diametro pari a 1 mm, posizionati in maniera non coassiale per aumentare gli effetti di mescolamento mediante la formazione di un vortice.
- L'uscita al T-mixer è lungo 30 cm e ha un diametro pari a 2 mm.
- I diametri sono stati scelti per mantenere, in tutto il T-mixer, il valore di Re costante.



T-MIXER RISULTATI

- In un primo momento, è stata usata dell'acqua per il calcolo delle velocità di attraversamento.

Tanks Pressure [bar]	Flow Rate [ml s⁻¹]	Re number
1	4,12	2624
2	5,96	3796
3	6,74	4292
4	7,66	4878

- Attraverso un test colorimetrico è stato misurato anche il tempo di mixing.
- Il tempo di mixing è pari a 0,76 ms a 4 bar.

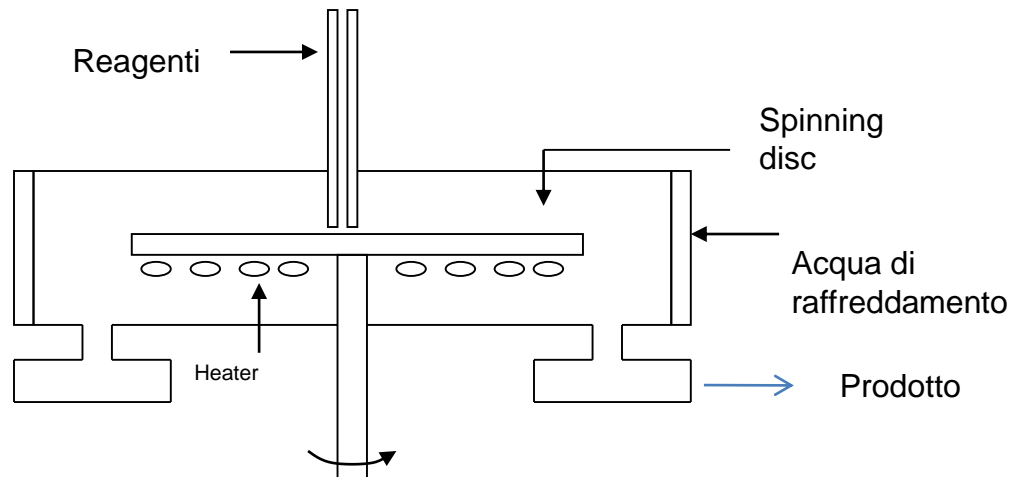
CRISTALLI PRODOTTI DAL T-MIXER

- Si sono osservati cristalli di dimensioni pari a $0,7 \div 1\mu\text{m}$.
- I cristalli più piccolo hanno forma sferica, mentre quelli più grandi stellata.
- La densità dei cristalli prodotti è stata valutata essere intorno ai $6,5 \cdot 10^9 \text{ \#/cm}^3$



SDR

- Il disco rotante, fatto di ottone, ha un diametro di 0.5 m.
- Un inverter regola la velocità di rotazione del disco, tra 100 and 1500 rpm.
- I reagenti sono stati iniettati sulla superficie del disco ad una distanza dal centro del disco pari a 0,05 m.
- La temperatura dei reagenti è stata pari a $25 \pm 0,5$ °C.

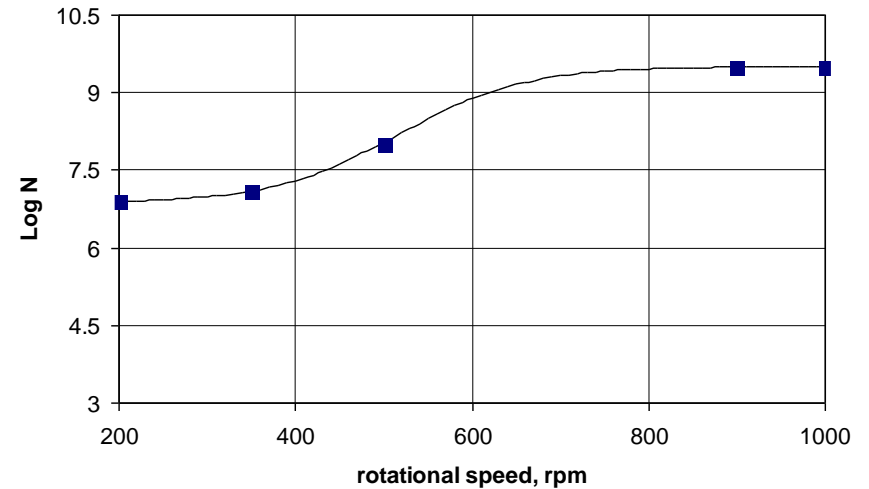


SDR - RISULTATI

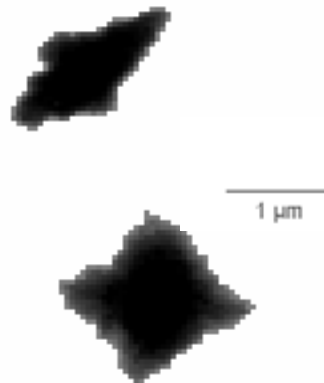
Effetto della sovrasaturazione

S	Numero di cristalli #/cm ³
100	$6,9 \cdot 10^7$
2000	$3,2 \cdot 10^9$
2500	$4,0 \cdot 10^9$

Effetto della velocità del disco



Cristalli prodotti



CONFRONTO DEI RISULTATI OTTENUTI

	Stirred Tank Reactor	T-mixer	SDR
Condizioni operative	N = 2000 rpm $S_0 = 5000$	P = 4 bar $S_0 = 2000$	N = 1000 rpm $S_0 = 2000$
Numero cristalli per cm ³	$2 \div 4 \cdot 10^8$	$6,5 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^9$
Diametro cristalli (μm)	10 \div 15	0,7 \div 2	1 \div 2
Energia specifica dispersa (W/kg)	661	197596	115
Tempo di mixing (ms)	N/A	0,76	0,9

ENERGIA SPECIFICA DISPERSA

- T-Mixer (espressione suggerita da Mohanty):

$$\varepsilon = \frac{\Delta p \cdot Q_L}{\rho_L \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot L}$$

- Reattore miscelato:

$$\varepsilon = \frac{N_p \rho N^3 D^5}{V}$$

- SDR:

$$\varepsilon = \frac{1}{2 \cdot t_{res}} \cdot \left\{ (r^2 \cdot \omega^2 + u^2)_o - (r^2 \cdot \omega^2 + u^2)_i \right\}$$

con t_{res} tempo di residenza del liquido sul disco, r la distanza radiale dal centro del disco, ω la velocità angolare del disco and u la velocità media del liquido sul disco, con pedici "o" and "i" ad indicare il raggio esterno (outer) o interno (inner).

SDR

- La velocità media de liquido sul disco è dato dall'espressione:

$$u = \left(\frac{\rho_L \cdot Q_L^2 \cdot \omega^2}{12 \cdot \pi^2 \cdot \mu_L \cdot r} \right)^{1/3}$$

con Q_L portata di liquido immessa sulla superficie del disco, ρ_L la densità e μ_L la viscosità della soluzione.

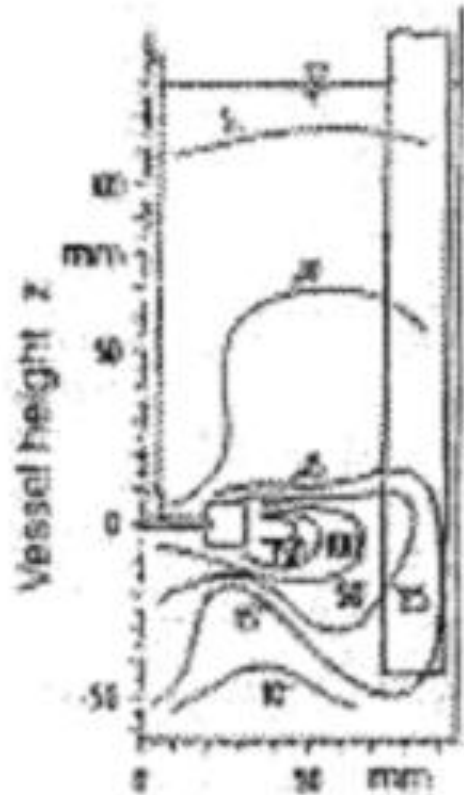
- Il tempo di residenza può essere quindi calcolato come:

$$t_{res} = \frac{3}{4} \cdot (12 \cdot \pi^2)^{1/3} \cdot \left[\frac{\mu_L \cdot (r_o^4 - r_i^4)}{\rho_L \cdot \omega^2 \cdot Q_L^2} \right]^{1/3}$$

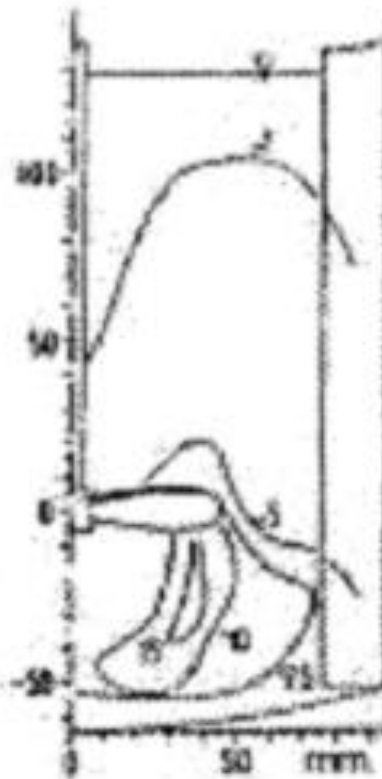
CRITERI PER LO SCALE UP

- Per incrementare la capacità dell'apparecchiatura si può operare su 3 parametri:
 - Il diametro del disco
 - Il numero di dischi in parallelo su una stessa pila
 - Il numero di pile di dischi
- La condizione operativa da mantenere costante è il valore dell'energia dispersa localmente nel punto di immissione dei reagenti.
- Il criterio di ottimizzazione è la minimizzazione dei costi di investimento, salvaguardando la stabilità della struttura rotante.

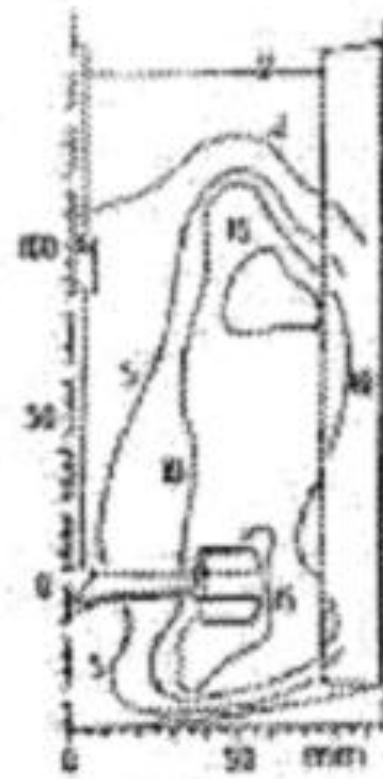
MIXING



6 pale



3 pale



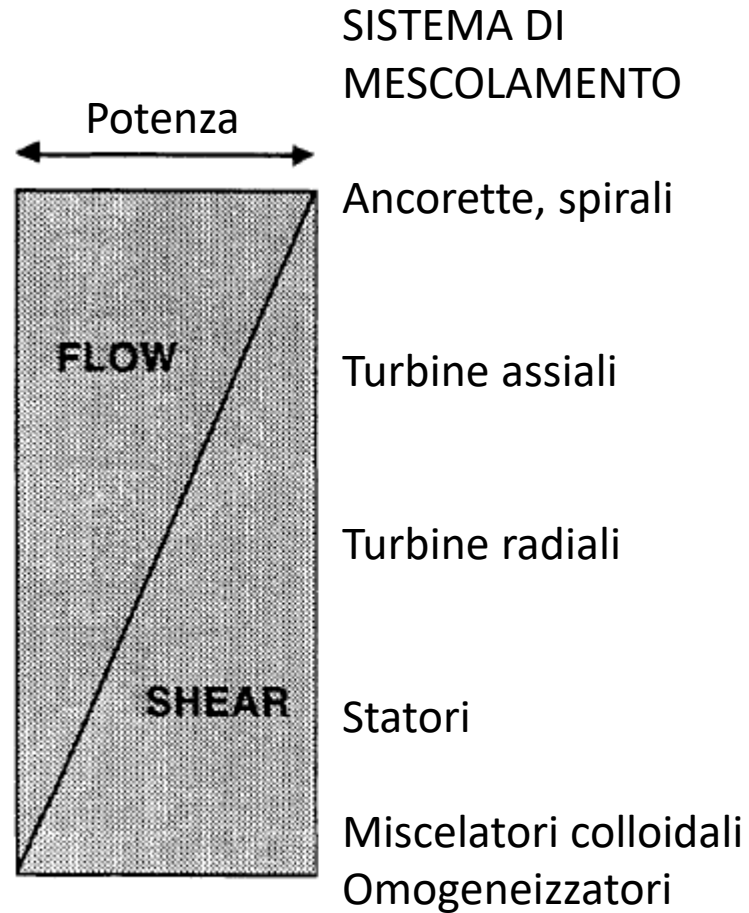
2 pale

Micromixing su scala locale solo vicino alle pale
Macromixing nel volume di reazione

FUNZIONE DEL SISTEMA DI AGITAZIONE

SISTEMI DI POMPAGGIO
→ Macromixing

SISTEMA DI
MESCOLAMENTO
→ Meso e micromixing



Characterization of impellers
(Oldshue 1983)

SCALE UP

Stesso valore di energia
specifica dispersa medio
 $\bar{\varepsilon}$

*Sistema mixing
differente*

Diversi valori di energia
specifica dispersa locale
 ε

The diagram shows a horizontal flow from left to right. On the left, the text 'Stesso valore di energia specifica dispersa medio' is positioned above the symbol $\bar{\varepsilon}$. A horizontal arrow points to the right, with the text '*Sistema mixing differente*' written above it. On the right, the text 'Diversi valori di energia specifica dispersa locale' is positioned above the symbol ε .

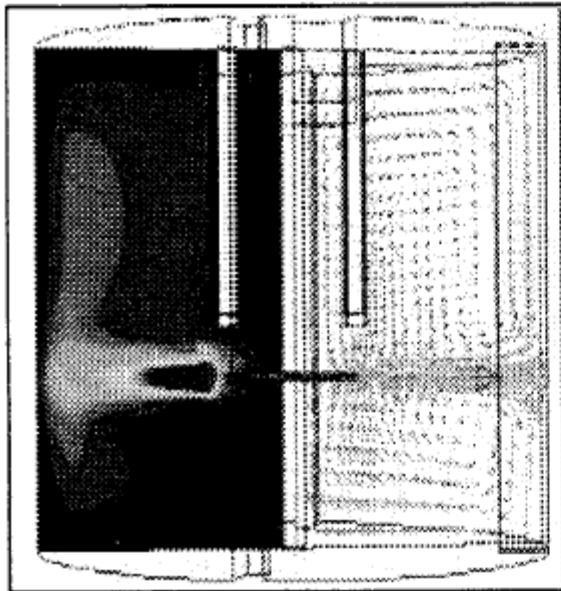
Stesso valore di energia
specifica dispersa medio
 $\bar{\varepsilon}$

*Differente
volume reattore*

Diversi valori di energia
specifica dispersa locale
 ε

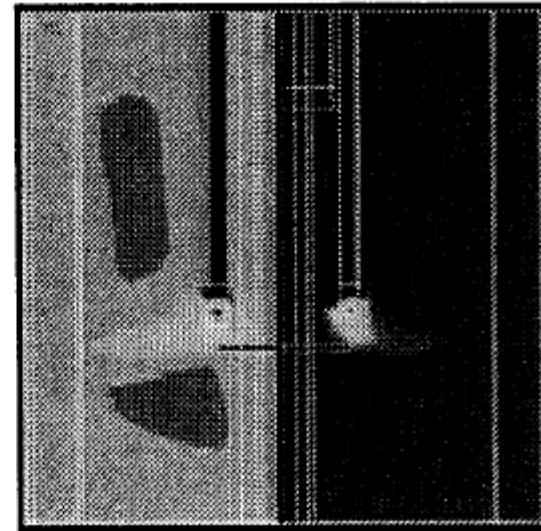
The diagram shows a horizontal flow from left to right. On the left, the text 'Stesso valore di energia specifica dispersa medio' is positioned above the symbol $\bar{\varepsilon}$. A horizontal arrow points to the right, with the text '*Differente volume reattore*' written above it. On the right, the text 'Diversi valori di energia specifica dispersa locale' is positioned above the symbol ε .

CFD IN UN REATTORE AGITATO



Left: energy

Right: flow

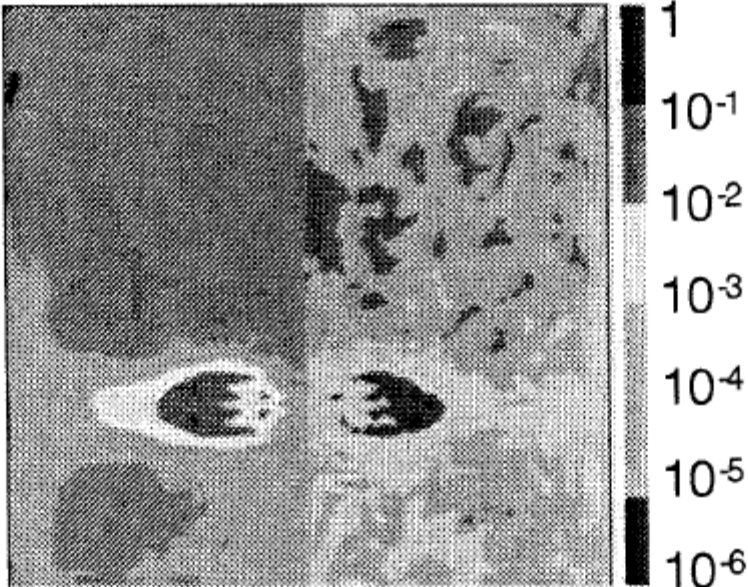


Left: supersaturation

Right: nucleation rate

IDRODINAMICA DEL SISTEMA DI AGITAZIONE A PALE

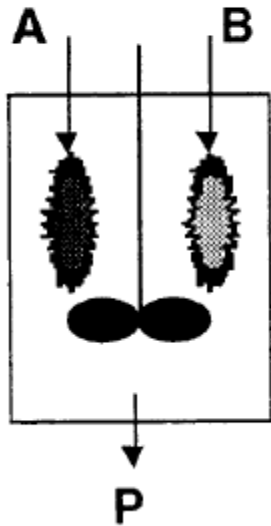
energy dissipation



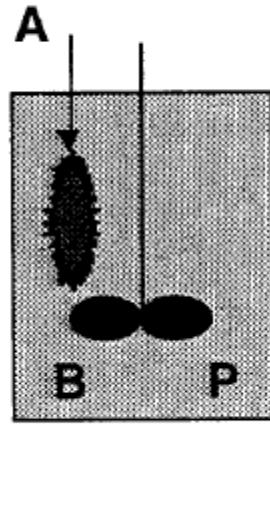
time averaged

snapshot

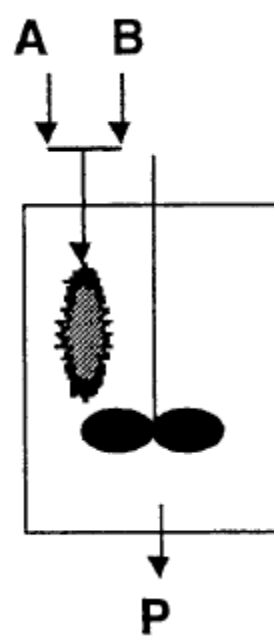
MODALITA' OPERATIVE



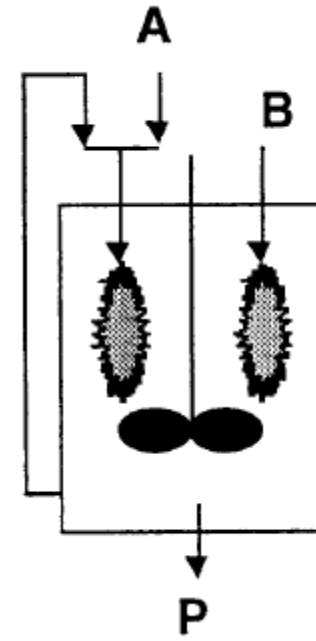
CONTINUO A DOPPIA
INIEZIONE



FED BATCH

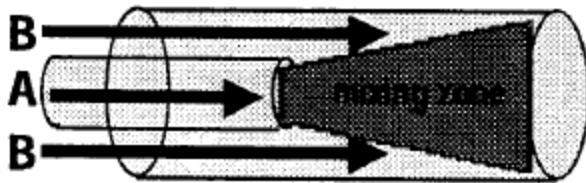
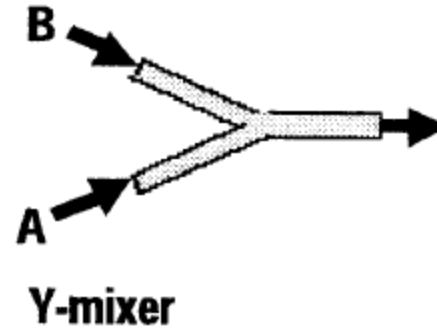
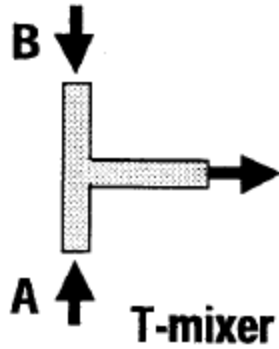


CONTINUO
CON T-MIXER

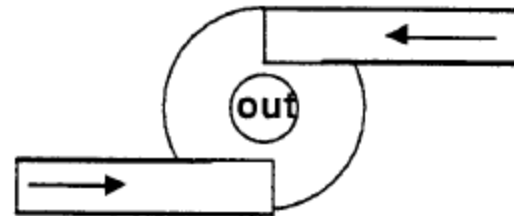


CONTINUO
CON DILUIZIONE

REATTORE A MIXER

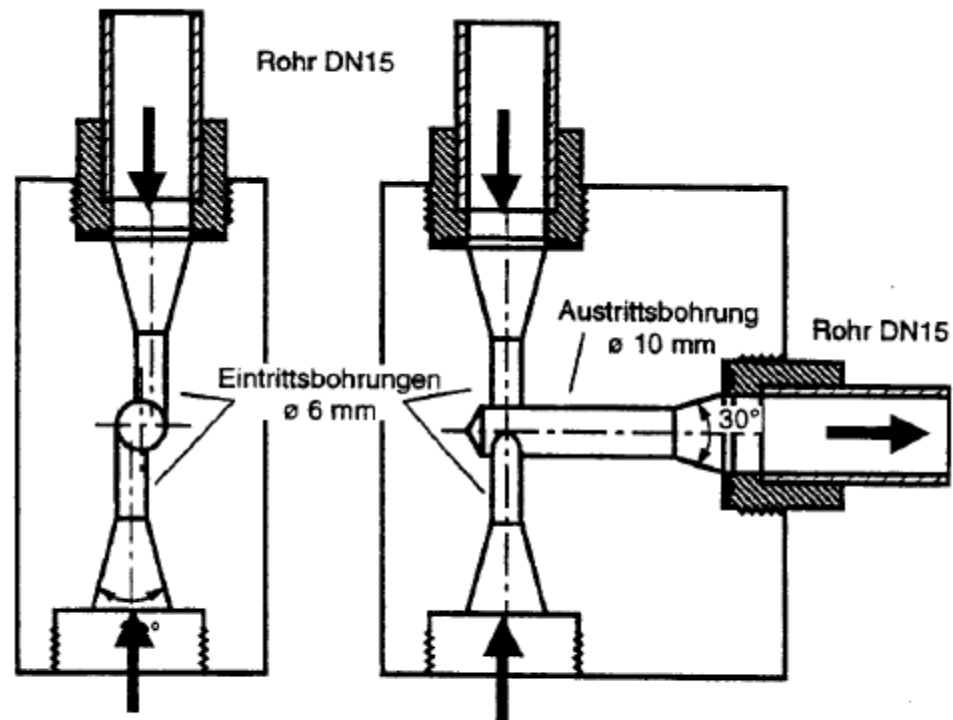


Two concentric tubes
Well defined mixing



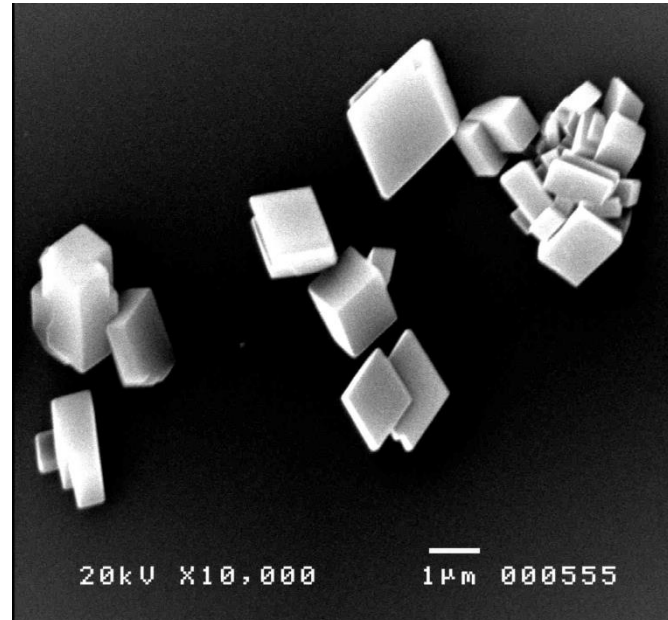
Two impinging jets

APPLICAZIONE INDUSTRIALE DI UN T-MIXER



Two impinging jets - Stephan Kabasci (1997)
High efficiency mixing

SDR

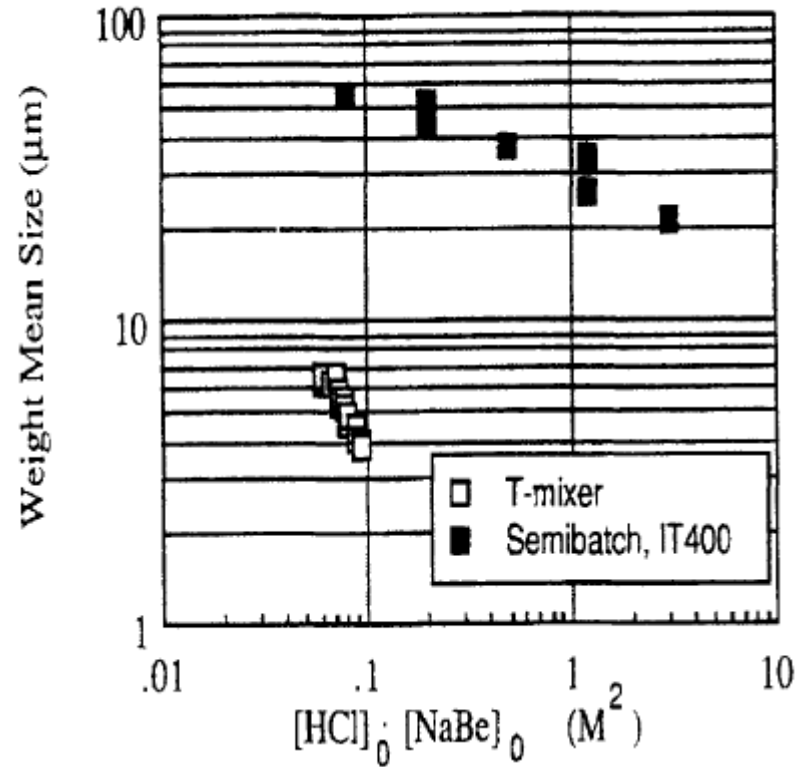
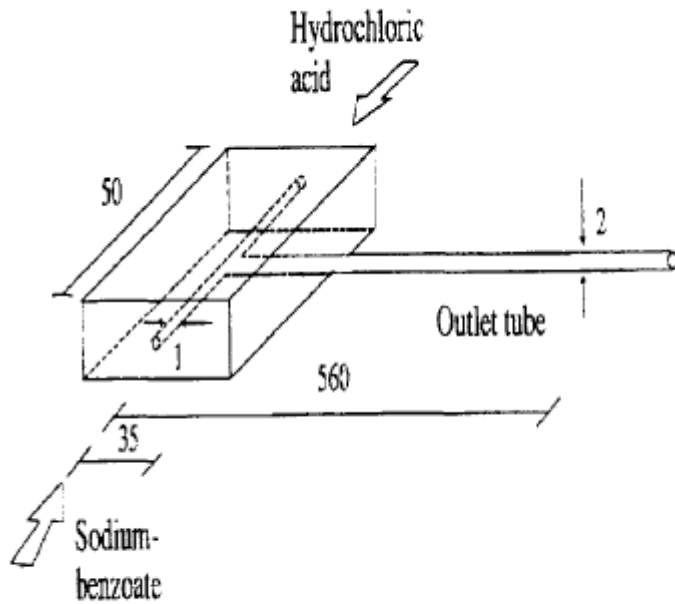


Carbonato di calcio prodotto mediante SDR

Reference

- Process Intensification: Spinning Disc Reactor for Styrene Polymerisation, K. Boodhoo & R. Jachuck, Applied Thermal Engineering, Vol. 20 (2000) 1127-1146.
- Precipitation of Barium Sulphate Using a Spinning Disc Crystallizer, L.M. Cafiero, A. Chianese and R. Jachuck, 14th International Symposium on Industrial Crystallization, Cambridge October 1999

PRECIPITAZIONE DI ACIDO BENZOICO



PRECIPITATORI A LETTO FLUIDIZZATO

Problema:

- Il composto da rimuovere è presente a basse concentrazioni (<1%)
- Alte portate

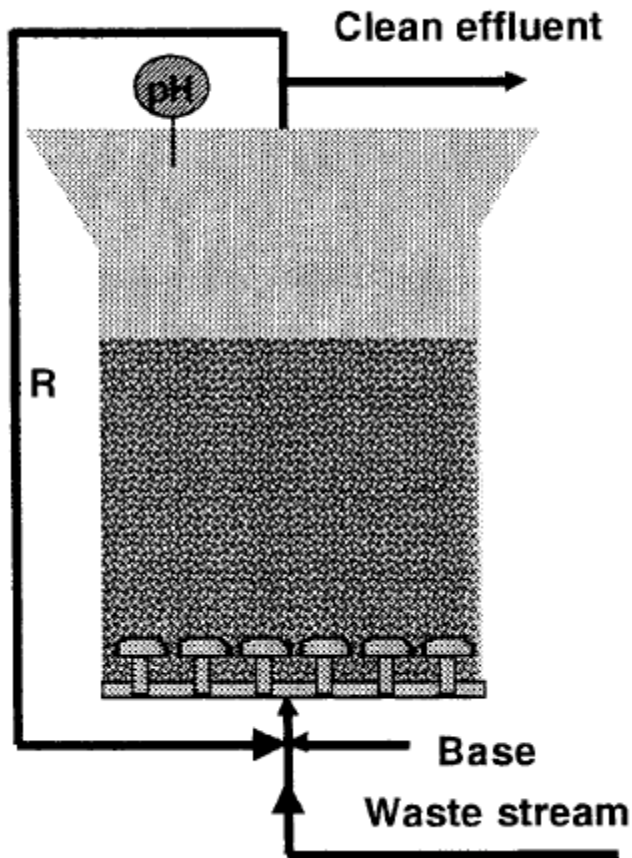
Richieste :

- Tempi di residenza bassi (minuti)
- Particelle grandi da separare facilmente dal refluo

Soluzione:

- Precipitatore a letto fluidizzato

TRATTAMENTO ACQUE REFLUE



- **Compounds removed:**

- Ca as Calcium Carbonate
- P as Amorphous Calcium Phosphate
- Heavy metals as carbonates or hydroxydes

- **Fluidized bed characteristics**

- seeds: sand grains
- $H = 5 \text{ m}$
- $v_{\text{sup}} = 1 \text{ cm/s}$
- $\tau_{\text{particles}} \approx 1 \text{ year}$
- $\tau_{\text{liquid}} \approx 10 \text{ min}$

TRATTAMENTO ACQUE REFLUE

Fluidised bed precipitator
Phosphate removal from wastewater

