



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Master di II livello in Calcolo Scientifico

**Studio di un modello idrodinamico
di un film liquido
in uno Spinning Disc Reactor**

Tutor interno:
Prof. Bernardo Favini

Tutor esterno:
Prof. Nicola Verdone
Ing. Benedetta de Caprariis
(Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente)

Candidato:
Daniele Pagano, matricola 1674339

Anno Accademico 2014-2015

A Laura, Luca e Tommaso

Ringraziamenti

Jessica: "Grazie a tutti comunque soprattutto dii regali."

Viaggi di nozze

Ringrazio il prof. Bernardo Favini che mi ha incoraggiato nel cammino computazionale, il prof. Nicola Verdone che mi ha fatto scoprire le applicazioni che la fluidodinamica poteva avere anche nel posto dove lavoro e l'ing. Benedetta de Caprariis che mi ha guidato nei meandri di Ansys Fluent.

Ringrazio Laura, moglie, compagna, amica, santa che mi supporta e mi sopporta. E' colpa sua se scrivo questi ringraziamenti: una sera di estate disse "Quasi quasi mi iscrivo ad un Master...". Lei ancora non lo ha fatto; io sì.

Ringrazio Luca e Tommaso, figli miei, che con pochi giorni di vita mi hanno già insegnato a lottare e a non mollare mai.

Ringrazio i miei compagni di avventura: Claudia, Claudio, Domenico, Fabiana, Matteo e Monica. Una Armata Brancaleone che mi ha allietato e alleviato l'impervio cammino del Master. Vi auguro di nuovo ogni bene. E' stato un piacere ed un onore condividere con voi un pezzo di strada.

E come sempre prima di salutarvxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

Indice

Ringraziamenti	I
1 Introduzione	1
1.1 Breve descrizione del lavoro	1
1.2 Struttura della tesi	2
2 Reattore a disco rotante	3
2.1 Reazione di produzione di nanoparticelle	3
2.2 La miscelazione nella reazione	6
2.3 Reattore a disco rotante	6
3 Modello fluidodinamico di un film liquido su disco rotante	9
3.1 Forze agenti sul sistema	9
3.2 Modello di Nusselt	10
3.3 Numero di Ekman e modello bidimensionale di Pigford	13
3.4 Regimi di moto e numero di Reynolds per film sottili	14
4 Modello CFD	15
4.1 Modellizzazione CFD	15
4.2 Realizzazione della griglia	16
4.3 Implementazioni delle equazioni del modello in Fluent	17
4.4 Modelli di turbolenza	21
4.4.1 Modello di turbolenza LES (Large Eddy Simulation)	22
4.5 Modello VOF (Volume Of Fluid)	23
4.6 Criteri di convergenza	24
4.7 Caratteristiche delle sostanze	25
4.8 Condizioni al contorno	26
4.9 Inizializzazione del calcolo	27

5	Mixing e punti di immissione	29
5.1	Mescolamento delle correnti immesse	29
5.1.1	Analisi delle simulazioni	32
6	Conclusioni	39
	Bibliografia	41

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Breve descrizione del lavoro

Con il termine nanoparticelle si identificano aggregati atomici o molecolari, che possono avere varia forma, ma che hanno almeno una dimensione inferiore a 100 nanometri. Le nanoparticelle possono avere origine naturale o essere artificiali, cioè appositamente prodotte dalle nanotecnologie a livello industriale per svolgere scopi tecnologici a vari livelli e in diversi campi sia scientifici sia industriali. Con il termine nanotecnologia si intende proprio lo sviluppo, la fabbricazione, la misurazione e lo studio di materiali e di sistemi di dimensioni dell'ordine del nanometro.

Esistono diversi dispositivi atti alla produzione di nanoparticelle. Uno di questi è il reattore a disco rotante (spinning disc reactor: SDR) che sfrutta la cristallizzazione per precipitazione. Sulla superficie del disco rotante si forma prima un sottile strato di acqua che, grazie anche alle forze centrifughe, avrà uno spessore variabile in un range tra i 50 e i 500 μm . Si introducono successivamente delle soluzioni reagenti che trovano le condizioni ideali per il miscelamento con conseguente formazione di nanoparticelle.

Lo scopo della tesi è lo studio della fluidodinamica del film liquido che si forma sulla superficie di un reattore a disco rotante durante la produzione di nanoparticelle. Si è elaborato a proposito un modello idrodinamico utilizzando il software commerciale ANSYS Fluent e si sono realizzate delle simulazioni per studiare vari casi in corrispondenza di diversi schemi di ingresso dei fluidi reagenti.

1.2 Struttura della tesi

La tesi è strutturata nel modo seguente:

Dopo questa breve introduzione, nel secondo capitolo si presenta il reattore a disco rotante e le reazioni che sono alla base per la produzione di nanoparticelle. Si sottolinea l'importanza del mixing e dei tempi di interazione in tutto il processo.

Nel terzo capitolo si illustra il modello fluidodinamico di un film liquido su disco rotante: le forze agenti in generale, le equazioni di Navier Stokes semplificate con il modello di Nusselt, il numero di Ekman e il modello di Pigford, i regimi di moto in relazione al numero di Reynolds.

Nel capitolo quattro si passa alla parte computazionale: si descrive il modello Volume of Fluid, la costruzione della griglia, la scelta del modello di turbolenza, il controllo dei criteri di convergenza. Si riportano i dettagli sulle caratteristiche delle sostanze, le condizioni al contorno e la validazione del modello CFD.

Nel quinto capitolo si mostra come avviene il processo di mescolamento delle correnti immesse e come le simulazioni cambino in funzione dei punti di ingresso. Si sono ricercate le condizioni ottimali di micromixing variando i punti di immissione e le portate delle correnti laterali di reagente.

Nelle conclusioni si riassumono gli scopi raggiunti, le valutazioni generali e le prospettive future.

Capitolo 2

Reattore a disco rotante

2.1 Reazione di produzione di nanoparticelle

In presenza di sostanze poco solubili la produzione di nanoparticelle avviene mediante cristallizzazione per precipitazione. Il processo è caratterizzato da una nucleazione molto rapida, seguita da un basso livello di accrescimento e da altri fenomeni secondari come l'agglomerazione e cambiamenti delle proprietà chimico fisiche dei cristalli prodotti. La precipitazione è dovuta alla reazione tra reagenti in soluzione, dalla quale si produce un cristallo poco solubile nel solvente. Un parametro chiave per la cristallizzazione è il grado di sovrasaturazione presente nel sistema, espresso mediante il rapporto di sovrasaturazione

$$S = \frac{c}{c_{eq}} \approx \frac{w}{w_{eq}} \approx \frac{x}{x_{eq}}, \quad (2.1)$$

dove il pedice *eq* indica le condizioni di equilibrio, *c* è la concentrazione in kg/m^3 , *w* è la frazione di massa in *kg* di soluto su *kg* di soluzione, *x* è la frazione molare di soluto in soluzione; altro parametro importante è la sovrasaturazione relativa:

$$\sigma = \frac{\mu_{s,l} - \mu_{s,s}}{RT}, \quad (2.2)$$

dove $\mu_{s,l}$, $\mu_{s,s}$ sono i potenziali chimici del soluto in soluzione e nella fase solida, *R* è la costante dei gas, *T* è la temperatura espressa in K.

Utilizzando alcune ipotesi semplificate è possibile ricavare una relazione tra sovrasaturazione relativa e rapporto di sovrasaturazione. In condizioni di equilibrio, il potenziale in fase solida è pari al potenziale in soluzione

$$\mu_{s,l} = \mu_{s,s}, \quad (2.3)$$

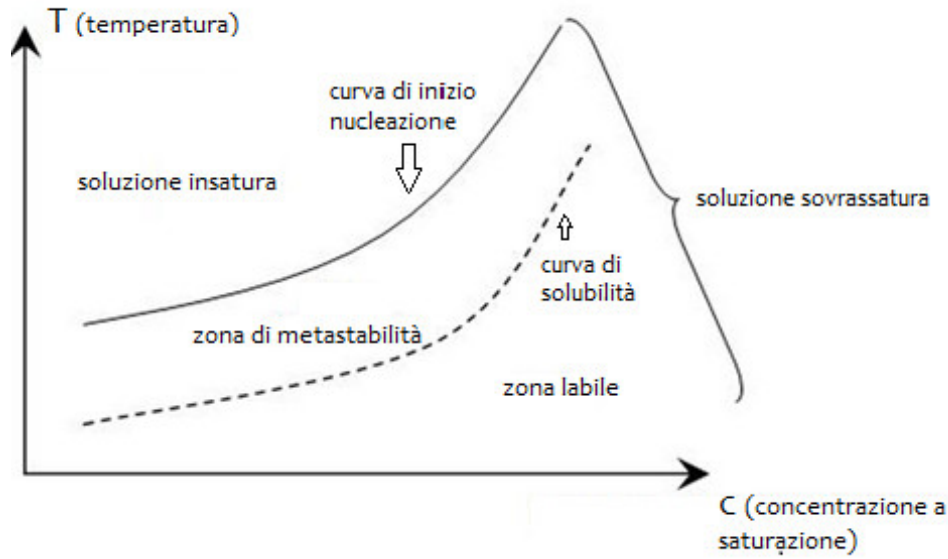


Figura 2.1: Curva di saturazione

e quindi

$$\sigma = \frac{\mu_{s,l} - \mu_{s,l}^{\text{eq}}}{RT} = \ln \left(\frac{a_{s,l}}{a_{s,l}^{\text{eq}}} \right) = \ln \left(\frac{\gamma_{s,l} x_{s,l}}{\gamma_{s,l}^{\text{eq}} x_{s,l}^{\text{eq}}} \right), \quad (2.4)$$

dove $a_{s,l}$ è l'attività del soluto in soluzione e $\gamma_{s,l}$ è il coefficiente di attività del soluto in soluzione. Solitamente il rapporto $\frac{\gamma_{s,l}}{\gamma_{s,l}^{\text{eq}}} \approx 1$ e $\ln \left(\frac{x_{s,l}}{x_{s,l}^{\text{eq}}} \right) \approx \frac{x - x_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}}}$, si ottiene così

$$\sigma = \frac{x - x_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}}} = \frac{c - c_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}}} = S - 1 \quad (2.5)$$

All'aumentare della sovrasaturazione di un sistema, diminuisce il tempo di induzione, che è proprio il tempo necessario affinché si generino nuclei cristallini. Questo significa che il grado di sovrasaturazione di un sistema controlla fortemente la cinetica di nucleazione ed accrescimento dei cristalli. L'identificazione dell'intervallo di sovrasaturazione che consente la formazione di cristalli può avvenire mediante l'uso del diagramma in figura 2.1.

Dal diagramma si nota che al di sotto della curva di solubilità il soluto è completamente disciolto nella soluzione, quindi non si ha formazione di cristalli. Per valori compresi tra curva di solubilità e curva di nucleazione (zona di metastabilità), l'eccesso di soluto presente in soluzione precipita e forma i geminati.

I fenomeni di precipitazione avvengono in fasi differenti che sono veloci e sovrapponibili. I processi primari sono il mescolamento dei reagenti su scale macro, meso e microscopiche, la reazione chimica, la nucleazione e la crescita delle particelle. Dopo la reazione entrano in gioco anche fenomeni secondari come l'aggregazione di particelle, la maturazione (ripening) e l'invecchiamento (aging). E' chiara quindi la possibilità di distinguere due tipi di particelle: le particelle primarie, che si formano dalla nucleazione e dall'accrescimento dei cristalli e le particelle secondarie prodotte dai fenomeni di aggregazione. La distribuzione dimensionale dei cristalli ottenuti per precipitazione è principalmente influenzata dalla nucleazione primaria: a tassi di nucleazione primaria molto elevati, la precipitazione può abbassare in modo consistente i costi di produzione delle nanoparticelle e può accrescere la qualità del prodotto in termini di dimensione media delle particelle e di una distribuzione dimensionale ristretta. La sovrasaturazione ha il ruolo principale nel controllo della cinetica di nucleazione e del processo di crescita. In particolare:

- la nucleazione eterogenea, ovvero quella che avviene in presenza di nuclei cristallini già formati, può avvenire a qualsiasi livello di sovrasaturazione all'interno dei limiti della zona metastabile. Si parla, in questo caso, di cristallizzazione catalitica, perché catalizzata dalla presenza di polveri.
- la nucleazione omogenea richiede, invece, valori elevati di sovrasaturazione, poiché i nucleotidi sono generati solo da collisioni casuali tra un elevato numero di gruppi di soluto.

Essendo in presenza di elevati valori di sovrasaturazione relativa, si ha una velocità di nucleazione molto elevata, che porta ad avere nucleazione omogenea.

In queste condizioni, all'inizio del fenomeno, si ha la produzione di un gran numero di cristalli e di un loro rapido accrescimento. La sovrasaturazione iniziale del sistema viene così consumata e non è più in grado di favorire il repentino accrescimento dei nuclei cristallini, il che consente di ottenere particelle di dimensioni ridotte.

In queste condizioni l'idrodinamica del sistema risulta importante per determinare le prestazioni del processo di precipitazione. In particolare, un mescolamento inadeguato impedisce di raggiungere le condizioni di micromixing necessarie e comporta una minor produzione di nuclei cristallini. Inoltre, un aumento del tempo di mixing comporta la presenza di una certa sovrasaturazione residua nel sistema, che favorisce fenomeni indesiderati come

l'agglomerazione dei cristalli e genera un'ampia distribuzione dimensionale delle particelle prodotte.

2.2 La miscelazione nella reazione

L'interesse a realizzare condizioni di micromixing ottimali deriva dal fatto che tali condizioni permettono di ottenere prodotti cristallini in numero elevato, di dimensioni dell'ordine di micron o nanometri, con una distribuzione granulometrica molto ristretta, in modo da evitare una disomogeneità nelle dimensioni dei cristalli ottenuti e la formazione di numerosi aggregati cristallini.

La reazione di precipitazione è costituita da tre fasi principali:

- Miscelazione dei reagenti, caratterizzata da un tempo di mixing (t_{mix});
- Reazione delle due soluzioni contenenti i reagenti con formazione di un prodotto in fase liquida, caratterizzata da un tempo di reazione (t_r);
- Nucleazione ed accrescimento dei cristalli, caratterizzati dal tempo di induzione (t_{ind});

Miscelazione e reazione devono avvenire molto più rapidamente della nucleazione, per evitare che le prime due fasi influenzino la terza e tutta la reazione di precipitazione. Di solito, si può assumere che il tempo caratteristico della reazione sia inferiore a quello di nucleazione. Bisogna, quindi, fare in modo che si ottenga un tempo di mixing inferiore al tempo di induzione.

$$t_{mix} \ll t_{ind} \quad (2.6)$$

2.3 Reattore a disco rotante

In tutte le apparecchiature industriali per la produzione di nanoparticelle, l'obiettivo principale è quello di utilizzare dispositivi che garantiscano elevata efficienza nel trasferimento di energia e materia e un rapido mescolamento. In molti casi si sfrutta la forza di gravità per formare film di liquido sottili, che riducono la resistenza al trasporto di materia ed energia. Questa tecnica fa parte delle cosiddette tecniche attive, che prevedono l'introduzione di un'energia addizionale al sistema. Nei sistemi rotativi la forza di gravità viene sostituita dalla forza centrifuga nella formazione di film sottili. L'utilizzo di simili tecniche permette di formare film liquidi di spessore molto

Tabella 2.1: Confronto tra reattori.

	Reattore agitato	T-Mixer	SDR
Condizioni operative	N=2000 rpm $S_0 = 5000$	P=4 bar $S_0 = 2000$	N=1000 rpm $S_0 = 2000$
Dimensioni cristalli (μm)	10-15	0.7-2	1-2
Numero cristalli per cm^3	2-4 10^8	6.5 10^9	3.2 10^9
Potenza dispersa (W/kg)	661	197596	115
Tempo di mixing (ms)	N/A	0.76	0.9

ridotto, di operare con tempi di residenza molto bassi che riducono le dimensioni delle apparecchiature utilizzate e consentono un controllo più rapido del processo, e di impiegare minori quantitativi di energia per il pompaggio. L'uso del reattore a disco rotante:

- consente di minimizzare il consumo energetico del processo. Il disco, caratterizzato da un'elevata inerzia, una volta in movimento richiede una quantità di energia relativamente bassa per mantenersi in rotazione;
- aumenta l'efficienza del processo, perché favorisce il trasferimento di materia ed energia e il mescolamento dei reagenti che costituiscono il film liquido che si forma sulla superficie del disco. Ciò è dovuto agli intensi sforzi di taglio presenti sulla superficie del disco e alla sua rotazione, che genera delle instabilità all'interno del film liquido con conseguente formazione di onde, che aumentano l'intensità del mixing e l'entità del trasferimento di materia e di energia. Da prove sperimentali presenti in letteratura (Chianese, Stoller, 2002) si evince come l'SDR risulti più efficiente di altri dispositivi a completo mescolamento. Infatti, si produce un maggior numero di nanoparticelle, di dimensioni minori e di distribuzione granulometrica ridotta, e si riduce la potenza specifica dispersa. Alcuni dati sono riportati nella tabella 2.1 per un confronto tra tipologie diverse di reattori.

Il reattore a disco rotante (Spinning Disc Reactor SDR), schematizzato in 2.2, è composto da un cilindro statico esterno e da un disco rotante interno sul quale avviene la reazione. L'alimentazione dei reagenti avviene mediante l'uso di iniettori posti ad 1 cm dalla superficie del disco, mentre l'uscita del prodotto avviene dal fondo del cilindro statico, mediante l'uso di un tubo di scarico. Le dimensioni del disco variano dai 60 ai 500 mm di diametro e la velocità di rotazione va dai 100 a i 6000 giri/min.

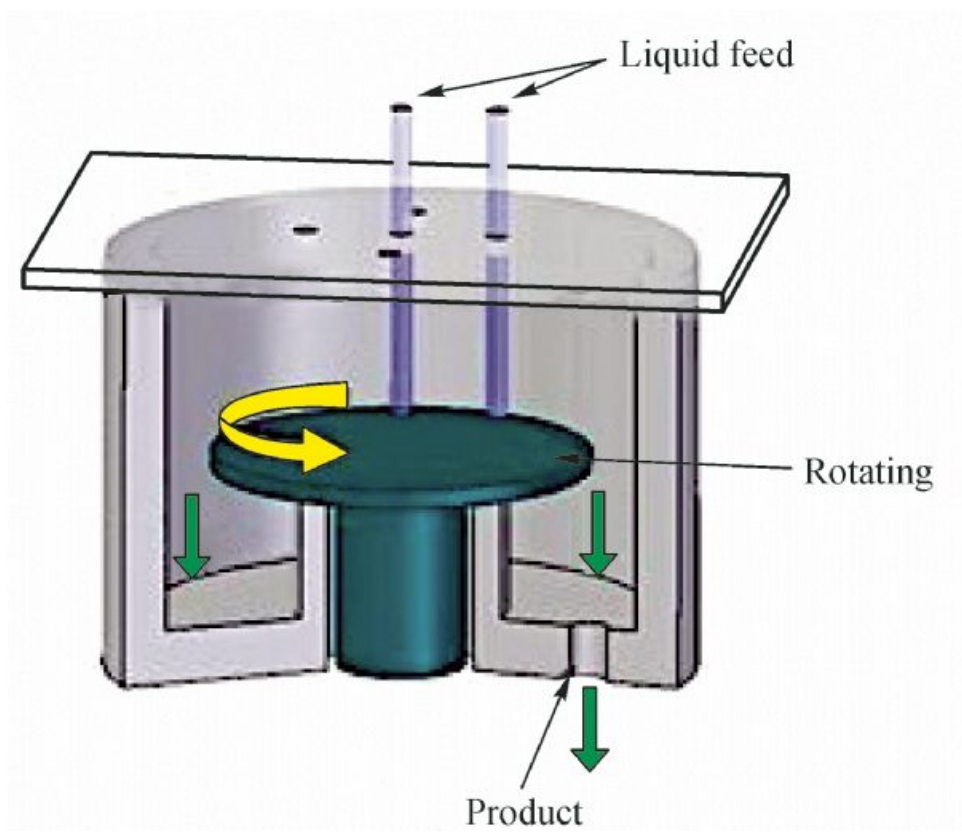


Figura 2.2: schematizzazione dello spin disc reactor

Capitolo 3

Modello fluidodinamico di un film liquido su disco rotante

3.1 Forze agenti sul sistema

Le forze che agiscono sulle particelle di un liquido sono di massa, riguardanti la singola particella, e di superficie; le prime sono forze di tipo gravitazionale e inerziale, le seconde sono forze di pressione e di viscosità.

Si riportano le espressioni delle principali forze per unità di volume che agiscono sulle particelle di fluido:

Le forze che agiscono su particelle di fluido sono di due tipologie:

- Forze di massa agiscono su ogni particella di fluido. In generale sono da considerare forze di massa la forza di gravità, le forze di inerzia e le forze elettrostatiche.
- Forze di superficie svolgono la loro azione sulla superficie di un fluido. A questo tipo appartengono le forze che dipendono dalla pressione e dalla viscosità.

Di seguito si riportano riportate le forze di massa espresse in unità di volume:

- Forza di gravità

$$F = \rho g \quad (3.1)$$

dove g è l'accelerazione di gravità.

- Forze centrifughe, che si generano in presenza di un sistema rotazionale

$$F = \rho \omega \times (\omega \times R) = -\rho \omega \cdot (R \cdot \omega) + \rho R \omega^2 \quad (3.2)$$

dove ω è la velocità angolare di rotazione del fluido, R è il raggio vettore locale di una singola particella rispetto all'asse di rotazione. Le forze centrifughe sono dirette verso l'esterno rispetto all'asse di rotazione e sono ortogonali ad esso, quindi il prodotto scalare tra R e ω è nullo, R e ω sono tra loro ortogonali. Inoltre, dato che la velocità angolare è $\omega = \frac{V}{R}$, si ottiene

$$F_c = \rho \frac{V^2}{R} \quad (3.3)$$

dove con V si indica la velocità relativa del fluido rispetto al sistema.

- Forza di Coriolis tipica di sistemi rotanti in cui velocità angolare ω e velocità relativa V non coincidono.

$$F_{cor} = -2\rho\omega V \quad (3.4)$$

Si ricorda che la Forza di Coriolis è diretta perpendicolarmente alla superficie formata dai vettori ω e V , nella direzione data dal segno del prodotto vettoriale.

3.2 Modello di Nusselt

Nell'idrodinamica di un fluido su un disco rotante un modello utilizzato per la semplicità ed immediatezza è il modello di Nusselt. Esso considera le equazioni di Navier-Stokes e quella di continuità in un sistema di coordinate cilindriche ed effettua le seguenti assunzioni:

- stato stazionario;
- sistema simmetrico rispetto alla coordinata angolare φ ;
- la pressione uniforme;
- forza di gravità e forze di Coriolis sono trascurabili;
- il film sottile, per cui $v_z \ll v_r$ o v_φ e $\frac{\partial}{\partial z} \gg \frac{\partial}{\partial r}$
- il moto laminare.

In queste condizioni, le equazioni di Navier-Stokes si semplificano nel seguente sistema:

$$\begin{cases} -\frac{v_\varphi^2}{r} = \nu \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \\ v_r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_\varphi v_r}{r} = \nu \frac{\partial^2 v_\varphi}{\partial z^2} \end{cases}$$

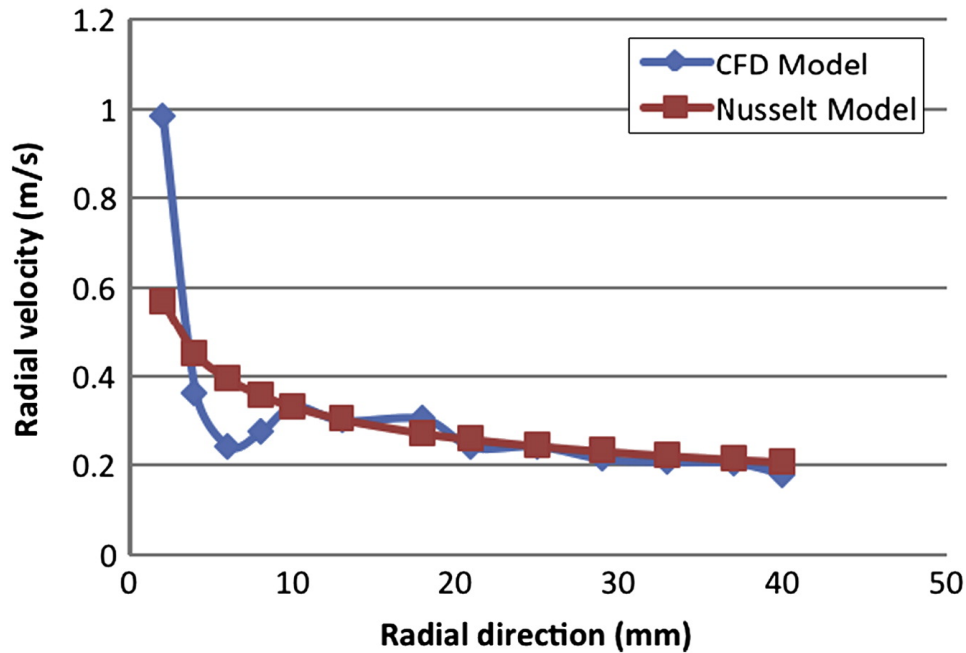


Figura 3.1: Comparison between the CFD data and the Nusselt model results. Radial velocity profile are obtained with a rotational speed of 146.5 rad/s.

Essendo la componente radiale della velocità minore di quella tangenziale, e considerando la velocità angolare del liquido uguale a quella del disco per ogni valore della distanza dal centro di rotazione, nella prima delle precedenti equazioni si può effettuare la sostituzione $v_\varphi = r \cdot \omega$, ottenendo:

$$-\omega^2 \cdot r = v \cdot \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \quad (3.5)$$

L'integrazione dell'equazione può essere effettuata con le seguenti condizioni al contorno:

- sulla superficie del disco il fluido si muove solidalmente con il disco stesso: $v_r = 0$ per $z = 0$;
- sul pelo libero del film lo sforzo di taglio è nullo: $\frac{\partial v_r}{\partial z}$ per $z = \delta$; ove δ è lo spessore del film.

si ottiene la seguente espressione per la velocità radiale:

$$v_r = \frac{\omega^2 r}{v} \left(\delta z - \frac{z^2}{2} \right) \quad (3.6)$$

dalla quale è possibile calcolare la velocità media lungo tutto lo spessore del film, \bar{v}_r :

$$\bar{v}_r = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta v_r dz = \frac{\omega^2 r \delta^2}{3\nu} \quad (3.7)$$

Dato che la portata volumetrica Q è pari a:

$$Q = \bar{v}_r 2\pi r \delta = \frac{\omega^2 r \delta^2}{3\nu} \quad (3.8)$$

si può facilmente determinare lo spessore del film dalla condizione stazionaria, che implica una portata volumetrica costante per ogni r :

$$\delta = \left(\frac{3\nu Q}{2\pi\omega^2 r^2} \right)^{1/3} \quad (3.9)$$

pertanto sostituendo la 3.9 nella 3.7, si ha:

$$v_r = \frac{\omega^2 r}{\nu} \left[\left(\frac{3\nu Q}{2\pi\omega^2 r^2} \right)^{1/3} z - \frac{z^2}{2} \right] \quad (3.10)$$

mentre, per la velocità media lungo lo spessore del film, si ha:

$$\bar{v}_r = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta v_r dz = \frac{\omega^2 r \left(\frac{3\nu Q}{2\pi\omega^2 r^2} \right)^{2/3}}{3\nu} \quad (3.11)$$

Il tempo di residenza sul disco, τ , per un determinato raggio di immissione, r_{imm} , si calcola considerando che il tempo medio necessario a percorrere un tratto dr è pari a $\bar{v}_r dt$; pertanto integrando la precedente equazione con le seguenti condizioni al contorno $t = 0$ per $r = r_{imm}$ e $t = \tau$ per $r = r_d$, dove r_d è il raggio del disco rotante, si ottiene:

$$\tau = \left(\frac{81\pi^2\nu}{16\omega^2 Q^2} \right)^{1/3} \left(r_d^{3/4} - r_{imm}^{4/3} \right) \quad (3.12)$$

Il tempo medio di residenza e lo spessore del film sono i due parametri più importanti di questo modello. Da questi parametri dipendono il tasso di trasferimento di energia e di materia, nonché il tasso di mescolamento e l'efficacia delle reazioni che avvengono sulla superficie del disco. Dalle precedenti equazioni si nota che queste due variabili sono controllate dalla velocità di rotazione ω : un incremento della velocità di rotazione è causa di minori tempi di residenza e di film più sottili. Pertanto il parametro critico da ottimizzare per ottenere le migliori prestazioni operative dell'SDR è proprio ω . Il modello di Nusselt, anche detto modello centrifugo, è la più semplice formulazione delle equazioni di Navier-Stokes. La sua validità è fortemente legata alle assunzioni semplificatrici su cui si basa, che non possono essere considerate sempre valide per ogni sistema in esame.

3.3 Numero di Ekman e modello bidimensionale di Pigford

Il limite del modello fluidodinamico di Nusselt sta nel fatto che non tiene conto dei contributi inerziali al flusso del fluido sulla superficie del disco rotante. Nel caso di un sistema in cui la presenza del contributo inerziale non è trascurabile, ovvero per numeri di Ekman bassi, il modello di Nusselt non può essere impiegato.

Il numero di Ekman è un numero adimensionale definito come rapporto tra contributo viscoso e contributo inerziale al flusso di un fluido su un SDR:

$$E = \frac{\nu}{\delta^2 \omega} \quad (3.13)$$

Esprimendo, secondo il modello di Nusselt, lo spessore del film δ espresso dall'equazione 3.9 si ottiene

$$E = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{2/3} \left(\frac{r^4 \omega \nu}{Q^2}\right)^{1/3} \quad (3.14)$$

Per bassi numeri di Ekman i contributi inerziali dominano e lo spessore del film misurato devia molto rispetto ai valori predetti tramite il modello di Nusselt. Aumentando il numero di Ekman, l'accordo è migliore. Mediamente il rapporto fra valori sperimentali e predetti del film (h/h_N) è pari a 0.91, mostrando che nella realtà, anche per numeri di Ekman maggiori di 2, il fluido sul disco muove in modo leggermente più veloce che non secondo quanto previsto dal modello di Nusselt. Pertanto, tramite il modello centrifugo si effettua una maggiorazione del 10% circa dello spessore del film proprio laddove esso ha le migliori prestazioni. In ultima analisi, si è evidenziato come per bassi numeri di Ekman i contributi inerziali hanno un contributo notevole ed è necessario un più complesso modello bidimensionale. Un modello bidimensionale per flussi di fluido sopra un disco rotante che tiene conto sia dei contributi inerziali che di quelli viscosi, è stato sviluppato da Wood e Watts, e ha assunto il nome di modello di Pigford. Tale modello è costituito dalle seguenti 2 equazioni:

$$u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} = -\frac{12\pi^2 r^2 K_1 \nu}{Q^2} u^3 \quad (3.15)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{uv}{r} = -\frac{12\pi^2 r^2 K_2 \nu}{Q^2} u^2 (r\omega - v) \quad (3.16)$$

dove si è indicato con u la velocità radiale del liquido, v la velocità tangenziale, K_1 e K_2 due fattori correttivi empirici per i termini viscosi

Per bassi valori del numero di Ekman (in generale inferiori a 2), il contributo viscoso è molto minore di quello inerziale. In queste condizioni il comportamento fluidodinamico si discosta notevolmente dal modello di Nusselt. All'aumentare del valore del numero di Ekman, il modello di Nusselt è sempre più in accordo col comportamento del fluido. Quando il contributo inerziale non è trascurabile, è necessario utilizzare un modello fluidodinamico bidimensionale più complesso

3.4 Regimi di moto e numero di Reynolds per film sottili

Il regime di flusso che si instaura sulla superficie di un disco rotante influenza fortemente il mescolamento e il trasferimento di energia e di materia attraverso il film liquido. La conoscenza delle condizioni di flusso può essere effettuata attraverso il numero di Reynolds relativo ai film sottili. Nel caso di sistemi con disco rotante, si determina come:

$$Re = \frac{\rho Q_v}{\pi \mu D} \quad (3.17)$$

dove Q_v è la portata volumetrica di fluido, D è il diametro del punto di misura sul disco, ρ e μ sono rispettivamente densità e viscosità del liquido sul disco. Si consideri che, in base a molte osservazioni sperimentali, si può affermare che velocità di rotazione e lo spessore del film sul disco sono inversamente proporzionali e in rapporto circa unitario. In questo modo è possibile trascurare la dipendenza del numero di Reynolds dalla velocità angolare.

Per stabilire in quali condizioni di regime di flusso corrispondente ad un certo numero di Reynolds, si fa riferimento ai seguenti range:

- $Re < 4$: flusso laminare privo di onde;
- $4 < Re < 10$: flusso laminare con film leggermente ondulato;
- $10 < Re < 20$: presenza di onde sinusoidali che degenerano in onde più piccole;
- $Re > 20$: moto fortemente turbolento.

Si può quindi affermare che un aumento della portata volumetrica di fluido sposta il problema verso regimi turbolenti, mentre all'aumentare del raggio del disco, si tende a passare a regimi laminari.

Capitolo 4

Modello CFD

“Questo è già il test?”

Blade Runner

4.1 Modellizzazione CFD

La fluidodinamica computazionale CFD (Computational Fluid Dynamics) studia e analizza i fluidi e i fenomeni ad esso connessi.

Tramite l’implementazione di simulazioni con il calcolatore si possono modellizzare problemi relativi a sistemi in fase liquida o gassosa, in condizioni di regime laminare o turbolento, fenomeni di trasporto di materia o di energia, anche in presenza di reazioni chimiche, e sistemi in cui si hanno interazioni tra fluidi e solidi.

La modellizzazione CFD viene solitamente affiancata all’attività sperimentale, poiché permette di rappresentare problemi non riproducibili in laboratorio sia per gli elevati costi che per la loro difficoltà di realizzazione. La modellizzazione CFD è costituita da tre step:

- Pre-processing. Si focalizza il problema da studiare. Viene definita la geometria specifica del problema. In questa fase è necessario discretizzare tutti gli aspetti relativi al processo. Bisogna riformulare le equazioni presentate nel precedente capitolo, che rappresentano il moto di un fluido in un sistema continuo, convertendole in forma discreta. A questo scopo, viene definita una geometria specifica per il problema in esame, e si costruisce una griglia, che rende finito il dominio del sistema. Il software commerciale di CFD ANSYS Fluent utilizza

la tecnica ai volumi finiti, quindi la griglia deve essere costruita attraverso una serie di volumetti di controllo interconnessi, definiti celle computazionali, che discretizzano il volume di controllo del problema. La scelta della geometria e del numero di celle computazionali influisce sull'affidabilità della simulazione: un loro aumento incrementa la precisione del calcolo, ma contemporaneamente lo rende più pesante sia dal punto di vista computazionale che temporale. Durante questa fase, si definiscono anche proprietà fisiche e chimiche delle sostanze che compongono il sistema, materiali coinvolti e condizioni al contorno del problema.

- Solving. Si procede alla risoluzione delle equazioni implementate, usando metodi numerici che consentono di arrivare alla soluzione del problema. Tra le tecniche utilizzate nei modelli fluidodinamici, le più usate sono i metodi alle differenze finite, agli elementi finiti e ai volumi finiti, quest'ultimo utilizzato nel codice elaborato.
- Post-processing. L'ultimo passo è dedicato all'analisi dei risultati della simulazione. E' possibile ricavare proprietà relative al fluido di interesse, le traiettorie delle particelle e i profili di alcune variabili fondamentali per il problema in funzione di specifiche posizioni nel dominio

4.2 Realizzazione della griglia

I maggiori problemi connessi alla costruzione di una griglia adeguata sono relativi al raggiungimento di un compromesso tra costi computazionali e affidabilità della modellizzazione del problema. La griglia che verrà successivamente utilizzata per la modellizzazione è stata elaborata utilizzando il software Gambit. La griglia ricrea un disco del diametro di 8.5 cm e di spessore pari a 1 mm, come mostrato in 4.2. Dimensionalmente si sta ricreando un SDR presente presso il Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", dedicato alla formazione nanoparticelle di idrossiapatite (HAP).

Il dominio è stato suddiviso in 17 cilindretti orizzontali interconnessi tra loro, in modo da garantire la continuità del fluido, e di altezze diverse, fino a coprire l'intero volume. L'utilizzo di celle esaedriche di altezze diverse è servito per infittire la griglia nei punti di interfaccia acqua-aria, in modo da coglierne meglio la forma. Nella tabella 4.1 viene riassunto lo schema dei volumetti cilindrici con le varie altezze. Per ogni volumetto il numero di

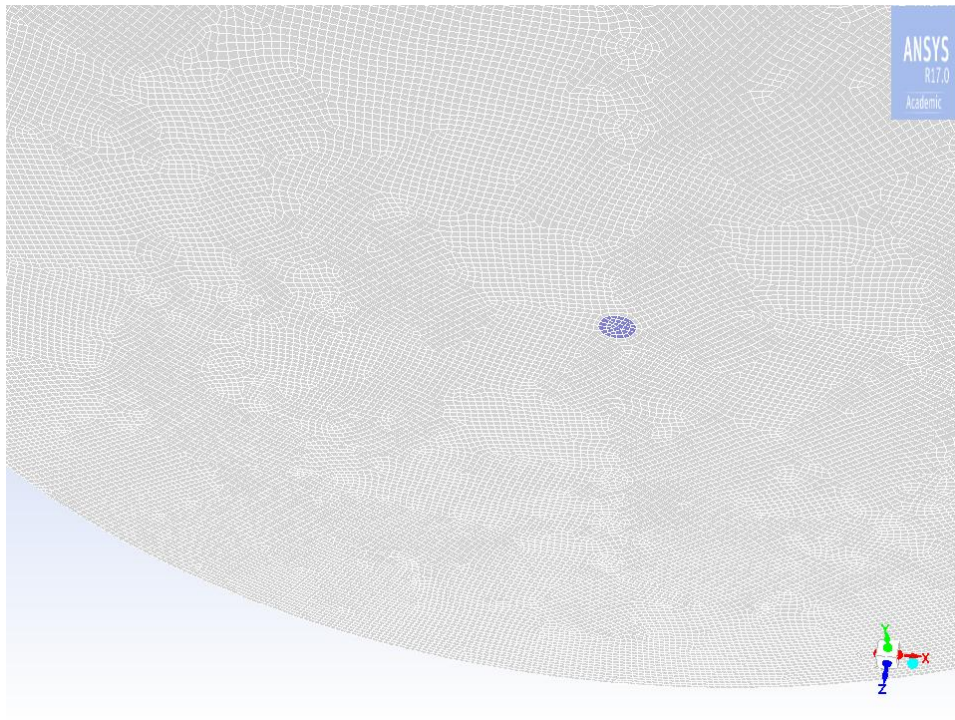


Figura 4.1: Dettaglio parziale della griglia

celle computazionali è rimasto lo stesso La griglia finale è composta da circa 400.000 celle e 17 cilindri.

4.3 Implementazioni delle equazioni del modello in Fluent

Il modello implementato in Fluent si basa su quattro equazioni fondamentali:

- Equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (4.1)$$

che risulta valida per flussi comprimibili o incomprimibili. Il primo membro dell'equazione è composto dal tasso di variazione di massa nel tempo, e da uno che tiene conto del contributo convettivo; il termine a secondo membro è un termine generativo che si aggiunge nel caso di sistemi multifase.

- Equazione di Navier-Stokes

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\tau) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (4.2)$$

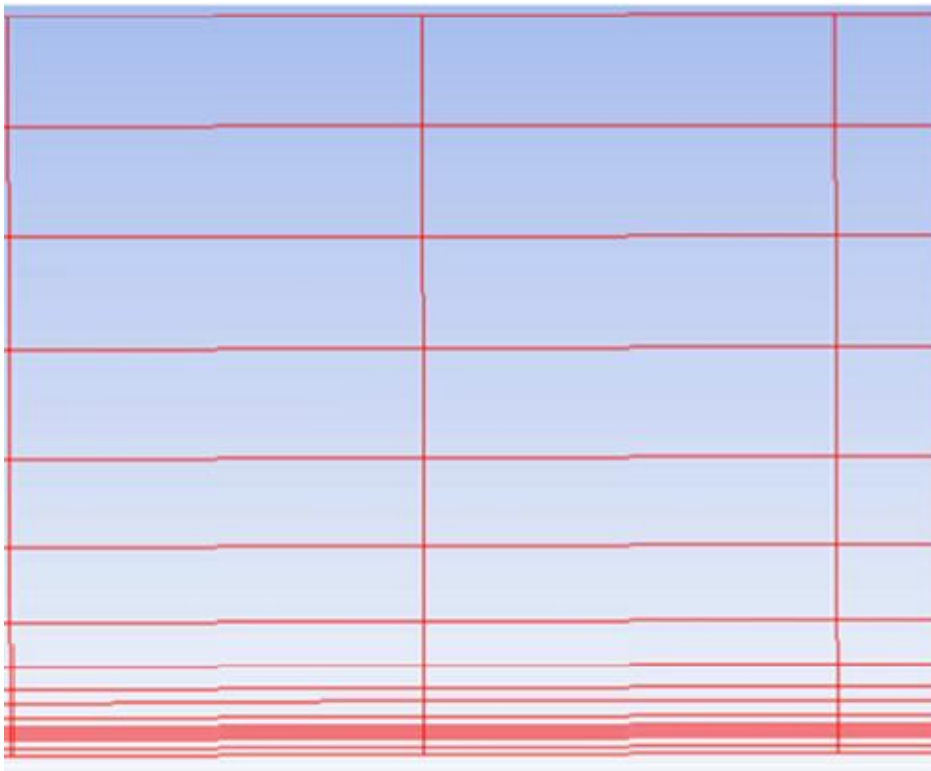


Figura 4.2: Dettaglio delle celle computazionali sulla superficie laterale della sezione cilindrica

Tabella 4.1: schema altezze volumetti

volumetto	altezza	volumetto	altezza	volumetto	altezza
1	10 μm	7	5 μm	13	100 μm
2	10 μm	8	10 μm	14	120 μm
3	5 μm	9	20 μm	15	150 μm
4	5 μm	10	20 μm	16	150 μm
5	5 μm	11	30 μm	17	150 μm
6	5 μm	12	40 μm		

L'equazione è scritta in notazione vettoriale e rappresenta un sistema di tre equazioni, una per ogni direzione del moto. I termini $\rho \vec{g}$ ed \vec{F} rappresentano la forza di gravità e le forze derivanti da fattori esterni, mentre τ rappresenta il tensore degli sforzi di deformazione dato da

$$\tau = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (4.3)$$

dove μ è la viscosità dinamica del fluido e I il tensore unitario.

- Volum fraction equation, riferita alla fase q-esima

$$\frac{1}{\rho_q} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) \right] = S_{\alpha_q} - \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) \quad (4.4)$$

dove α_q è la frazione volumetrica della fase q-esima, \dot{m}_{pq} rappresenta il trasferimento di massa dalla fase q alla fase p e \dot{m}_{qp} quello dalla fase p alla fase q . il termine sorgente S_{α_q} assume il valore nullo di default in Fluent. Questa equazione viene risolta per tutte le fasi tranne quella primaria, costituita da aria, per la quale la frazione volumetrica viene calcolata mediante il vincolo

$$\sum_{q=1}^n \alpha_q = 1 \quad (4.5)$$

- Equazione di convezione-diffusione per il componente i-esimo

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad (4.6)$$

dove R_i è il tasso di produzione netto della specie i-esima tramite una o più reazioni chimiche, che avvengono nel sistema. Questa equazione

viene rivolta per N-1 specie chimiche, mentre per la N-esima specie si risolve da $1 - \sum^{N-1} Y_i$. Per minimizzare l'errore di calcolo bisogna scegliere come specie N-esima quella presente in maggior frazione ponderale. Il termine J_i indica il flusso di materia che si ha nel sistema. Questo termine dipende dal regime di flusso:

– Regime laminare

$$J_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i \quad (4.7)$$

dove $D_{i,m}$ è il coefficiente di diffusione per la specie i-esima della miscela.

– Regime turbolento

$$J_i = -(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{\rho D_t}) \nabla Y_i \quad (4.8)$$

dove Sc_t è il numero di Schmidt, definito da:

$$Sc_t = \frac{\mu_t}{\rho D_t} \quad (4.9)$$

dove μ_t è la viscosità turbolenta e D_t è la diffusività turbolenta. Il numero di Schmidt misura la diffusione di quantità di moto e di materia in regime turbolento. Nel modello fluidodinamico sviluppato, il valore del numero di Schmidt è preso costante e pari al valore di default di Fluent ($Sc=0,07$).

Si sottolinea che il modello elaborato trascura la reazione chimica sul disco per i seguenti motivi:

- Il modello ha come fine principale lo studio dell'idrodinamica che si realizza sul disco rotante a seguito dell'immissione di tre o più correnti nel reattore, e non la modellizzazione della formazione delle nanoparticelle.
- Nello specifico della reazione-precipitazione che conduce alla formazione di nanoparticelle di idrossiapatite, la miscela che si ottiene a seguito della reazione non modifica in modo sensibile la sua densità e viscosità rispetto a quelle delle correnti iniettate.
- Pur considerando la formazione delle nanoparticelle, un'ottima assunzione sarebbe stata considerare che esse si muovono alla stessa velocità del fluido liquido e che esse abbiano un numero di Schmidt pari a quello assunto per le specie dissolte ($Sc_t=0.7$), come sostenuto da Plasari et al.

Il modello è stato elaborato considerato a temperatura costante. Tuttavia è sicuramente interessante includere tra gli sviluppi futuri del modello l'equazione di trasferimento di energia per tener conto della presenza di gradienti di energia interni al sistema, come conseguenza di prove a diverse temperature (per esempio in presenza di preriscaldamento delle correnti reagenti a monte dell'iniezione nel reattore a disco rotante).

4.4 Modelli di turbolenza

Il passaggio da regime laminare a regime turbolento avviene quando il numero di Reynolds supera un valore critico. In queste condizioni, il flusso è caratterizzato da fluttuazioni del campo di velocità, e si assiste ad un mescolamento delle quantità trasportate, quali quantità di moto, energia e concentrazione delle specie coinvolte. Per studiare un sistema in regime turbolento si introducono nuove variabili nell'equazione di trasporto e quindi nuove equazioni. Il regime turbolento porta alla formazione di vortici (eddy) di dimensioni diverse. Quelli di dimensioni maggiori immagazzinano una notevole quantità di energia, che trasferiscono a quelli più piccoli, i quali convertono questa energia cinetica in calore. La presenza di queste strutture vorticose può risultare positiva o negativa a seconda del tipo di problema in esame; in particolare, nel caso del disco rotante, la presenza dei vortici risulta conveniente perché favorisce il trasferimento di energia all'interno del sistema.

Lo studio di un sistema in regime turbolento può essere approcciato numericamente in tre modi diversi (cfr figura 4.3):

1. DNS (Direct Numerical Simulation)

Questo modello si utilizza soprattutto per strutture semplici e nei casi di bassi regimi di turbolenza, perché procede alla risoluzione delle equazioni di Navier-Stokes senza l'utilizzo di equazioni aggiuntive, che tengano conto della turbolenza del sistema. Le equazioni devono, quindi, essere svolte con una risoluzione tale da cogliere tutte le scale di turbolenza.

Nel nostro problema, un approccio DNS potrebbe essere utilizzato, poiché permetterebbe di risolvere il problema senza la necessità di una sua modellizzazione. In realtà, però, non viene preso in considerazione perché richiederebbe costi computazionali proporzionali a Re^3 , e quindi non risulta adatto per sistemi in regime turbolento (Re alti).

2. LES (Large Eddy Simulation)

Si basa sull'ipotesi che le strutture vorticose più piccole si comportano

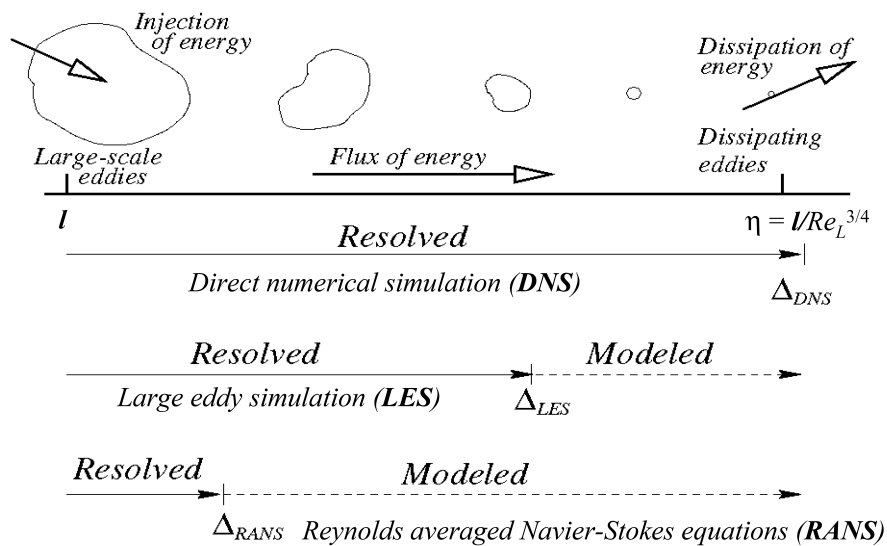


Figura 4.3: Modelli turbolenza

tutte allo stesso modo e sono indipendenti dal flusso generale, mentre quelle più grandi dipendono dal flusso generale del sistema. Per le prime, vengono elaborati degli appositi modelli, mentre per le seconde è necessario risolvere le equazioni del modello di turbolenza.

3. RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes)

Le equazioni di Navier-Stokes vengono utilizzate solo per determinare le condizioni delle grandezze medie nel tempo, mentre la risoluzione dei fenomeni di turbolenza è affidata a modelli specifici.

La scelta del modello di turbolenza non è banale, dato che si è in presenza di flussi sia laminari sia turbolenti. Il modello LES però sembra essere quello più appropriato per il nostro problema.

4.4.1 Modello di turbolenza LES (Large Eddy Simulation)

Questo modello si basa sul fatto che in condizioni di regime turbolento, all'interno del film liquido si formano delle strutture vorticosi di diverse dimensioni. I vortici più grandi sono dell'ordine di grandezza della lunghezza caratteristica del flusso medio, e possono essere risolti direttamente; quelli più piccoli sono, invece, responsabili della dissipazione di energia cinetica in condizioni di turbolenza, e richiedono una modellizzazione specifica per la loro risoluzione. L'utilizzo del modello LES richiede il filtraggio delle

equazioni di Navier-Stokes, che mette in evidenza il tensore degli sforzi della sottogriglia, e queste equazioni vengono risolte numericamente. In seguito, viene fatta una simulazione sul flusso in regime turbolento, che non è, però, puntuale, a causa delle approssimazioni dovute al filtraggio, alla risoluzione numerica e al metodo utilizzato. I principi su cui il modello di turbolenza LES si basa sono:

- Il trasporto di materia, quantità di moto, energia e di altre grandezze avviene principalmente ad opera dei vortici di dimensioni maggiori;
- I vortici più grandi dipendono dalla geometria del sistema e dalle condizioni al contorno;
- I vortici più piccoli non dipendono dalla geometria del problema e tendono ad essere isotropi, quindi più facilmente generalizzabili;
- Per i vortici più piccoli è più semplice trovare un modello generalizzato.

La possibilità di risolvere solo i vortici di dimensioni maggiori permette l'utilizzo di una mesh più grossolana e time-step più ampi rispetto al modello DNS, ma allo stesso tempo richiede l'uso di celle computazionali più fini rispetto a quelle richieste dal modello RANS. Inoltre, il modello LES è l'unico che utilizza una tecnica non stazionaria, quindi ha un elevato costo computazionale in termini di memoria richiesta (RAM) e di capacità della CPU del calcolatore utilizzato. L'utilizzo del modello LES, quindi, comporta tempi di calcolo molto lunghi, e quindi aumentano i tempi necessari per l'attività sperimentale.

4.5 Modello VOF (Volume Of Fluid)

L'utilizzo del modello VOF richiede di definire una miscela su cui applicare l'equazione di trasporto di materia, in modo da contrastare l'assenza di mescolamento tra i reagenti, dovuta all'uso stesso del modello, e mantenendo, allo stesso tempo, un'interfaccia ben definita tra la fase aria e la miscela. Vengono, dunque, introdotte quattro fasi: tre sono le correnti di reagente che entrano nel disco dall'iniettore centrale e da quelli laterali; la quarta è l'aria presente sulla superficie del disco. Successivamente, viene definita una miscela liquida (mixture template), costituita dalle tre fasi di reagenti, e il mixing tra queste viene regolato mediante la species transport equation all'interno della miscela. La definizione della miscela si basa su:

- Caratterizzazione delle specie chimiche presenti nella miscela;

- Specifiche riguardanti le proprietà necessarie per la regolazione del mixing.

Per definire la miscela nel modello, sono state fatte le seguenti considerazioni, prendendo come riferimento le reazioni che si hanno nello SDR nella produzione di idrossiapatite. Le correnti liquide diluite sono costituite principalmente da acqua, in particolare:

- La corrente centrale è costituita da acqua e dal 9.09% in massa di idrossido di ammonio concentrato al 33%;
- Una corrente laterale è costituita da acqua e dal 3.37% in massa di fosfato di ammonio dibasico;
- L'altra corrente laterale è costituita da acqua e dal 5.27% in massa di cloruro di calcio.

Per la diffusione della corrente si utilizza la diffusività dell'acqua nell'acqua (self-diffusivity), pari a $2.12e - 0.9 \text{ m}^2/s$ alla temperatura del sistema di $25^\circ C$. La viscosità della miscela si considera costante e pari a quella dell'acqua a temperatura ambiente; Per la densità della miscela si è deciso di adottare in Fluent la funzione volume-weighted-mixing-law, che si usa per fluidi incomprimibili per calcolare la densità locale della miscela a partire dalla densità assoluta dei componenti coinvolti. Il calcolo che Fluent esegue è il seguente:

$$\rho_m = \frac{1}{\sum \frac{Y_i}{\rho_i}} \quad (4.10)$$

dove ρ_i e Y_i sono rispettivamente densità e frazione molare del componente i -esimo in miscela e ρ_m è la densità della miscela stessa. Si usa un'equazione di trasporto di materia in Fluent per risolvere il problema di mescolamento tra le specie, in assenza di reazioni chimiche.

4.6 Criteri di convergenza

I criteri di convergenza in ANSYS Fluent si basano sui residui, che determinano quando il calcolo iterativo è giunto a convergenza. In seguito alla discretizzazione del dominio di interesse, l'equazione di conservazione per una generica variabile ϕ relativa alla cella p -esima è la seguente:

$$a_p \phi_p = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + b \quad (4.11)$$

ove a_p è un coefficiente relativo alla cella P , a_{nb} è un coefficiente che tiene conto dell'influenza che hanno le celle adiacenti su quella considerata e b

è il contributo della parte costante del termine sorgente S_c , essendo $S = S_c + S_{P\phi}$, e delle condizioni al contorno. E' possibile esplicitare a_p nel modo seguente

$$a_p = \sum_{nb} a_{nb} + S_p \quad (4.12)$$

I coefficienti moltiplicatori contengono informazioni che includono proprietà, condizioni locali di flusso e risultati delle precedenti iterazioni in ogni cella computazionale. Il residuo, R^ϕ , è il bilancio espresso dall'equazione 4.11 esteso a tutte le celle computazionali presenti nel dominio:

$$R^\phi = \frac{\sum_{cellsP} |\sum_{nb} a_{nb}\phi_{nb} + b - a_p\phi_p|}{\sum_{cellsP} |a_p\phi_p|} \quad (4.13)$$

La precedente forma è scalata da ANSYS Fluent usando un fattore di scala rappresentativo dell'entità del flusso di ϕ attraverso il dominio:

Nell'equazione di conservazione della quantità di moto, il termine a denominatore $a_p v_p$ è sostituito da a_p , essendo v_p il modulo della velocità nella cella P. Nel caso dell'equazione di continuità la forma scalata è definita come:

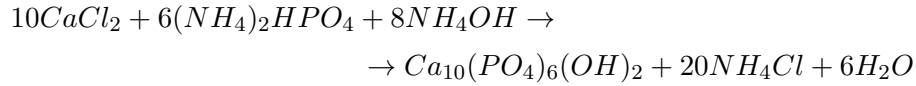
$$\frac{R_{iter.N}^c}{R_{iter.5}^c} \quad (4.14)$$

Al denominatore è presente il valore del residuo maggiore relativo alle prime 5 iterazioni. La forma scalata del residuo è un criterio di convergenza più appropriato nella maggioranza dei problemi. Ad ogni iterata questo valore del residuo è mostrato in ANSYS Fluent consentendo di monitorare dinamicamente la convergenza. Non esistono dei criteri universali di convergenza. L'utilizzo del criterio universale di convergenza di base presente in ANSYS Fluent è appropriato per la maggior parte dei problemi implementati. Questo criterio si basa sul raggiungimento della convergenza attraverso iterazioni successive fino a che il valore del residuo scalato diventi inferiore al valore di 10^{-3} per tutte le equazioni risolte ad ogni time-step. Tale criterio è uno dei maggiormente seguiti nei lavori relativi all'utilizzo del CFD presenti in letteratura ed è stato adottato anche nel modello elaborato per il disco rotante.

4.7 Caratteristiche delle sostanze

Nel modello fluidodinamico utilizzato per lo studio del problema dell'idrodinamica di un reattore a disco rotante, sono state implementate le proprietà chimico-fisiche delle specie coinvolte nel sistema, utilizzando i dati usati nella sperimentazione svolte in laboratorio.

La reazione da considerare è tra il cloruro di calcio e il fosfato di ammonio in presenza di idrossido di ammonio



Le nanoparticelle di idrossiapatite sono prodotte mediante precipitazione chimica dei reagenti diluiti in soluzioni acquose mescolati intensamente tra loro. Contemporaneamente l'idrossido di ammonio è aggiunto per ottenere un pH di reazione circa pari a 10 (Pang e Bao, 2003)[19].

Sono state considerate di base le tre correnti, costituite da specie completamente disciolte in acqua per formare soluzioni acquose omogenee. Si sono definite le caratteristiche fisiche di ciascun componente a temperatura ambiente:

- corrente centrale costituita da acqua e idrossido di ammonio:
 - densità: 991.82 kg/m^3
 - viscosità: 0.001033 kg/(ms)
- corrente laterale costituita da acqua e cloruro di calcio:
 - densità: 1042 kg/m^3
 - viscosità: 0.001151 kg/(ms)
- corrente laterale costituita da acqua e fosfato di ammonio:
 - densità: 1020 kg/m^3
 - viscosità: 0.001033 kg/(ms)

4.8 Condizioni al contorno

Sono state definite le seguenti condizioni al contorno:

- In central: zona di immissione della corrente centrale. La corrente che entra centralmente è costituita da acqua e idrossido di ammonio, e la velocità di immissione è pari a 80 ml/min;
- $x + 2$: zona di immissione di una delle due correnti laterali. Si è impostato l'ingresso della corrente costituita da acqua e cloruro di calcio, con velocità di immissione pari a 100 ml/min;

- $x - 2$: zona di immissione dell'altra corrente laterale, corrispondente a quella costituita da acqua e fosfato di ammonio. La velocità di immissione è posta pari a 100 ml/min;
- out: zona di uscita del fluido dal dominio. La pressione in uscita è pari a quella atmosferica;
- disk: è il disco rotante. Ruota intorno all'asse z , posto al centro del disco, e la velocità angolare è posta pari a 146.5 rad/s;
- disk sup: zona superiore del disco, costituita da una superficie rigida. Non sono state impostate condizioni al contorno;
- default interior: zona interna del dominio, per cui non sono state definite condizioni.

4.9 Inizializzazione del calcolo

Prima di procedere alla risoluzione del problema, bisogna inizializzare il campo di flusso nel dominio considerato. ANSYS Fluent permette di impostare i valori iniziali per le variabili di flusso, e di avviare il calcolo partendo da questi valori. In seguito all'inizializzazione, è possibile fissare dei valori iniziali riferiti a celle specifiche del dominio. Per avviare il calcolo risulta, inoltre, necessario fissare il time-step che il simulatore considera nel calcolo della soluzione. La scelta del time-step deve far sì che i valori residui restino sufficientemente bassi da consentire di raggiungere la convergenza in un massimo di 10 iterate. Per questo motivo, è possibile modificare questo valore durante il calcolo. Bisogna, inoltre, definire il numero massimo di iterazioni da effettuare per ogni time-step. Se il calcolatore arriva a convergenza in un numero di iterazioni inferiore a quello stabilito, questo passa direttamente allo svolgimento dell'equazione del time-step successivo. Nel modello elaborato si è impostato un time-step di $5 \cdot 10^{-6} s$, in quanto consente di raggiungere la convergenza entro le 5 iterazioni.

Capitolo 5

Mixing e punti di immissione

5.1 Mescolamento delle correnti immerse

L'impiego di un reattore a disco rotante ha come scopo quello di realizzare delle condizioni di mixing ottimali dei reagenti, per ottenere la massima concentrazione possibile del prodotto di reazione, in condizioni di forte nucleazione e basse velocità di accrescimento delle particelle prodotte. E' stata fatta un'ulteriore analisi del problema, facendo delle simulazioni CFD a diversi punti di immissione delle correnti laterali, per ottimizzare le condizioni di processo. L'analisi delle condizioni di mescolamento è stata fatta riportando le immagini relative alla frazione volumetrica delle tre correnti acquose su piani ortogonali all'asse z di rotazione del disco, con diversi punti di immissione delle correnti laterali. Sono stati studiati quattro casi:

- Ingresso delle correnti laterali a 2 cm di distanza dal centro
- Ingresso delle correnti laterali in due punti, perpendicolari tra loro, a distanza di 2 cm dal centro
- Ingresso delle correnti laterali in 4 punti, a distanza dal centro pari a 2 cm, dimezzandone la portata e disponendo gli ingressi in modo alternato: due correnti dello stesso tipo non possono essere consecutive.
- Ingresso delle correnti laterali a 2.5 cm dal centro

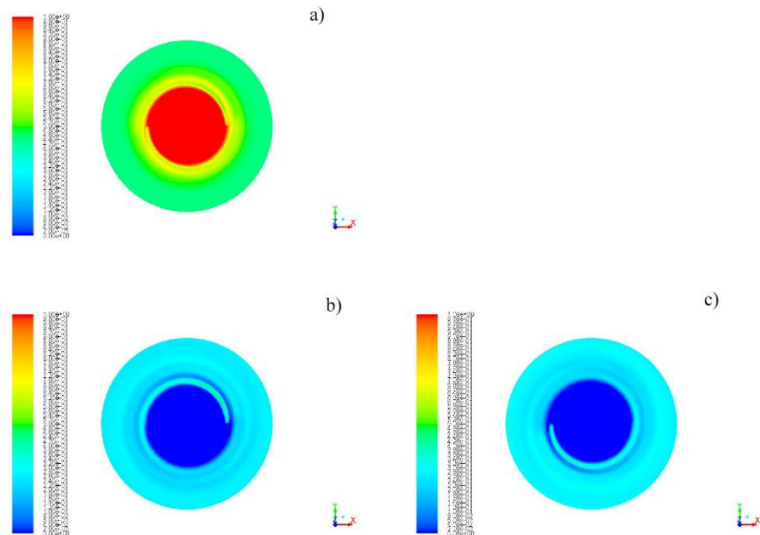


Figura 5.1: Sezione del disco con due ingressi delle correnti laterali a 2 cm dal centro: a) acqua; b) fosfato di ammonio; c) cloruro di calcio.

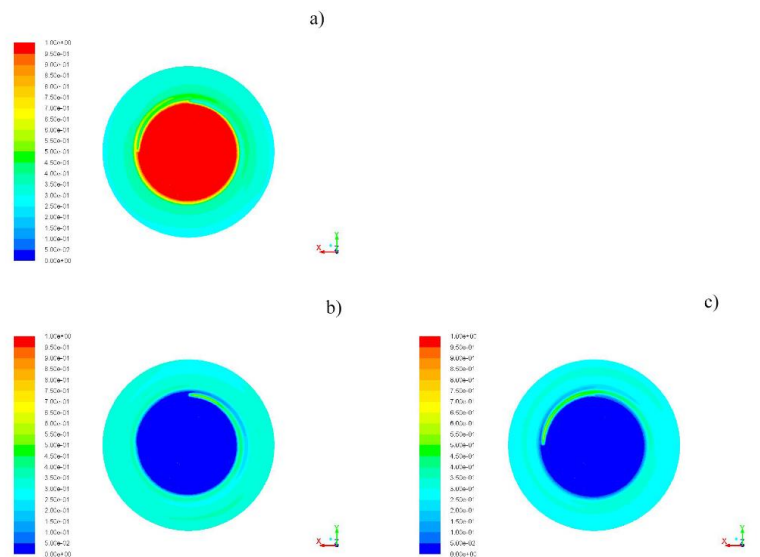


Figura 5.2: Sezione del disco con due ingressi delle correnti laterali, perpendicolari tra loro, a 2 cm dal centro del disco: a) acqua; b) fosfato di ammonio; c) cloruro di calcio

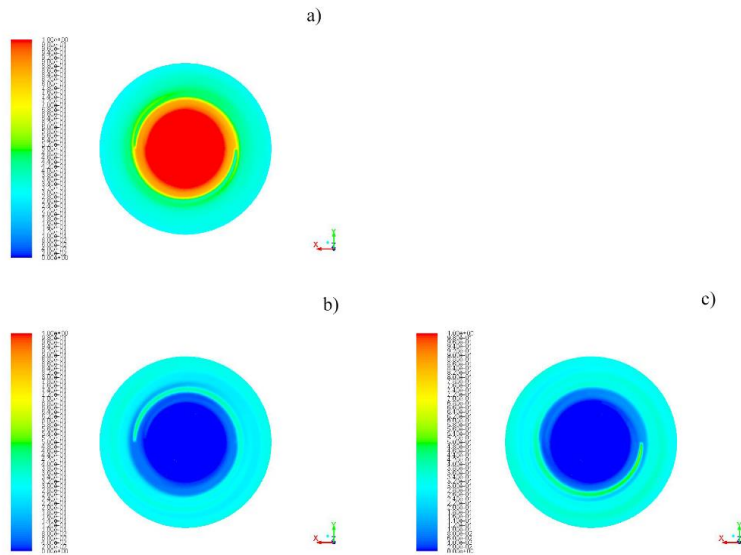


Figura 5.3: Sezione del disco con quattro ingressi delle correnti laterali a 2 cm dal centro: a) acqua; b) fosfato di ammonio; c) cloruro di calcio.

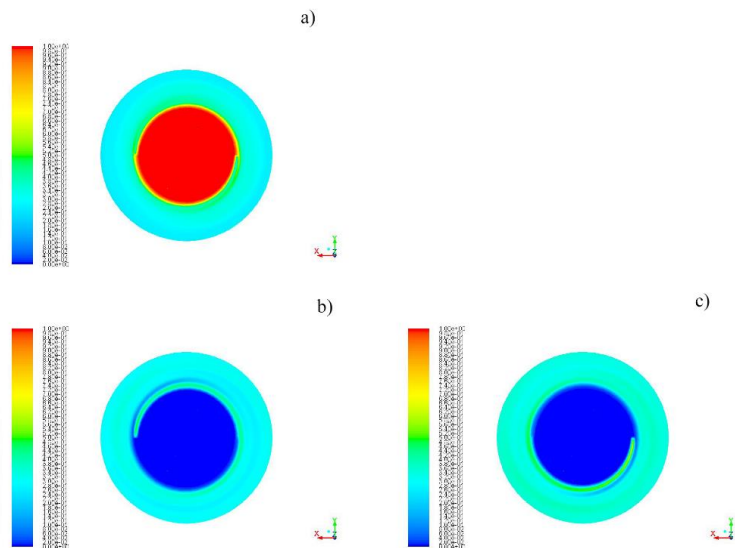


Figura 5.4: Sezione del disco con due ingressi delle correnti laterali a 2.5 cm dal centro: a) acqua; b) fosfato di ammonio; c) cloruro di calcio

5.1.1 Analisi delle simulazioni

Di seguito si riportano gli andamenti delle frazioni molari dei reagenti presenti nelle correnti laterali, con diversi punti di immissione, in funzione della coordinata radiale. Dagli andamenti ottenuti, si nota come la frazione volumetrica dei componenti coinvolti nel sistema abbia un andamento abbastanza simile nei quattro casi studiati. Questo è sintomo del fatto che in tutti i casi è possibile raggiungere delle buone condizioni di mixing.

Per comprendere meglio quale delle configurazioni garantisce il mixing ottimale dei reagenti, si può valutare il rapporto tra le frazioni ponderali di calcio e fosforo presenti nelle miscele. Questo rapporto indica la condizione necessaria per avere nanoparticelle di idrossiapatite ad elevato grado di purezza, e da dati sperimentali ricavati da De Caprariis et al. (2012) [6], è stato stabilito che debba essere pari a 1.67

Dai dati riportati in tabella

# ingressi	distanza radiale	disposizione sul disco	Ca/P
2	2 cm	in linea	1.82
4	2 cm	a croce	1.68
2	2.5 cm	in linea	1.75
2	2 cm	perpendicolari	1.16

si nota che il rapporto Ca/P risulta essere molto vicino al valore sperimentale richiesto 1.67 per la prova a 4 ingressi delle correnti laterali.

Si può quindi concludere che le condizioni ideali di mixing si ottengono alimentando le correnti laterali in quattro punti, dimezzando le portate di ciascuna corrente in ogni punto di immissione. Tali condizioni garantiscono il rispetto del rapporto Ca/P, richiesto dai dati sperimentali, con conseguente formazione di nanoparticelle di purezza elevata, e prodotti di dimensioni concordi con le specifiche richieste.

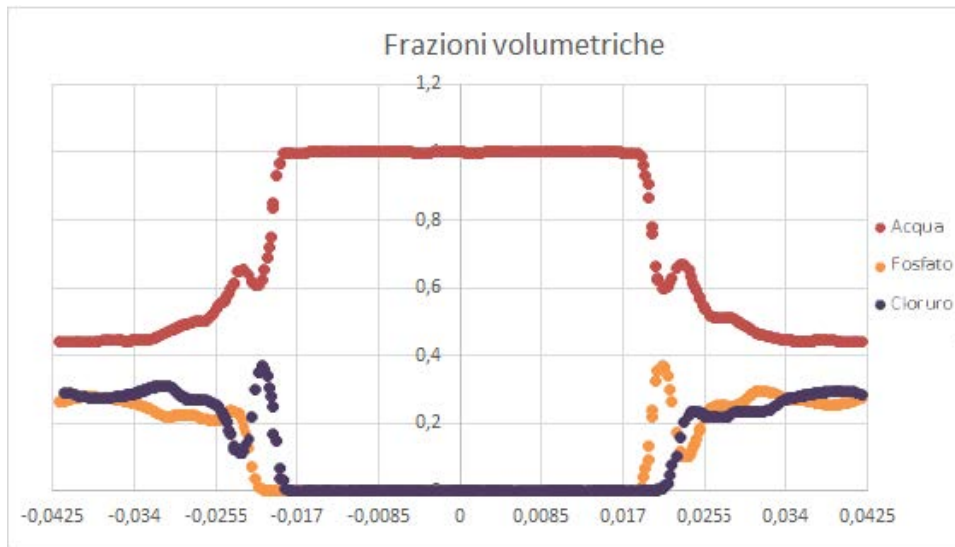


Figura 5.5: Frazione volumetrica, 2 ingressi in linea, distanza 2 cm, asse x

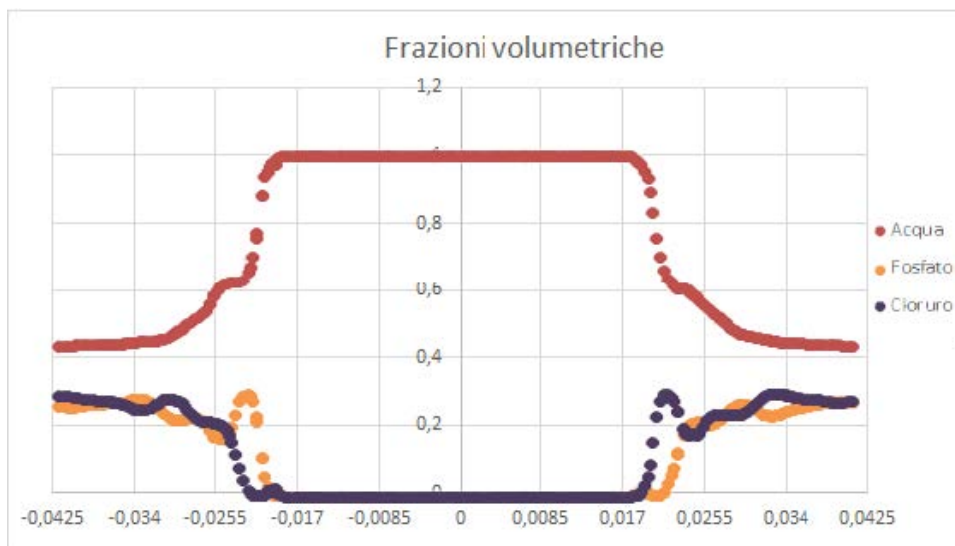


Figura 5.6: Frazione volumetrica, 2 ingressi in linea, distanza 2 cm, asse x

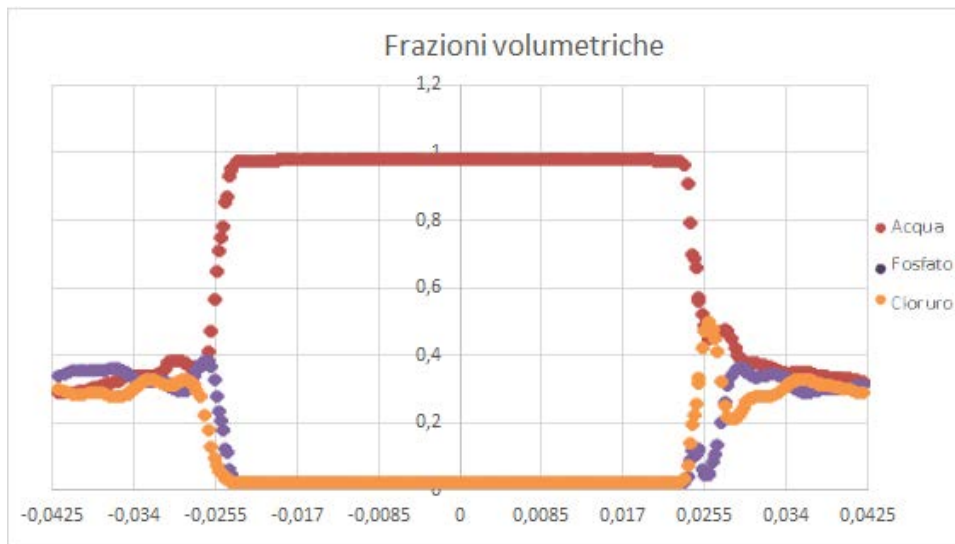


Figura 5.7: Frazione volumetrica, 2 ingressi ortogonali, distanza 2 cm, asse x

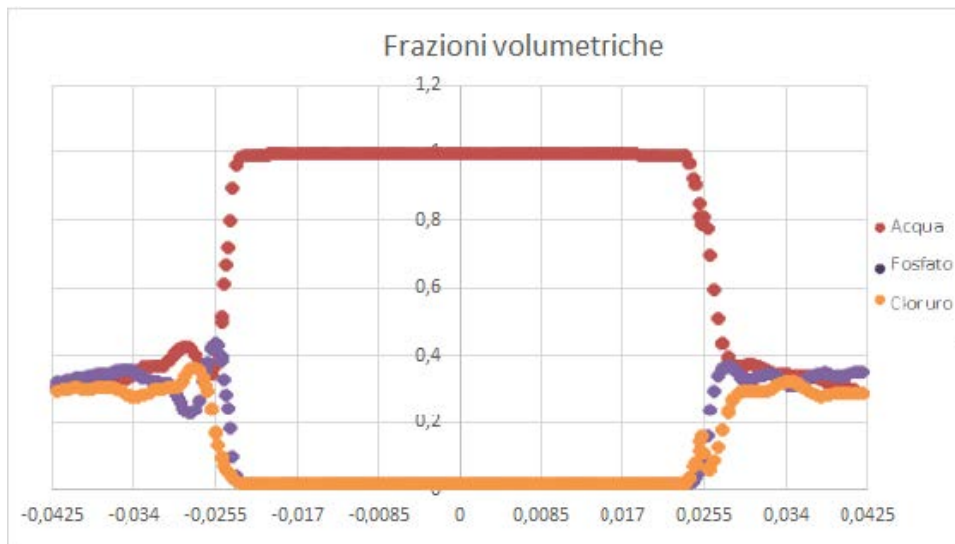


Figura 5.8: Frazione volumetrica, 2 ingressi ortogonali, distanza 2 cm, asse y

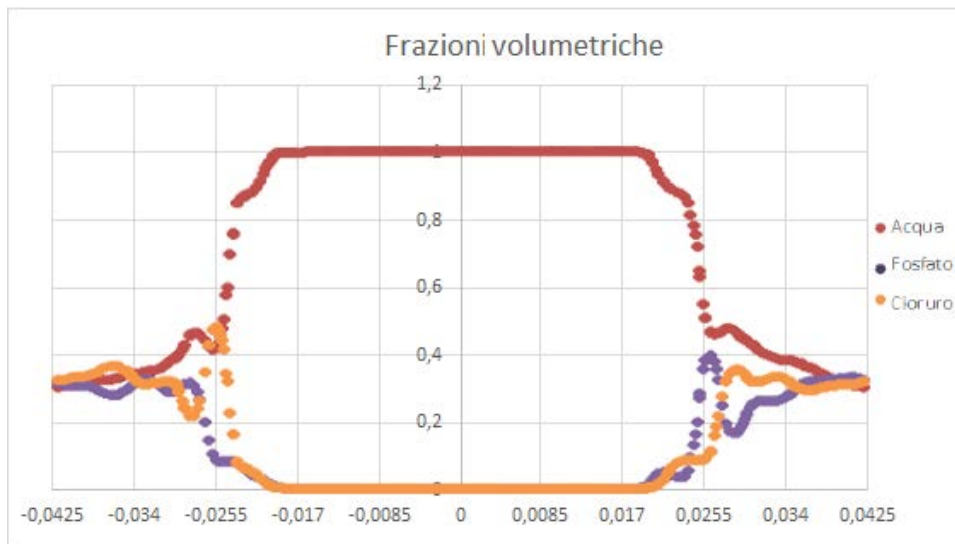


Figura 5.9: Frazione volumetrica, 4 ingressi a croce, distanza 2 cm, asse x

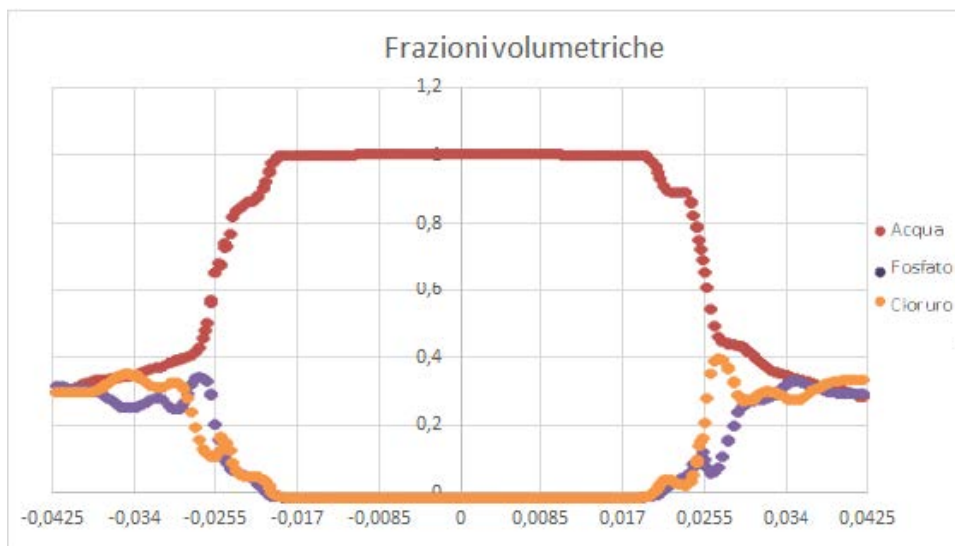


Figura 5.10: Frazione volumetrica, 4 ingressi a croce, distanza 2 cm, asse y

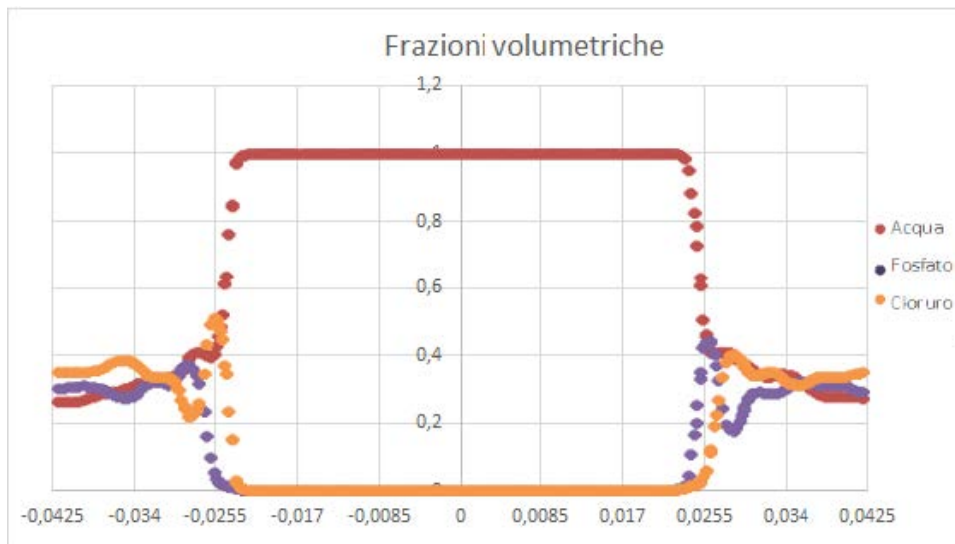


Figura 5.11: Frazione volumetrica, 2 ingressi in linea, distanza 2.5 cm, asse x

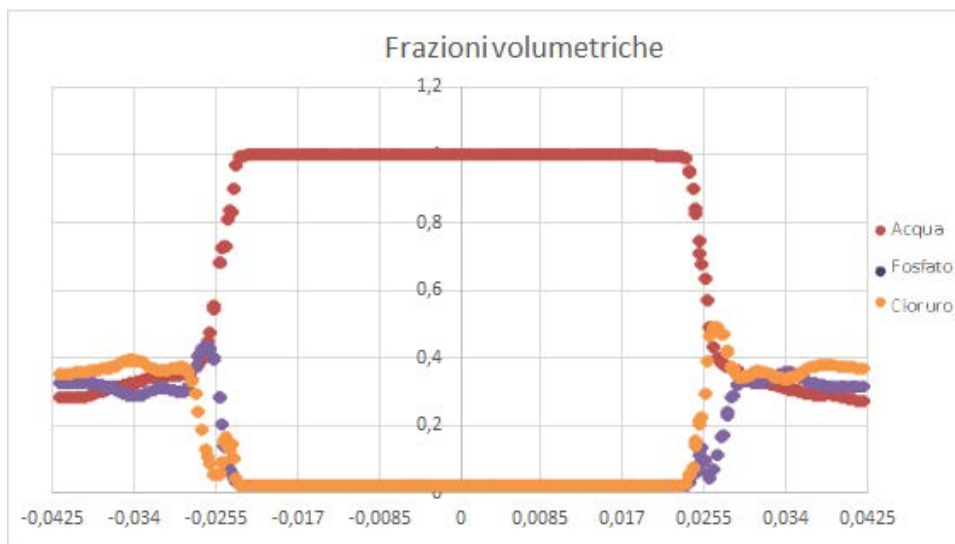


Figura 5.12: Frazione volumetrica, 2 ingressi in linea, distanza 2.5 cm, asse y

Data l'elevata potenza dissipata per unità di massa del film liquido sul disco dovuta alla notevole velocità di rotazione impiegata, in queste condizioni si ha un rapido mixing delle correnti, bassi tempi di contatto dei reagenti, conseguente elevata nucleazione e scarsa sovrassaturazione residua per l'accrescimento delle particelle di idrossiapatite. Inoltre, l'elevata velocità di rotazione del disco permette che la reazione avvenga in un pH ottimale per la formazione di particelle di idrossiapatite di dimensioni ridotte e abbastanza uniformi tra loro. La mappa delle concentrazioni dei reagenti limitanti mostra, rispetto ai casi precedenti, come in queste condizioni operative siano presenti valori più bassi delle frazioni volumetriche delle correnti reagenti nei piani rappresentativi considerati. Questo in quanto nei piani prossimi al disco, dove il mescolamento delle correnti è migliore, è maggiore la presenza della corrente acquosa non reagente. Ciò può spiegarsi con la maggiore difficoltà delle correnti laterali nel penetrare attraverso il bulk acquoso costituito dalla corrente centrale, in virtù della notevole velocità di rotazione a cui il film è sottoposto e della grossa spinta convettiva che questo trasmette alle correnti immerse.

Capitolo 6

Conclusioni

“To strive, to seek, to find, and not to yield.”

Tennyson - Ulysses

Lo scopo del lavoro è stato l'analisi fluidodinamica di un film liquido in un reattore a disco rotante, utilizzato per la produzione di nanoparticelle. L'obiettivo principale è stato quello di elaborare un modello fluidodinamico attraverso l'uso del software commerciale ANSYS Fluent: si è implementata una griglia di calcolo e studiato il miscelamento dei reagenti con diversi schemi di ingresso per individuare ulteriori miglioramenti dell'esercizio del reattore.

L'instaurarsi di un film di poche decine di micrometri di spessore su un disco di 8,5 centimetri di diametro rende complessa la modellizzazione del problema poiché è necessaria la discretizzazione del dominio con una griglia molto fine che comporta costi computazionali elevati. Per ovviare a tale problema si è adottata la tecnica di discretizzazione del dominio tramite la sovrapposizione di 17 volumetti cilindrici connessi tra di loro di altezza infinitesima compresa tra 5 e 150 micron. Il modello è stato validato con dei dati sperimentali di letteratura ed è utilizzabile per qualunque processo dove si instaura un film liquido su un disco rotante

Il modello sviluppato ha permesso:

- di tracciare lo spessore del film sottile lungo il raggio del disco al variare della velocità di rotazione, evidenziando la forte influenza di questo parametro sul processo in esame;
- di calcolare la potenza dissipata per unità di massa del film sul disco;
- valutare gli effetti di diversi punti di immissioni delle correnti in ingresso al fine di migliorare il mescolamento dei reagenti.

Sono state studiate le condizioni di mixing del sistema al variare dei punti di immissione delle correnti laterali rispetto al centro del disco. Le diverse simulazioni hanno permesso di ricavare gli andamenti delle frazioni volumetriche dei reagenti presenti nel sistema, e da questi risulta che per tutte le configurazioni è possibile realizzare buone condizioni di mixing.

Si è analizzato il rapporto tra le frazioni volumetriche di Ca e P presenti in ciascun sistema, per verificare quale garantisce il rispetto delle quantità stechiometriche richieste dalla reazione. Da questo confronto, è risultato che la configurazione ottimale per ottenere le condizioni di mixing richiesto, si ha quando si effettuano quattro ingressi delle correnti laterali, a distanza di 2 cm dal centro del disco.

Il modello elaborato può essere oggetto di ampi sviluppi futuri quali la simulazione dell'operazione di reazione-precipitazione mediante l'utilizzo di dischi rotanti, includendo la reazione chimica dei reagenti immessi e la nucleazione. I risultati di tale modello verrebbero trasferiti ad un modello compartimentale che avrebbe il compito di simulare l'evoluzione delle particelle prodotte, tenendo conto dei fenomeni di accrescimento ed agglomerazione.

Bibliografia

- [1] Charwat A.F. and C. Kelly R.E. and Gazley. The flow and stability of thin liquid films on a rotating disc. *J.Fluid Mech.*, 53:227–255, 1972.
- [2] Butuzov A.I. and Puhovoi I.I. On regimes of liquid film flows over a rotating surface. *J.Eng.Phys.*, 31:217, 1976.
- [3] Johnson B.K. and Prudhomme R.K. Chemical processing and micromixing in confined impinging jets. *AIChE J*, 49 (9):2264–2282, 2003.
- [4] Raston C.L., Anantachoke N., Makha M., Reutrakul V., Smith N.C., and Saunders M. Fine tuning the production of nanosized b-carotene particles using spinning disk processing. *J. Am. Chem. Soc*, 128 (42):13847–13853, 2006.
- [5] Hirt C.W. and Nichols B.D. Volume of fluid (vof) method for the dynamics of free boundaries. *J. Comput. Phys.*, 39:201–225, 1981.
- [6] de Caprariis B., Di Rita M., Stoller M., Verdone N., and Chianese A. Reaction-precipitation by a spinning disc reactor: Influence of hydrodynamics on nanoparticles production. *Chemical Engineering Science*, 76:73–80, 2012.
- [7] Baffi G., Cafiero M.L., Chianese A., and Jachuck R.J. Process intensification: precipitation of barium sulphate using a spinning disc reactor (sdr). *Ind. Eng. Chem. Res*, 41:5240–5246, 2012.
- [8] Trippa G., Hetherington P., and Jachuck R. Process intensification: precipitation of calcium carbonate from the carbonation reaction of lime water using a spinning disc reactor. *Proceedings of 15th International Symposium on Industrial Crystallization, Sorrento, Italy, September 15-18, 2002*.

-
- [9] Espig H. and Hoyle R. Waves in a thin layer on a rotating disk. *J. Fluid Mech*, 22:671–677, 1965.
- [10] Wang J.H. Self-diffusion and structure of liquid water. measurement of self-diffusion of liquid water with deuterium as trace. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:510–513, 1951.
- [11] Bourne J.R., Kozicki F., and P. Rys. Mixing and fast chemical reaction -i; test reactions to determine segregation. *Chem.Eng.Sci.*, 36:1643, 1981.
- [12] Burns J.R., Ramshaw C., and Jachuck R.J. Measurement of liquid film thickness and the determination of spin-up radius on a rotating disc using an electrical resistance technique. *Chemical Engineering Science*, pages 2245–2253, 2003.
- [13] Martins M.A., Santos C., Almeida M.M., and Costa M.E.V. Hydroxyapatite micro- and nanoparticles: nucleation and growth mechanisms in the presence of citrate species. *J. Colloid Interface Sci*, 318:210–216, 2008.
- [14] Hounslow M.J. and Mumtaz H.S. ggregation during precipitation from solution: an experimental investigations using a poiseuille flow. *A Chem. Eng. Sci.*, 55:5671–5681, 2000.
- [15] Plasari, E. Muhr, H., Rousseaux J.-M., and Vial C. Cfd simulation of precipitation in the sliding-surface mixing device. *Chem. Eng. Sci.*, 56 (4):1677–1685, 2001.
- [16] Wood R.M. and Watts B.E. The flow, heat and mass transfer characteristics of liquid films on rotating discs. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 51:315–322, 1973.
- [17] Bhatelia T.J., Utikar R.P., Pareek V.K., and Tade M.O. Characterising liquid film thickness in spinning disc reactor. *Seventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries*, 2009.
- [18] Burgues T.J. and Clemente R.R. Hydroxyapatite precipitation in a semibatch process. *Chem.Eng.Sci.*, 36 (8-10):1075–1082, 2001.
- [19] Pang Y.X. and X. Bao. Influence of temperature, ripening time and calcinations on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23:1697–1704, 2003.