

# Populationsdynamik von Fällungsreaktionen: Analyse von Oszillationen der Partikelgröße

A. Voigt<sup>1,\*</sup>, W. Heineken<sup>2</sup>, D. Flockerzi<sup>2</sup>, K. Sundmacher<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Otto von Guericke University, Process Systems Engineering, Magdeburg, Germany

<sup>2</sup> Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Magdeburg, Germany

\* Corresponding author, email: Andreas.Voigt@VST.Uni-Magdeburg.de, Address: MPI, Sandtorstr. 1, D-39106 Magdeburg, Germany



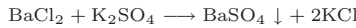
MAX-PLANCK-INSTITUT  
DYNAMIK KOMPLEXER  
TECHNISCHER SYSTEME  
MAGDEBURG

## Motivation und Ziele

- Fällungsprodukte - wichtige Erzeugnisse der chemischen und pharmazeutischen Industrie
- Qualitätskriterien: Größe, Größenverteilung und **Form**
- Sicherstellung einer stabilen Produktion mit gleichbleibender Qualität durch Prozesskontrolle und Prozessverständnis

## Experimente

- Partikelfällung von Bariumsulfat



- gerührter Glasreaktor (DN 200) mit Rushton-Turbine mit Online-Messung der mittleren Partikelgröße (Aello 1440) und Offline-Messung der Größenverteilung (Cilas 1180)
- Partikelformanalyse im Mikroskop bzw. REM

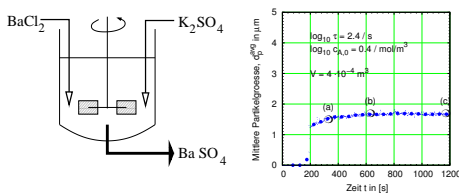


Figure 1: Links: Reaktor-Setup der kontinuierlichen Fällung. Rechts: Dynamische Entwicklung einer mittleren Partikelgröße (AELLO)

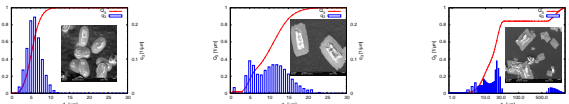


Figure 2: Snap-Shots der Partikelgrößenverteilung  $q_3$  und  $Q_3$  mit entsprechenden REM-Bildern (Parameter: Reaktorvolumen  $V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Verweilzeit  $\tau = 280 \text{ s}$ , Zufußkonzentration  $c_{A, \text{in}} = 0.05 \text{ kmol/m}^3$ ).

## Modellgleichungen

- Populationsbilanzgleichung für die Partikelgrößenverteilung:

$$\frac{\partial f(d_P, t)}{\partial t} + \underbrace{\gamma(c_C) \frac{\partial f(d_P, t)}{\partial d_P}}_{\text{Wachstum}} = - \underbrace{\frac{1}{\tau} f(d_P, t)}_{\text{Abfluß}}$$

$$\text{Randbedingung: } f(d_{P,0}, t) = \underbrace{\frac{V\beta(c_C)/\gamma(c_C)}{\text{Keimbildung}}}$$

- Konzentration von Bariumsulfat:

$$\frac{dc_C(t)}{dt} + \underbrace{\frac{\pi}{2} \frac{\varrho_{\text{mol}} \gamma(c_C)}{V} \int_{d_{P,0}}^{\infty} d_P^2 f(d_P, t) dd_P}_{\text{Wachstum}} = \underbrace{\frac{c_{A, \text{in}}}{\tau}}_{\text{Zufluß}} - \underbrace{\frac{c_C}{\tau}}_{\text{Abfluß}} - \underbrace{\frac{\pi}{6} \varrho_{\text{mol}} d_{P,0}^3 \beta(c_C)}_{\text{Keimbildung}}$$

- Variation von Keimbildungsrate  $\beta(c_C)$  und Wachstumsrate  $\gamma(c_C)$  nach: 1. Pohorecki & Baldyga (PB, [3]), 2. Baldyga & Orciuch (BO, [4]), 3. Vicum, Mazotti & Baldyga (VMB, [5])
- Zwei-Ansatz-Polynomiale für  $\gamma(c_C)$  und  $\beta(c_C)$

Momentengleichungen der ersten drei Momente:

$$\begin{aligned} \frac{dm_0}{dt} &= -\frac{m_0}{\tau} + V\beta(c_C), \\ \frac{dm_1}{dt} &= \gamma(c_C)m_0 - \frac{m_1}{\tau} + d_{P,0}V\beta(c_C), \\ \frac{dm_2}{dt} &= 2\gamma(c_C)m_1 - \frac{m_2}{\tau} + d_{P,0}^2V\beta(c_C), \\ \frac{dc_C}{dt} &= \frac{c_{A, \text{in}}}{\tau} - \frac{c_C}{\tau} - \frac{\pi \varrho_{\text{mol}} \gamma(c_C)}{2V} m_2 - \frac{\pi}{6} \varrho_{\text{mol}} d_{P,0}^3 \beta(c_C) \end{aligned}$$

- Zuflußkonzentration  $c_{A, \text{in}}$  und Verweilzeit  $\tau$  als Parameter
- Reaktorvolumen  $V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Keimgröße  $d_{P,0} = 10^{-9} \text{ m}$ , Dichte von Bariumsulfat  $\varrho_{\text{mol}} = 19.3 \text{ kmol/m}^3$

## Stabilität im stationären Zustand

- Keimbildungsrate und Wachstumsrate = monoton wachsende Funktionen  $\rightarrow$  Momentensystem hat eindeutigen stationären Zustand
- Lösung des Momentensystems mit Matlab (ode15s oder ode23s).

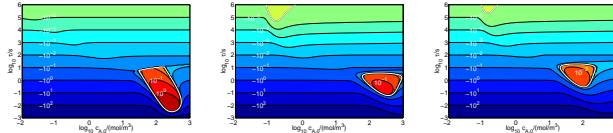


Figure 3: Stabilitätskarten  $\mu(c_{A, \text{in}}, \tau)$  des Momentensystems im Gleichgewicht für verschiedene Keimbildungs- und Wachstumsansätze: Links - Pohorecki & Baldyga [3], Mitte - Baldyga & Orciuch [4], Rechts - Vicum, Mazotti & Baldyga [5].

- Rot = Instabiler Bereich
- Oszillationen der mittleren Partikelgröße (verursacht durch Hopf-Bifurkation)

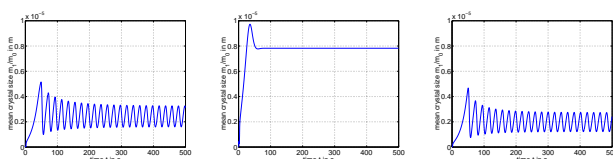


Figure 4: Oszillation der mittleren Partikelgröße bei  $c_{A, \text{in}} = 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  und  $\tau = 10^0 \text{ s}$ : Links - Pohorecki & Baldyga [3], Mitte - Baldyga & Orciuch [4], Rechts - Vicum, Mazotti & Baldyga [5].

## Variation von minimaler Keimgröße und Partikelform

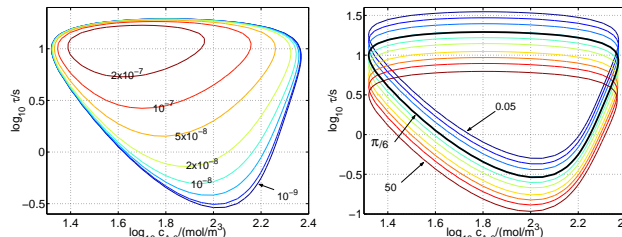


Figure 5: Variation von minimaler Keimgröße (links) und Formfaktor (rechts) mit dem Ansatz von Vicum, Mazotti & Baldyga [5].

Numerische Lösung der PBE gekoppelt mit Konzentrationsbilanz  $c_C$ :

- Anwendung der Charakteristiken-Methode mit bewegtem Gitter (PBE)
- explizite Adams Zwei-Schritt-Methode ( $c_C$ ).

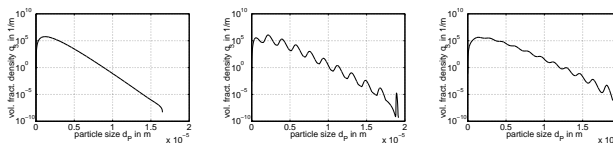


Figure 6: Volumenbasierte Verteilungsdichte  $q_3 = d_P^3 f / \int_{d_{P,0}}^{\infty} d_P^3 f dd_P$  als Funktion der Partikelgröße  $d_P$  zum Zeitpunkt  $t = 12000 \text{ s}$  für  $\tau = 280 \text{ s}$  und Zufußkonzentrationen von  $c_{A, \text{in}} = 0.01 \text{ kmol/m}^3$  (links),  $0.05 \text{ kmol/m}^3$  (mitte),  $0.2 \text{ kmol/m}^3$  (rechts).

Oszillation der Partikelgröße  $\rightarrow$  Multimodale Partikelgrößenverteilung

## Zusammenfassung und Ausblick

- Experimente zum Vergleich mit verschiedenen Keimbildungs- und Wachstumsansätzen
- Quantitativer Vergleich Experiment - Simulation
- Modellweiterentwicklung mit Bruch and Agglomeration

## Literatur

[1] D. Adityawarman, A. Voigt, P. Veit, K. Sundmacher. *Precipitation of BaSO4 nanoparticles in a non-ionic microemulsion. Identification of suitable control parameters.* Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 3373-3381.  
 [2] A. Oncul, K. Sundmacher, A. Seidel-Morgenstern, D. Thévenin. *Numerical and analytical investigation of barium sulphate crystallization.* Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 652-664.  
 [3] R. Pohorecki, J. Baldyga. *The effects of micromixing and the manner of reactor feeding on precipitation in stirred tank reactors.* Chem. Eng. Sci. 43(8) (1988) 1949-1954.  
 [4] J. Baldyga, W. Orciuch. *Barium sulphate precipitation in a pipe - an experimental study and CFD modelling.* Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 2435-2444.  
 [5] L. Vicum, M. Mazotti, J. Baldyga. *Applying a thermodynamic model to the non-stoichiometric precipitation of barium sulfate.* Chem. Eng. Technol. 26 (2003) 325-333.



MAX-PLANCK-GESellschaft