

Kalcium-foszfát folyamatos csapadékosítása: populáció mérleg modellezés ideális és reális keveredési viszonyok között

Continuous Precipitation of Calcium Phosphate: Population Balance Modeling in Ideal and Real Mixing Conditions

Precipitarea continuă a fosfatului de calciu amorf: aplicarea modelelor de bilanț a populației în condiții de curgeri ideale și reale

Drd. eng. SZILÁGYI Botond¹, Dr. eng. prof. Paul Serban AGACHI¹,
Dr. eng. adj. SZILÁGYI József², Dr. eng. adj. BARABÁS Réka³, Dr. eng. doc. LAKATOS Béla⁴

¹ Babes-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Vegyészmérnöki Intézet,
400028 Kolozsvár, Arany János Utca 11, tel: 40-264-593833, e-mail: chem@chem.ubbcluj.ro,
fax: 40-264-590818, web: www.chem.ubbcluj.ro

² Sapientia EMTE, Műszaki és Társadalomtudományok Kar,
530104 Csíkszereda, Szabadság Tér 1, tel: 40-266-317121,

e-mail: dekanihivatal.mttk@sapientia.siculorum.ro, fax: 40-266-372099, web: mttk.csik.sapientia.ro

³ Babes -Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet,
400028 Kolozsvár, Arany János Utca 11, tel: 40-264-593833, e-mail: chem@chem.ubbcluj.ro,
fax: 40-264-590818, web: www.chem.ubbcluj.ro

⁴ Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, 8200 Veszprém, Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék,
Egyetem utca 10, tel: +3688/524-000, e-mail: pr@uni-pannon.hu, web: www.mk.uni-pannon.hu

ABSTRACT

In the case of calcium phosphate precipitation to enhance the mixing of reagent streams usually micromixer-tubular reactor combo devices are used. The precipitation can be described with population

balance models. The effects of mixing conditions were studied as follows: an ideal mixing and a CFD model was developed and the same population balance was coupled to them. The differences between the simulation results are caused by the different mixing model approaches, of which useful conclusions can be made related to operation of tubular precipitation reactors.

ÖSSZEFOGLALÓ

A kalcium-foszfát lecsapásakor a reagens oldatok gyorsabb keveredését elősegítendő a lecsapást gyakran végzik mikrokeverő-csőreaktor készülékben. A csapadékosítás populáció mérleg modellel írható le. A keveredési viszonyok hatását a következőképpen vizsgáltuk: egy ideális és egy numerikus áramlástanai modellt szerkesztettünk, amelyhez ugyanazt a populáció mérleget kapcsoltuk. A szimulációs eredménybeli különbségeket az eltérő keveredési modellek okozzák, amelyből hasznos következtetések vonhatók le a csapadékosító csőreaktorok modellezésére és működtetésére vonatkozóan.

Kulcsszavak: kalcium-foszfát, kristályosítás, populáció mérleg, CFD modellezés, szimuláció

BEVEZETŐ

Kiváló biokompatibilitásának köszönhetően a hidroxipapatitnak (továbbiakban HA) számos alkalmazása van [1-2]. A HA egy környezetbarát, olcsó és tiszta előállítási módszere a csapadékosítási reakció. Korábbi jelentések alapján a csapadékosítása egy ún. többlépéses kristályosítással megy végbe „magas kristályossági fokú és tisztaságú terméket eredményezve [3]. Első lépésben az amorf kalcium-foszfát képződik (továbbiakban AKF), amely egy szilárd fázisú átalakulással fog HA-á alakulni. Mivel a HA tulajdonságait szemcséinek mérete és morfológiája is befolyásolja [4], a szemcse képződési (csapadékosítási) lépés kontrollálása fontos-

nak bizonyul. A hidroxipatit előállítását és jellemzését intenzíven tanulmányozták [5], azonban ami a folyamat kinetikáját illeti, kevés tanulmány létezik [6]. Szilágyi és társai a csapadékosítás kinetikáját vizsgálták [7] Y-keverő – csőreaktor készülékben, egy, a szilárd szemcsék nukleációját, növekedését és agglomerációját magába foglaló részletes populáció mérleg modell által, de a reaktorban a folyást ideálisnak tekintette (reagens áramok pillanatszerű keveredése az Y keverőben és dugószerű áramlás a csőreaktorban). Ezen a ponton felmerül az a fontos kérdés, hogy egy részletes áramlási modell képes lenne-e a szimuláció pontosságát jelentősen megnövelni, amely igen fontos kritérium ilyen rendszerek folyamatoptimalizálási és fejlesztési problémáinak megoldásakor. Jelen kutatás célja ezen probléma numerikus szimuláció általi vizsgálása, az AKF csapadékosítását leíró populáció mérleg modellhez egy részletes numerikus áramlási modellt (az angol Computational Fluid Dynamics-ból a továbbiakban CFD) kapcsolva. A populáció mérleg modell-egyenlet momentum egyenlet rendszerre volt redukálva, amely kvadratúras formájához kapcsoltuk a 3 dimenziós CFD modellt.

1. A FOLYAMAT MATEMATIKAI MODELLEZÉSE

A kísérletekben használt csőreaktor hossza 300, átmérője 50 milliméter volt, az Y keverő szárai által bezárt szög 80° . A reaktor kezdetben üres, a $t = 0$ pillanatban az Y keverőn keresztül elkezdjük feltölteni a csőreaktort a reagens meghatározott koncentrációjú oldataival (analitikai tisztaságú vegyszerekből készített és desztillált vízzel hígított). Az Y keverőben a gyors kémiai reakció lejátszódik (amely pillanatszerűnek volt tekintve), képezvén a kristályosodó anyagot. A csőreaktorban, a reagens oldatok további keveredését követően, a szilárd szemcsék nukleációja, növekedése valamint agglomerációja következik be, a szilárd szemcsés fázis jól meghatározott szemcseméret eloszlását (továbbiakban SzME) hozva létre, amelyet kísérletileg mérünk egy Coulter Counter készülékkel a reaktor kimeneténél.

1.1. A populáció mérleg

A populáció mérleg modell fogalmát Hulburt és Katz vezette be 1964-ben, és azóta is széles körben használatos kristályosítási rendszerek matematikai leírására. A populáció mérleg modell leírja a szilárd szemcsés fázis szemcseméret eloszlását, és annak időbeni alakulását, amely a jelen esetben a következő modell-egyenlettel fogalmazható meg:

$$\frac{\partial n(L, r, t)}{\partial t} + \nabla[\mathbf{v}(r)n(L, r, t)] + \frac{\partial}{\partial L}[G(r)n(L, r, t)] = B_p(r, t) - n(L, r, t) \int_0^\infty \beta(L, \lambda)n(\lambda, r, t)d\lambda + \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta\left[\left(L^3 - \lambda^3\right)^{1/3}, \lambda\right]}{\left(L^3 - \lambda^3\right)^{2/3}} n\left[\left(L^3 - \lambda^3\right)^{1/3}, r, t\right] n(\lambda, r, t)d\lambda \quad (1)$$

Az 1. egyenletben $n(L, r, t)$ jelöli a SzME függvényt a tér adott pontján t időpillanatban, L egy lineáris szemcseméret (felfogható úgy, mint a gömb alakú szemcse átmérője), $G(r)$ a növekedési függvényt jelöli és β jelöli az agglomerációs magfüggvényt. Az egyenlet első két tagja írja le a SzME tér és időbeni változását, a harmadik tag a szemcsék nukleációját és növekedését jelöli, a jobb oldal pedig a szemcsék agglomerációját veszi figyelembe.

A kristályosítás kinetikáját (kristálygócok képződésének sebessége, kristályok növekedése valamint azok agglomerációja) a következő egyenletekkel lehet leírni:

$$B_p(S) = k_{p0} \exp\left(-\frac{k_B}{T}\right) \exp\left(-\frac{k_e}{\ln^2 S}\right) \quad (2)$$

$$G(S) = k_{g0} \exp\left(-\frac{k_G}{T}\right) (S-1)^g \quad (3)$$

$$\beta(L, \lambda) = b_0 (L + \lambda)^3 \quad (4)$$

A populáció mérleg egyenlet az Ansys Fluent program Population Balance Module-val oldottuk meg, a kvadratúra momentum módszer alkalmazásával (QMOM), amely a következő átalakításon alapszik:

$$\mu_k(r, t) = \int_0^{\infty} L^k n(L, r, t) dL \cong \sum_{i=1}^I w_i(r, t) L_i^k(r, t), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

Az integrál az 5. egyenletben a momentum átalakítást jelöli, amelyet Larson és Randolph vezetett be [8]. A momentum átalakítás lehetővé teszi az eloszlás momentumainak a számítását, amely numerikusan, kvadratúrák segítségével közelíthető, amelyet McGraw javasolt [9]. Ebben a dolgozatban a szemcseméret eloszlás első hat momentumával dolgoztunk ($k = 0, 1, \dots, 5$).

1.2. A CFD modell és az anyagmérleg

A kísérletekben használt készülék modellje az Ansys programban építettük fel és a Fluent alprogramot használtuk a modell megoldásához. A *Mixture* multifázis modellt használtuk, amely jóval egyszerűbb az *Eulerian* modellnél, viszont a jelen problémához elégséges, és egyszerűségéből adódóan a szimuláció gyorsabb. Részletesebb leíráshoz lásd [10].

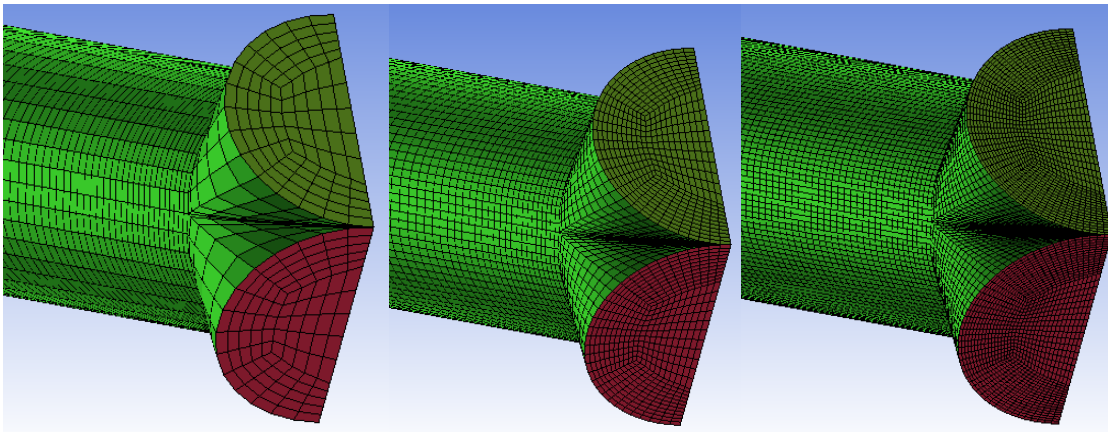
Marchisio és társai [11] bebizonyították, hogy ha a szemcsék mérete nem haladja meg a 20-30 mikrométert, akkor az áramlásra kifejtett hatásuk elhanyagolható és a Reynolds Átlagolt Navier Stokes áramlási modelleket lehet alkalmazni. Ebben a munkában a *relizálható* k - ϵ turbulencia modellt használtuk, amely a problémához a legjobb választásnak tűnik. Ez a modell meghatároz egy transzport egyenletet a turbulens kinetikus energiának (ϵ) és a turbulens kinetikus energia disszipációjának (k), amelyeket felhasználva számítható ki a turbulens viszkozitás. Részletesebb leíráshoz lásd [10].

A *Species Transport* modult használtuk a kémiai reakció szimulálására, amiután a Fluent program adatbázisát kiegészítettük a reakciókban szereplő anyagok tulajdonságaival. A *Finite Rate Volumetric Reaction* opciót használtuk a reakció szimulálásához, nagyon kis (100 J/kg) aktiválási energiát határozva meg a hőmérsékletfüggetlen pillanatszerű reakció modellezéséhez. A *Population Balance Module QMOM* opcióját használtuk a kristályosítás modellezéséhez (1. és 5. egyenlet), amelyre az előzetesen felírt és Matlab környezetben megoldott modell is épül. A kristályosítás kinetikáját, vagyis a nukleációt, kristálynövekedést és agglomerációt *kompilált sajátfüggvények* segítségével adtuk meg. A kristályosodó anyag folyadékfázisbeni anyagmérlege a következő képpen alakul (a diffúziót elhanyagolva):

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} + \nabla[\mathbf{v}(r)c(r, t)] = -k_V \rho L_n^3 B_p(r, t) - \nu \rho k_V \nabla[\mathbf{v}(r)\mu_3(r, t)] \quad (6)$$

Ebben az egyenletben az első tag a koncentráció időbeni megváltozását, a második a koncentráció divergenciáját jelöli, a jobb oldal pedig a szilárd szemcsék nukleációja és növekedése okozta koncentráció csökkenését adja.

A numerikus szimulációkat az Ansys Fluent programmal végeztük, *párhuzamos 3 dimenziós dupla precíziójú stacioner* szolver használatával. A számítás idejének csökkenésére egy szimmetria síkot határoztunk meg, amely a reaktort hosszanti irányban két részre vágja, valamint az Y keverőt tápláló csőszakasz hosszát 0-ra csökkentettük. Ebből kifolyólag a belépő áramok áramlási sebességét nem konstans értéként adtuk meg, hanem a nekik megfelelő stacionárius sebességprofil előzőleg számoltuk ki, elmentve és behozva az aktuális szimulációba. A konvergenciakritérium 0.001-re volt állítva, a konvergencia biztosítása érdekében nagyon kis, 0.05 relaxációs faktorokat használtunk a momentumok és a koncentráció esetén, a turbulencia számítására 0.8 volt beállítva. A diszkretizációs séma *Phase Coupled SIMPLE* volt a nyomás-sebesség kapcsolásra, *Least Square Cell Based* a gradiensnek, *QUICK* a térfogatrésznek, *First Order Implicit* a dinamikának és az összes többi mennyiségnek *Second Order Upwind*. A hálót az ICEM CFD programban készítettük, sűrűbb felosztást használva a keverő környékén és a csőfal közelében. A hálót a *Grid Convergence Index* módszerrel validáltuk. A háló validálásának a szükségességét az 1. ábra szemlélteti, amely nem jelent mást, mint a háló finomságának meghatározása. Ezt a lépést itt most nem célszerű részletezni.

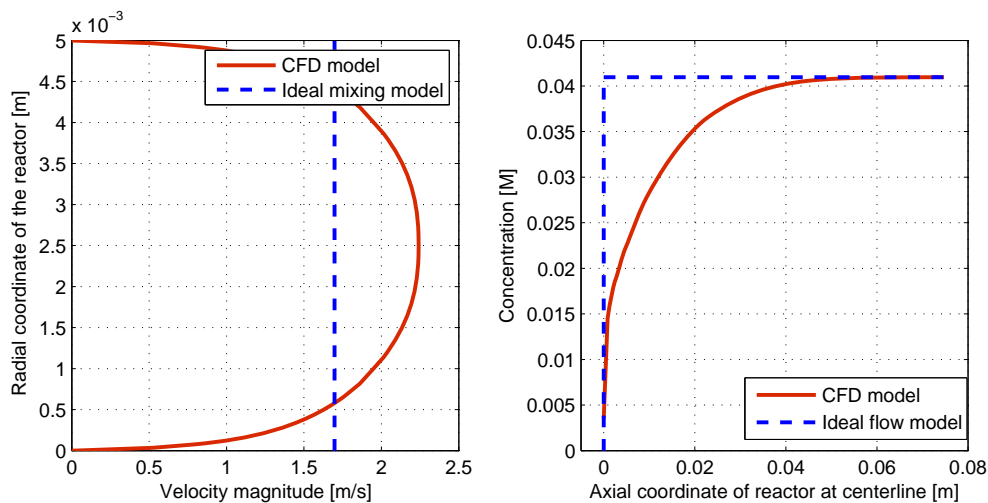


1. ábra
A reaktor lehetséges felosztásai

A háló méretének a beállítása után a modellt készen áll a szimulációk futtatására, amelyeket a következő fejezet fog részletezni.

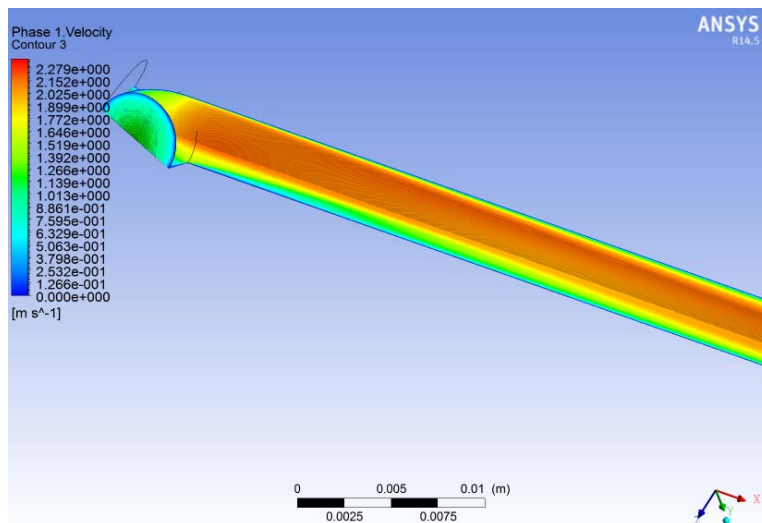
2. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSEI

A csőreaktorban a keveredési és áramlási viszonyokat a *realizálható k-ε* modell számította, amely eredményeit a 2. ábra szemlélteti. Az ábra alapján az áramlás a reaktorban közel sem ideálisan dugószerű és a keveredés sem pillanatszerű.



2. ábra
Az ideális és reális keveredés szemléltetése

A kristályosodó anyag koncentrációjának stacioner értéke (a kristályosítás szimulálásának hiányában, jobb oldali ábra) megközelítőleg 50 mm-re az oldatok keverése után alakul ki, ami a reaktor hosszának 16.67 %-át teszi ki, így a reaktor jelentős részében a keveredési viszonyok távol állnak az ideálistól. A 3 – 4. ábrák az áramlás minőségét szemléltetik.



3. ábra

A sebesség eloszlása a mikrokeverő utáni zónában

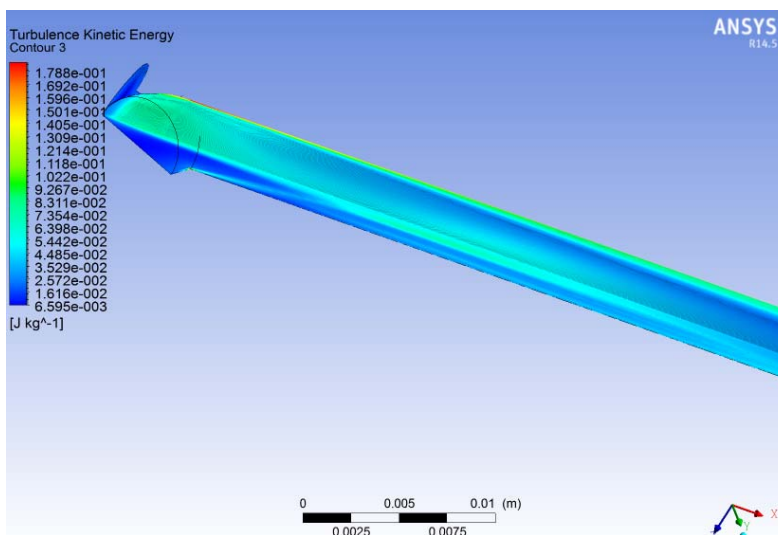
A 3. ábra alapján közvetlenül a mikrokeverő utáni zónában a szimmetria síkra merőleges síkban rendkívül intenzív keveredés figyelhető meg, az áramlás megközelíti az ideális dugószerű áramlást. Ezzel szemben a szimmetria síkban a sebességvonalak összehúzódása, vagyis kontrakciója figyelhető meg. Ez a jelenség jó összhangban van az előzetes feltételezéseinkkel.

A 4. ábra alapján a legintenzívebb turbulencia (avagy a turbulens kinetikus energia mértéke) a mikrokeverőben és a közvetlenül utána következő zónában található. Ez annak tudható be, hogy a két fluidum áram egymással egy bizonyos szöveget zár be, a találkozásuknál pedig intenzív keveredés és turbulencia lép fel.

1. táblázat. Szimulált momentumok (IÁM – Ideális Áramlású Modell)

Menny.	T=295 K, Ca ₀ =0.27 M		T=318 K, Ca ₀ =0.01 M		T=333 K, Ca ₀ =0.09 M	
	IÁM	CFD	IÁM	CFD	IÁM	CFD
μ _i [m ¹ /kg]	IÁM	CFD	IÁM	CFD	IÁM	CFD
μ ₀ * 10 ⁻¹¹	1.408	1.325	0.383	0.365	2.510	2.448
μ ₁ * 10 ⁻⁵	3.297	3.225	1.041	1.018	5.958	5.726
μ ₂	2.010	1.937	0.327	0.323	2.136	2.046
μ ₃ * 10 ⁵	3.054	3.054	0.113	0.113	1.018	1.018
μ ₄ * 10 ¹⁰	7.768	7.890	0.042	0.044	0.596	0.623
μ ₅ * 10 ¹⁵	25.86	27.67	0.016	0.018	0.407	0.428

Az 1. táblázat az ideális és reális áramlási viszonyok között számított szemcseméret eloszlás momentumait tartalmazza. A táblázat adatai alapján megjelenik egy bizonyos eltérés a különböző áramlási modellekkel számított momentumok között, amely eltérések szórása 0.01. Ez az érték felfogható úgy, mint az áramlás hatásának figyelembe nem vételével bevezetett hiba, vagyis az áramlás hatása a csapadékos kristályosításra egy olyan készülék esetén, amely folyadékok keverésének maximalizálására van kifejlesztve (innen ered a mikrokeverő elnevezés is). Ez az 1 % szórás gyakorlatilag azt jelenti, hogy megközelítőleg 65 % a valószínűsége annak, hogy az ideális áramlású modellt feltételező szimuláció hibája 1 % alatt van a reális áramlással számított értékekhez képest. Ez felfogható úgy, mint annak az „ára”, hogy a teljes keveredést feltételező matematikai modellt ugyanaz a számítógép néhány másodperc alatt oldja meg, míg a CFD modellel kapcsolt kristályosítás szimulációja napokat vesz igénybe. Ilyen típusú készülékek esetén az ideális keveredést feltételező modell megfelelő pontosságot biztosít átlagos alkalmazásokhoz. Amennyiben kutatási/fejlesztési céljaink vannak már, a CFD modellel által nyújtott plusz pontosság is szükséges lehet.



4. ábra
A turbulens kinetikus energia eloszlása a mikrokeverő utáni zónában

A következő részekben az eddig bemutatott valós keveredés hatását fogjuk vizsgálni a csapadékosítási kristályosítás folyamatára.

A momentumok ismeretében a SzME megközelítőleg visszaállítható. Erre több matematikai módszer is létezik, ebben az esetben a SzME-t egy Gamma valószínűségi sűrűségfüggvénnyel közelítettünk (7. egyenlet):

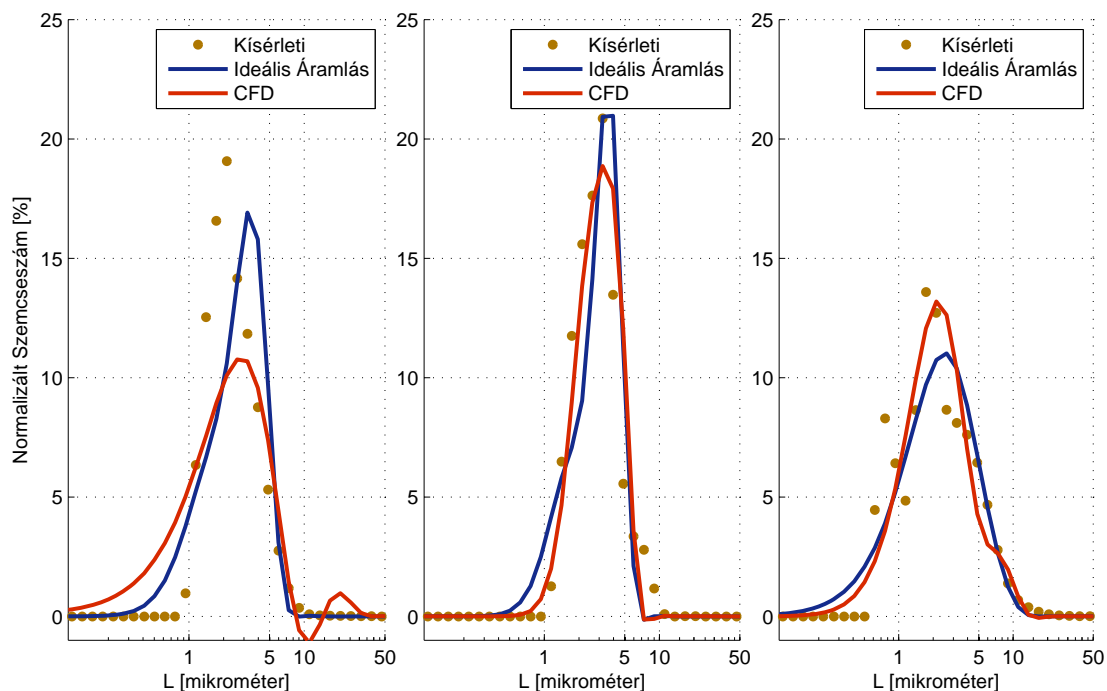
$$\tilde{n}(x, L) = \zeta \frac{z^{\omega-1} \exp(-z)}{(\omega-1)!} \left[\mu_0 + \sum_{n=3}^N k_n L_n^{(\omega)}(z) \right], \quad z > 0, \quad N \geq 3 \quad (7)$$

$$\zeta = \frac{\omega}{a}, \quad a = \frac{\mu_1}{\mu_0}, \quad \omega = \frac{a^2}{\mu_2/\mu_0 - a^2}, \quad z = \zeta L \quad (8)$$

$$k_n = \sum_{j=0}^n (-1)^j \frac{(\omega-1)! \zeta^{n-j}}{j!(n-j)!(n+\omega-1-j)!} \mu_{n-j} \quad (9)$$

$$L_n^{(\omega)}(z) = \sum_{j=0}^n (-1)^j \frac{n!(n+\omega-1)! \zeta^{n-j}}{j!(n-j)!(n+\omega-1-j)!} z^{n-j}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

A sűrűségfüggvényt a Laguerre polinomokkal korrigáltuk (10. egyenlet). Az egyenletben szereplő összes paraméter kizárólag a momentumoktól függ (8. és 9. egyenletek). A módszer részletes leírása megtalálható Larson és Randolph munkájában [8]. A visszaállított SzME-ok a kísérleti adatokkal együtt a 5. ábrán láthatóak.



5. ábra
Szimulált és mért SzME-ok

Az 5. ábrán a kísérleti és a CFD modell segítségével kiszámított SzME-t egyaránt tüntettük, ami viszont megtévesztő lehet, ugyanis a CFD modellhez kapcsolt kristályosítási modellt nem kalibrált a kísérleti eredmények alapján, így direkt módon nincsenek összekapcsolva. A CFD modell eredményeit kantiktatívan csak az IÁM modell eredményeivel lehet összehasonlítani, kalitativ hasonlóságok a mérési értékekkel megfigyelhetők (SzME nagyobb szórása).

3. KÖVETKEZTETÉSEK

Jelen kutatásban az áramlás hatásait vizsgáltuk a csapadékosítási folyamatra, modellezés és szimuláció által. A vizsgált esettanulmány az amorf kalcium-foszfát csapadékosításának populáció mérleg modellezése volt, amelyhez egy ideális áramlási és egy részletes CFD modellt kapcsoltunk. A két modellel számított méreteloszlás momentumainak szórása $\sigma=0.010$. Az ideális áramlást használó szimuláció enyhén túlbecsüli az alsóbb momentumok ($k<3$) értékeit, és alulbecsüli a felsőbb momentumokét. A reális áramlással kapcsolt modell szélesebb SzME-t eredményezett, az átlagos szemcseátmérő nem mutatott jelentős eltérést. Végző következetésként kijelenthető, hogy a CFD modellezés növeli a szimuláció pontosságát, de amíg a kísérletekben a jó keverés biztosítva van, például mikrokeverő használatával, az ideális áramlású modell kielégítő pontossággal alkalmazható, amikor amorf anyag csapadékosításának a momentumait számoljuk. Az eredmények alapján a kinetikai becslésünk is érvényesnek mondható $\sigma=0.010$ megbízhatósággal.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás nem jöhetett volna létre a Collegium Talentum, OTKA K77955 projekt és a Forerunner Federation anyagi támogatásai nélkül.

KÖNYVÉSZET

- [1] X. Zhou, R., Siman, R., L.P. Mohanty, 2012. Argon atmospheric plasma sprayed hydroxyl-apatite/Ti composite coating for biomedical applications, *Surf. Coat. Tech.* 207, 343-349
- [2] M.N. Salimi, A. Anuar, 2013, Characterizations of Biocompatible and Bioactive Hydroxyapatite Particles, *Procedia Engineering*, 53, 192-196
- [3] Y. Wu, 2013, Preparation of Ultrafine Powders by Reaction-Precipitation in Imprinting Streams: Nano Hydroxyapatite, *Imprinting Streams*, 317 – 327
- [4] M. Wang, R. Joseph, W. Bonfield, 1998, Hydroxyapatite-Polyethylene Composites for Bone Substitution: Effect of Ceramic Particle Size and Morphology, *Biomaterials*, 19-24, 2357-2366
- [5] C. Combes, C. Rey, 2010. Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta Biomaterialia* 6, 3362–3378
- [6] V.R. Dejeu, R. Barabas, A. Pop, E. Bogya, A. Imre-Lucaci, P.S. Agachi, 2008, Application of Mathematical Modeling in the Technology of Biomaterials. *Computer Aided Chemical Engineering*, 25, 978-0-444-53227-5, books.elsevier.com, 1-5
- [7] B. Szilágyi, N. Muntean, R. Barabás, O. Ponta, B.G. Lakatos, 2013. Reaction precipitation of amorphous calcium phosphate: population balance modelling and kinetics. *Chem. Eng. Res. Des.* (submitted)
- [8] A. Randolph, M. Larson, 1988, *Theory of Particulate Processes*, Academic Press, Salt Lake City.
- [9] R. McGraw, 1997, Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments, *Aerosol Science and Technology*, 27-2, 255-265
- [10] Ansys INC, 2011, *Ansys Fluent Theory Guide*, on-line version.
- [11] D.L. Marchisio, R.D. Vigil, R.O. Fox, 2003, Implementation of Quadrature Method of Moments in CFD Codes for Aggregation-Breakage Problems, *Chemical Engineering Science*, 58, 3337-3351.