

A projekt egyik modellezési célja a fluidum-szilárd diszperz rendszerek populáció mérleg-egyenleteinek továbbfejlesztése volt, amellyel a diszperz elemek által hordozott extenzív mennyiségeknek az elemek közötti közvetlen interakciókkal indukált átadását, valamint a diszperz elemekben végbemenő folyamatait is le tudjuk írni. Természetesen ezzel szoros összefüggésben – mondhatjuk: szimbiózisban – a kidolgozott modellek alkalmazási lehetőségeit, illetve az egyes alkalmazásokat is vizsgáltuk a modellegyenletek megoldási módszereinek fejlesztésével együtt. A kidolgozott modellek és számítási módszerek alkalmazásával széleskörű szimulációs vizsgálatokat – számítógépes kísérletezést – végeztünk az egyes formulák ellenőrzésére és a modellezett rendszerek viselkedésének és tulajdonságainak a feltárására. Ugyanakkor célul tűztük ki az egyes modellezési eredmények fizikai kísérletekkel történő ellenőrzését, de itt csak a kísérletek előkészítését és megtervezését tudtuk elvégezni – az egyetemen előre nem látható építési munkák következtében. Természetesen ezeket a már előkészített fizikai kísérleteket – a modellezési munkák további folytatásával is – szeretnénk befejezni a mérnöki kar felújított épületének – várhatólag – ez év nyári vagy kora-őszi átadása után.

(Megjegyzés: a továbbiakban a Közleményjegyzék közleményeire az [1], [2] ... módon hivatkozom, míg a már előkészítés alatt lévő, és várhatólag a közeljövőben elküldésre kerülő kéziratokra az E1, E2 ... módon fogok utalni. Ugyanakkor a magyarázatot segítő néhány irodalmi hivatkozást az Irodalom címszó alatt felsorolt I1, I2 ... módon jelölöm.)

1) Kidolgoztuk a fluidum-szilárd diszperz rendszerek több-dimenziós populáció mérleg-egyenleteinek bővített változatát, amely a diszperz elemek által hordozott extenzív mennyiségeknek az elemek közötti közvetlen interakciókkal (ütkezésekkel) indukált átadási folyamatot, és a diszperz elemekben végbemenő folyamatokat is tartalmazza. Értelmezve a diszperz rendszerek térbeli (méret) és időbeli léptékeit megmutattuk, hogy a diszperz rendszereket három-léptékű modell-rendszerrel reprezentálhatjuk:

- A mikro-léptéket a diszperz elemek jelölik ki. Ennek modelljét az egyedi diszperz elemek viselkedését leíró sztochasztikus differenciálegyenletek alkotják, időben folytonos és ugrásszerű véletlen változásokkal.

- A több-dimenziós populáció mérleg-egyenlet a diszperz rendszerek mezo-léptékű modellje, amely a diszperz elemek populációjának a populáció sűrűségfüggvénnyel jellemzett, átlagolt viselkedését írja le. Ezt a bővített egyenletet a mikro-léptékű sztochasztikus differenciálegyenlet-rendszerből, annak Markov-tulajdonságát felhasználva határoztuk meg.

- A diszperz rendszerek makro-léptékű modelljét a diszperz elemek jellemzésére alkalmazott un. belső változók fizikai jelentéssel bíró, vegyes momentumaira kapott momentum-egyenletek alkotják, melyeket a populáció mérlegegyenletből származtatunk.

Az így kidolgozott modell-rendszert kognitív modelleknek nevezzük, amelyek – definíció szerint – elégséges információt tartalmaznak a fluidum-szilárd diszperz rendszerek széles osztályának matematikai leírásához ([6],[22],[39]). Jelenleg – a probléma részletesebb tárgyalásával – egy összefoglaló jellegű cikket készítünk elő (E1).

2) A populáció mérleg-egyenlet lezárására kidolgoztuk egyes diszperz elemek (szilárd szemcsék és folyadék cseppek) közötti, ütközéssel-érintkezéssel indukált, diffúzió-jellegű hő- és anyagátadási folyamatok modelljeit. Ezek mindegyikét véletlen kimenetelű eseményként modelleztük a kiegyenlítődés mértékét a zérus és teljes kiegyenlítődés között értelmezve. Az empirikus értelmezés mellett a folyamatot sikerült véletlen-paraméterű differenciálegyenlet-rendszerrel is leírni. Az ütközésekben gyakran előforduló agglomeráció/koaleszcencia és törési/szételési folyamatokat önmagukban nem vizsgáltuk – a számításokban ezeknek a

széleskörűen vizsgált folyamatoknak a modelljeit az irodalomból vettük át –, de a velük járó hő- és komponens kiegyenlítődést modelljeinkben már figyelembe vettük ([21],[22],[47]).

3) A projektben vizsgált folyamatokat – polimerizáció, kristályosítás, fluidizáció, mikrokeveredés – többnyire csak többváltozós modellekkel lehet adekvátan leírni – ezeket applikatív modelleknek nevezzük – ezért a megoldási módszerek keresésében és fejlesztésében a többváltozós populáció mérleg-egyenletek megoldására helyeztük a fő hangsúlyt. A többváltozós, vegyes momentumok momentumegyenleteit – a makro-léptékű modellekben történő értelmezés és alkalmazás mellett – a numerikus számításokban is jól fel tudtuk használni megfelelő zárási eljárások alkalmazásával.

3a) A momentumegyenletek kvadrátúra-momentumok segítségével történő zárásának QMOM-ODE változatát (I1,I2) mind egyváltozós, mind kétváltozós esetben több rendszer számításában is felhasználtuk. Ezt alapjában véve az irodalomból vettük át.

3b) A momentumegyenleteknek a magasabb rendű kumulánsok elhanyagolásával történő zárási módszerét mi alkalmaztuk először változó elemszámú, azaz a populáció sűrűségfüggvénnyel jellemzett, nem normált eloszlások esetére. Eredete a valószínűségi eloszlások jellemzésében található meg (I3,I4). Ezt a módszert közvetlenül a hatványkifejezésekkel leírt, nemlineáris sebességi egyenletek által generált nemlineáris momentumkapcsolatok (kémiai reakciók, kristálynövekedési sebesség, nukleációs sebesség) közelítő feloldására, illetve zárására használtuk fel ([6],[23],[47]). A több-változós, vegyes kumulánsok általánosabb tárgyalását már előkészítettük (E2).

3c) A szuszpenziós polimerizáció és a mikrokeveredési folyamatok modellezésében a monomer-polimer cseppek és a fluidum-elemek, mint diszperz objektumok jellemzése általában egynél több belső változót igényel, ami tehát egynél több-dimenziós populáció mérleg-egyenleteket jelent. Ugyanakkor a diszperz elemekben kémiai reakciók által előidézett komponens- és entalpia-változások mennek végbe, – ezeket időben folytonos változásokként írjuk le –, miközben a véletlen mozgású diszkrét elemek ütközései időben diszkrét, véletlen eredményű komponens- és entalpia-változásokat eredményeznek. Ezeket a véletlen eseményeket Monte-Carlo módszerrel modellezzük. Az ilyen, általánosabban: a több-dimenziós populáció mérleg-egyenletek megoldására dolgoztuk ki az ún. hibrid folytonos idő-Monte Carlo eljárást (Hybrid Continuous Time-Monte Carlo – HCTMC). Ennek alapgondolata, hogy a mezo-léptékű populáció mérleg-egyenletet a diszperz elemek mikro-léptékű sztochasztikus egyenlet-rendszerének segítségével, a diszperz elemek elégséges számú mintájának felhasználásával szimuláljuk. Ez tehát az előzőekben leírt mikro-lépték → mezo-lépték modellezési eljárás fordított irányú lépését, azaz a mezo-lépték → mikro-lépték megoldási utat jelenti [27],[38] ([39]).

Egy további, a módszer stabilitásának vizsgálatát is tartalmazó cikkünk jelentős része már elkészült (E3).

4) A szilárd szemcsék közötti direkt hőátadás modellezése populáció mérleg-modellekkel gáz-szilárd rendszerekben egy korábbi munkánk folytatása és első fázisának zárása *Süille Zoltán: Hőátadási folyamatok számítógéppel segített elemzése és tervezése populációs modellekkel (2010)* című PhD dolgozatával történt. Témavezetők: Lakatos Béla és Mihálykó Csaba. Ennek során kimutattuk, hogy a szemcse-szemcse és szemcse-fal interakciók jelentős hatással vannak a fluidizációs rendszerek és – ezen belül – a szilárd fázisú hőcserélők termikus tulajdonságaira és teljesítményére. Az axiális diszperzió/populáció mérleg (ADPM) modell mellett kidolgoztuk a buborékos fluidizáció hőtani modelljét is, és ebben már figyelembe vettük a szemcsék ütközéseiből eredő energia-változásokat is ([1],[10],[21],[36],[40]).

Egy további, nem-katalitikus fluidizációs reaktorokkal foglalkozó cikk jelentős része már elkészült (E4).

A gáz-szilárd hőcserélők és a szuszpenziós polimerizáció szakaszos jellegű műveleteinek a sok esetben folyamatosan üzemelő technológiai sorokba történő beillesztése felvetették – a szintén egy korábbi együttes munkánkban már vizsgált – közbülső tárolók méretezésének a problémáját is, amikor is a véletlennel terhelt szakaszos üzemelés keltette termelési egyensúlyhiányt kell a megfelelő tárolási kapacitások meghatározásával kiegyenlíteni. Ebben a vizsgálatban sikerült megfogalmazni azokat a feltételeket, amelyek adott valószínűséggel nem vezetnek a tároló kiüresedéséhez, ami a folyamatos egység leállítását okozná, de ugyanakkor – szintén adott valószínűséggel – nem vezet a tároló túlcordulásához sem, ami viszont a szakaszosan üzemeltetett termelő egység leállítását vonná maga után ([8],[9],[24],[26]).

5) A fluidum-szilárd diszperz rendszerek egyik legfontosabb szemcseképző műveletének vizsgálatában jelentős részt szenteltünk a nagy alak-faktorral jellemezhető kristályok (high aspect ratio crystals) kristályosításának, valamint többváltozós populáció mérleg-modellekkel történő leírásának. A kristályok morfológiai jellemzésének vizsgálata az utóbbi időben az irodalomban is jelentős figyelmet kapott (I5,I6), míg a mi esetünkben egy MSc dolgozattal kezdődött: *Borsos Ákos: Hűtéses kristályosítók modellezése és optimalása (2009)*. Témavezető: Lakatos Béla.

5a) A nagy alak-faktorral jellemezhető kristályok hűtéses kristályosítását részletes, 2-dimenziós populáció mérleg-modellel írtuk le, amelyben figyelembe vettük a termikus hatásokat (sebességi egyenletek, telítési koncentráció), a kétirányú növekedés méretfüggését, valamint a hosszirányban történő törést. A törési folyamatokat és azok eredményeit kiterjedt számítógépes kísérletezéssel vizsgáltuk: figyeltük a törési kinetikát meghatározó szelekciós és törési függvények hatását, a méretfüggő növekedés és az üzemelési paraméterek befolyását a kristályok átlagos hosszúságának és átlagos alak-faktorának változásaira. Megmutatkozott, hogy a szelekciós függvény komoly hatással van a törésre, míg a törési függvény alakjának a hatása kevésbé mutatható ki. Ezt a legegyszerűbb, két azonos méretű bináris törést feltételező törési függvény adta eredményekkel történő összehasonlításban mutattuk ki. Kimutattuk, hogy azonos méretű bináris törést feltételezve a törési sebesség növekedésével a kristálypopuláció átlagos szélessége növekedést mutat ([5],[15-19],[30-34]).

Ebből a témából egy PhD-dolgozat van előkészítés alatt (Borsos Ákos; Témavezető: Lakatos Béla). A PhD-hallgató az abszolutóriumot már megszerezte, de házvédése még nem volt. Jelenleg a Loughborough University Folyamatmérnöki Tanszékén Zoltán K. Nagy professzor laboratóriumában dolgozik.

5b) A kristályosítás modellezése területén a kolozsvári Babeş-Bolyai Tudományegyetemmel alakult ki egy kutatási együttműködés, melynek célja a – gyakorlati szempontból is igen fontosnak mutakozó – hidroxipatit kristályosítása. Mivel a vizsgált precipitációs folyamat alapvetően két lépésből áll: amorf kalcium foszfát rendkívül gyors kémiai reakcióval történő csapadékos előállítás, amely a későbbiekben jóval lassabb kristályosodási folyamatban hidroxipatittá transzformálódik, ezért először a kolozsvári laboratóriumban elvégzett fizikai kísérletek első lépésének, azaz a kalcium foszfát precipitációjának a modellezését és a számítások eredményeinek a fizikai mérések eredményeivel történő összevetését végeztük el ([41],[49-53]).

A kristályosításhoz kapcsolódóan elkezdtük az oldási folyamatok modellezését is, melynek a kolozsvári együttműködésben végzett munkáját és értékelését a tanszék PhD-hallgatója, Egedy Attila (Témavezető: Chován Tibor) végezte ([45]). Ehhez az együttműködéshez kapcsolódóan több előadással és poszterrel is részt vettünk az EMMTT Kémiai szakosztálya által az utóbbi két évben szervezett XVIII. és XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencián.

Az ISIC 18 konferencia egyik fontos előadása (ETH Zürich) alapján jött az ötlet, hogy – a számunkra elérhetetlennek bizonyult drága in situ kristályméret-mérési módszerek megkerülésére – megvizsgáljuk az endoszkópok alkalmazási lehetőségeit. Ebbe a vizsgálatba Kulcsár Tibor PhD-hallgatót vontuk be (Témavezető: Abonyi János) aki a meglehetősen homályos képek információtartalmának statisztikai értékelésére és kinyerésére keresett Matlab környezetben is használható módszert ([46]). Erre a további kutatásainkban érdemes lesz visszatérni.

6) A polimerizáció a mikrokeveredésre nagyon érzékeny, rendkívül összetett folyamat, ráadásul erősen exoterm. Ezen a kutatási és gyakorlati területen a szuszpenziós polimerizáció modellezésében játszik alapvető szerepet a populáció mérleg-megközelítés, mivel a monomer cseppek-vizes fázis diszperz rendszer már önmagában is összetett kutatási feladatot képez. A projektben a vinil-klorid szuszpenziós polimerizációját modelleztük és vizsgáltuk. Erről a rendszerről az irodalom sok kísérleti adatot tartalmaz, egyes görög szerzők a folyamat modellezésében is jelentős előrehaladást mutattak fel (I7,I8), de mégis hiányzott a szakaszos szuszpenziós polimerizációs reaktorok adekvát matematikai leírása.

Ez a téma is egy MSc-dolgozattal kezdődött: *Bárkányi Ágnes: Polimerizációs reaktorokban kialakuló szemcseméret-eloszlás vizsgálata*. Témavezetők: Lakatos Béla és Németh Sándor.

A projektben kidolgozott modell leírja a monomer cseppekben végbemenő mono-mer→polimer átalakulásokat, a monomer cseppeknek a véletlen ütközések által indukált ugrásszerű változásait, a monomer-polimer cseppek-folytonos fázis hőátadást, valamint a reaktor-hűtő-folyadék hőátadást. A polimerizációs reakciók modelljét irodalmi mérésekre történő illesztéssel állítottuk elő ([2-4],[11-14],[26],[28-29],[37],[42-43]).

A témában egy PhD-dolgozat is elkészült: *Bárkányi Ágnes: Analysis of hydrodynamic effects on product quality in polymerization reactors*. Témavezetők: Lakatos Béla és Németh Sándor. A dolgozat a védés fázisában van: a védés időpontja 2014. május 15.

7) A komponensek mikroszintű keveredése általában jelentős befolyással van a homogén kémiai reakciókra. Ezen folyamatok kölcsönhatásait a gCR (generalised coalescence/redispersion) modellel írtuk le, amely a Kolmogorov-léptékű örvények mint képzetes fluidum elemek közötti, diffúzióval jellemzett komponensátadással írja le a mikroszintű folyamatokat. Ezt a modellt sikerült nem-izotermikus esetekre is általánosítani. A modellel való számíthatóságot a fluidum elemek populációjának populáció mérleg-egyenlete jelenti, amely azonban – a fluidum elemek komponensstartalma és a közöttük végbemenő kémiai reakciók miatt – általában többváltozós. A HCTMC módszer ezen egyenletek megoldására is jól alkalmazható volt.

A gCR modell alkalmazásával írtuk le a szuszpenziós polimerizációban a cseppek mint valós fluidum elemek közötti mikroszintű interakciókat, de a gCR modell alkalmazásával az oldat mikrokeveredésének hatását a kristályosítási folyamatokra is sikerült kimutatni ([7],[20],[35],[47],[48]).

Előkészítés alatt van egy további, a reaktorkristályosítók mikrokeveredését tárgyaló cikk is (E5).

8) Előkészítés alatt van – a populáció mérleg-modellekkel már korábban elért eredményeket is koherensen magába foglaló – összefoglaló munkánk. A munka a *Population balance modelling of fluid-solid disperse systems. A multi-scale approach* munkacímmel az ütközéses átadás-tagokkal bővített populáció mérleg-egyenletek és a szükséges konstitutív kifejezések értelmezését és levezetését, valamint az alkalmazásukkal leírható rendszerek és folyamatok modellezési és számítási eredményeit tartalmazza. Itt egy hét fejezetből álló, fejezetenként több szakaszból álló kéziratról van szó, melynek tervezett tartalomjegyzéke az alábbi:

I. Introduction. II. Multi-scale modelling of disperse systems: 1) Population balance equations with collision-induced exchange terms, 2) Constitutive equations of collision-induced processes. III. Solution methods of model equations: 3) Method of moments, 4) Collocation based numerical methods, 5) Hybrid continuous time–Monte Carlo method; IV. Crystallization from solution and modelling of crystallizers: 6) Modelling and model-based analysis of crystallization from solution, 7) Dynamic properties and stability of continuous crystallizers, V. Thermal processes in disperse systems: 8) Gas-solid fluidization: collision induced heat exchange between solid particles, 9) Thermal processes in liquid-liquid systems. VI. Micromixing in turbulent processing vessels: 10) The generalized coalescence/redispersion (gCR) micromixing model, 11) Micromixing in crystallizers. The two-population model. VII. Conclusions.

Ezt az anyagot szeretnénk megjelentetni könyv formájában. Ez természetesen az itt röviden felsorolt nagyvonalú jegyzéknél jobban strukturált anyag, és ahogy legalább a II. teljes fejezet elkészül, valamely kiadónak szeretnénk elküldeni. Előzőleg egyes részeknek még további publikációkban történő megjelentetését szeretnénk elérni.

9) A projekt technikai-pénzügyi részét illetően azt mondhatjuk, hogy a kutatói törzsállomány nem változott, miközben több PhD-hallgatót is sikerült bevonni a munkába. bárkányi Ágnes már állami PhD-ösztöndíjasként csatlakozott a projekthez, míg Borsos Ákos ösztöndíját közvetlenül a projekt tervezett pénzügyi keretéből gondoltuk fizetni. Ez azonban gyorsan gellert kapott a központi szabályozás jelentős változtatása következtében. Ugyanis a tervezett összeget az aktuális szabályok szerint úgy állítottuk be, hogy az állami ösztöndíjnak megfelelő ösztöndíjat tudjunk fizetni. De a kormányváltás azt a szabályt hozta, hogy az ilyen típusú ösztöndíjak személyi jövedelemadóval és különféle járulékokkal legyenek terheltek, ami teljesen felborította az projekt ösztöndíjra szánt pénzügyi tervét. Ezt végül is úgy sikerült megoldani: mivel az egyetemi oktatásban az ötéves mérnökképzés a BSc-MSc kétfokozatú képzéssé alakult át, így időszakos „hiány” keletkezett a PhD-hallgatói jelentkezésekben, ezért Borsos Ákos is állami ösztöndíjjal dolgozott tovább a projekthez kapcsolódóan. Ezzel azonban jelentős összeg maradt meg. Így tudtunk még egyes kisebb problémák megoldását keresve rövidebb időre a tanszék két PhD-hallgatóját, Kulcsár Tibort és Egedy Attilát is időszakosan megbízni. Témavezetőik, Abonyi János és Chován Tibor a projekt kutatói.

A másik technikai problémát a mérnöki kar épületének, így laborjainknak az előre nem tervezett – de az egyetemi pénzügyi feltételek megváltozása nyomán – váratlanul mégis elkezdett teljes felújítása miatti kiköltözés okozta. Ezzel a projekt elején előkészített kristályosítási, és az időközben megtervezett mikrokeveredési kísérleteinket nem tudtuk megvalósítani. Az épület felújítása még most is tart: az ígéretek szerint a nyáron, esetleg kora ősszel költözhetünk vissza a helyünkre. Visszaköltözve azonban szeretnénk a tervezett – valamint a modellezési munkánk során időközben felvetett – fizikai kísérleteket megvalósítani, ami fontos lenne egyes kidolgozott modellezési eredmények ellenőrzéséhez is, de újabb gondolatokat generálhat a modellezési munkák folytatásához is.

A továbbiakban kísérleteink értékelését a kristálypopulációk szakaszos mintavételezésére és a minták mikroszkópos-képfeldolgozására épülő módszerrel szeretnénk folytatni. Egyúttal ki szeretnénk dolgozni az üvegkristályosítónkban zajló szemcseképző folyamatok vizuális megfigyelésének egy megfelelő módszerét is. Ezért is kérve és megkapva a Kollégium elnökének engedélyét, időközben beszereztünk néhány, előre nem tervezett, de a további kutatásainkban fontos laboratóriumi, képkészítési és értékelési eszközt:

Lacerta Infinity Typ 5 kutatási szintű fénymikroszkóp magas felbontású fotó-készítési lehetőséggel. Canon EOS 550D digitális fényképezőgép a megfelelő objektívekkel. LM DSLR macroscope lens 16x az üvegfalú készülékben zajló folyamatok fényképezéséhez.

Kiegészítő elemek, illesztés a PC-ről történő vezérléshez. UNB 100 szárítószekrény elektronikus vezérléssel. Led fotólámpák az üvegfalú készülék megvilágításához (CN-B150 LED és Ring Lite-pro kör LED). Mathematica szoftver Mathstática-val.

Jelentős részben előkészített közlemények

- [E1] Lakatos, B.G., Szeifert, F., Multi-scale modelling of disperse systems via population balance approach (Int. J. Heat Mass Transfer)
- [E2] Lakatos, B.G., Cumulant-neglect closure for population balance models (Chem. Eng. Sci.)
- [E3] Lakatos, B.G., Bárkányi, Á., Németh, S., Modelling and simulation of disperse systems using hybrid continuous time-Monte Carlo method (J. Comp. Physics)
- [E4] Lakatos, B.G., Population balance model for bubbling fluidized bed reactor (Powder Technology)
- [E5] Lakatos, B.G., Bárkányi, Á., Non-isothermal generalized coalescence/redispersion model for micromixing. Adiabatic CSTCR reactor (AIChE Journal)

Irodalom

- [I1] McGraw, R., 1997. Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments. *Aerosol science and technology*, 27, 2, 255-265.
- [I2] Grosch, R., Briesen, H., Maquardt, M., Wulkow, M., 2007. *AIChE Journal*, 53, 207-227.
- [I3] Gardiner, C.W., 1983. *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*. Springer-Verlag, Berlin.
- [I4] Rose, C., Smith, M.D., *Mathematical Statistics with Mathematica*. Wolfram Research, 2013.
- [I5] Variankoval, N., Cote, A.S., Doherty, M., 2008. *AIChE Journal* 54, 7, 1682-1688.
- [I6] Ma C.Y., Wang X.Z., 2012. *Chem. Eng. Sci.*, 70, 22-30.
- [I7] Roussos A.I., Alexopoulos, A.H., Kiparissides, C., 2006, *Chem. Eng. Sci.* 61, 124-134.
- [I8] Salikas V., Kotoulas, C., Meimaroglou, D., Kiparissides, C., 2008, *Can. J. Chem. Eng.*, 86, 924-936.
- [I9] Fox, R.O., 2003. *Computational Models for Turbulent Reacting Flows*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.