

Regina WARDZYŃSKA<sup>1</sup>, Lech SMOCZYŃSKI<sup>1</sup>, Radosław WOLICKI<sup>1</sup>  
i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST<sup>1</sup>

## SYMULACJA KOMPUTEROWA PROCESU KOAGULACJI

### COMPUTER SIMULATION OF COAGULATION PROCESS

**Abstrakt:** Przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych przy zastosowaniu komputerowego programu „ZB2” symulującego koagulację zawiesiny zawierającej kuliste cząstki zolu i kuliste cząstki koagulantu. Zaprezentowano charakterystykę opracowanego programu, a następnie opisano wyniki badań wpływu prędkości początkowej zolu oraz rozmiarów cząstki zolu i koagulantu na szybkość procesu koagulacji. Wykazano, iż program „ZB2” pozostaje w zgodności z klasycznymi teoriami ruchu cząstek i destabilizacji układów koloidalnych. Szybkość symulowanego procesu koagulacji, w zakresie opisanym w niniejszej pracy, spełniała równanie kinetyczne II rzędu, a także równanie Smoluchowskiego. Symulowany wzrost prędkości początkowej cząstek zolu zgodnie z oczekiwaniami powodował wzrost szybkości koagulacji. Okazało się także, że większy wpływ na szybkość koagulacji miało zwiększenie średnicy cząstki zolu aniżeli zwiększenie średnicy cząstki koagulantu.

**Słowa kluczowe:** symulacja, koagulacja, zol

W ciągle doskonalonych technologiach chemicznego i biologiczno-chemicznego oczyszczania ścieków do dziś powszechnie stosowaną metodą pozostaje koagulacja. Koagulacja poprzez swą złożoność ciągle budzi zainteresowanie i pozostaje obiektem badań, zarówno natury fundamentalnej np. nad mechanizmem i kinetyką koagulacji-flokulacji cząstek [1-3], jak i użytkowych [4]. Badania procesów agregacji, koagulacji, flokulacji i sedymentacji najczęściej prowadzi się w układach naturalnych, np. na ściekach [5], w układach modelowych, np. na zawieszinie krzemionki [6], a także w układach symulowanych komputerowo [1, 7-9]. Symulacja komputerowa, stwarzając praktycznie nieograniczone możliwości eksperymentalne, umożliwia np. ustalenie modelu kolizji cząstek, mechanizmu koagulacji skrytej, powolnej i szybkiej oraz pozwala określić warunki i parametry kinetyczne tych procesów [10-13]. Wyniki symulacji komputerowych służą rozwojowi bazy danych o charakterze fundamentalnym, a ze względu na pewne sugestie i konkluzje aplikacyjne [14] pozostają interesującą alternatywą badań stosowanych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki aplikacji programu komputerowego ZB2 symulującego koagulację zawiesin ściekowych. Badano kinetykę procesu koagulacji chemicznej, określono rzędowość oraz wpływ prędkości początkowej zolu, a także rozmiaru cząstki zolu i koagulantu na szybkość procesu koagulacji.

### Metodyka

Program komputerowy został napisany w języku Pascal. Program symuluje proces koagulacji-flokulacji-sedymentacji kulistych cząstek zolu za pomocą kulistych cząstek koagulantu [15]. Jest to model stochastyczno-dynamiczny, jego działanie korzysta ze zmiennych losowych, a stan systemu zmienia się dzięki upływowi czasu symulacyjnego. Jądem programu jest moduł rozwiązujący równanie ruchu określonej liczby punktów

<sup>1</sup> Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, tel./fax 89 523 48 01, email: hannawar@uwm.edu.pl

materii (cząstek) w zamkniętym naczyniu. Wartości początkowe położenia cząstek generowane są losowo zgodnie z rozkładem jednorodnym w obszarze zbiornika. Zarówno kierunek ruchu cząstek, jak i ich położenie początkowe losowane są instrukcją RANDOM. Kąt odbicia cząstki od ściany naczynia jest zawsze równy kątowi padania. Grono odbite od dna obniża swą prędkość o 30%. Przyjęto kolejno następujące dane wejściowe: A - liczba cząstek koagulantu:  $A = \text{const} = 100$ , B - liczba cząstek zolu:  $B = \text{const} = 1000$ , C - prędkość początkowa cząstki koagulantu:  $C = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ , D - prędkość początkowa cząstki zolu:  $D = 2C$ , czyli 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 oraz  $D = 5C$ , czyli 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, E - „próg koagulacji”, tzn. parametr wskazujący, od ilu cząstek zolu zaczyna się opadanie grona/kłaczkę zawierającego 1 cząstkę koagulantu;  $E = \text{const} = 10$ , F - „współczynnik opadania”:  $F = \text{const} = 0,2$ , G - symulowana średnica cząstki koagulantu:  $G = 1,2,3,4$ , H - symulowana średnica cząstki zolu:  $H = 1,2,3,4$ , I - symulowany stosunek masy cząstki koagulantu do masy cząstki zolu: I w badaniach zmienny zależny od wartości G i H.

### Omówienie i dyskusja wyników

W testach symulacyjnych badano wpływ prędkości początkowej oraz rozmiaru cząstki zolu i koagulantu na szybkość procesu koagulacji. Rzędowość symulowanego procesu koagulacji wyznaczano metodą graficzną poprzez konwersję (linearyzację) powszechnie znanych i stosowanych równań kinetycznych reakcji, odpowiednio I i II rzędu. Każdorazowo wartości odpowiednich współczynników determinacji  $R^2$  dla modelu II-rzędowego były wyższe aniżeli  $R^2$  dla modelu I-rzędowego. Badany proces koagulacji okazał się więc reakcją II rzędu. Przykładowo w tabeli 1 zestawiono wartości stałych szybkości reakcji I i II rzędu  $k_I$  i  $k_{II}$  oraz wartości odpowiednich współczynników determinacji  $R^2$  dla układu, w którym wartość prędkości początkowej każdej z cząstek zolu D jest dwukrotnie większa od wartości prędkości początkowej każdej z cząstek koagulantu C.

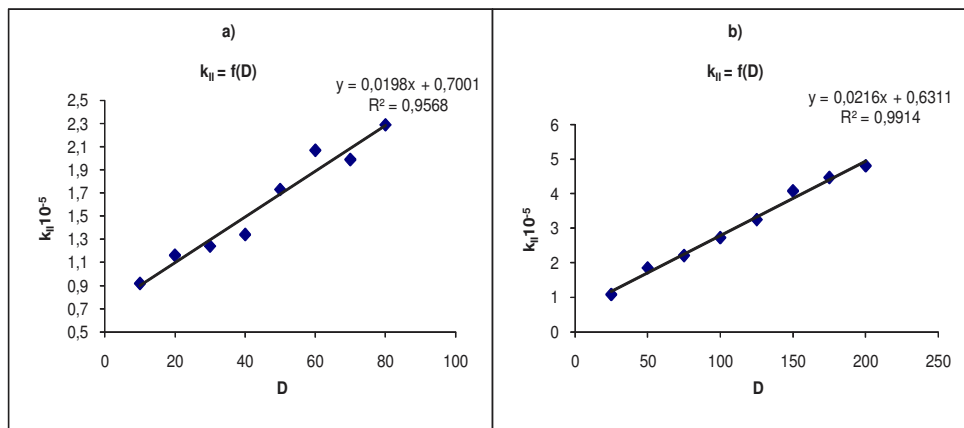
Tabela 1  
Stałe szybkości reakcji I i II rzędu oraz  $R^2$  dla par C i D wynoszących od 5 i 10 do 40 i 80

Table 1  
The values of first-order and second-order reaction rate constants and the values of determination coefficient  $R^2$  for C and D pairs from 5 and 10 to 40 and 80

C, D, E, G, H, I	$R^2$ dla I rzędu	$k_I \cdot 10^{-2}$	$R^2$ dla II rzędu	$k_{II} \cdot 10^{-5}$
5; 10; 10; 2; 2; 1	0,899	1,58	0,971	0,916
10; 20; 10; 2; 2; 1	0,941	1,98	0,991	1,16
15; 30; 10; 2; 2; 1	0,921	2,13	0,980	1,24
20; 40; 10; 2; 2; 1	0,946	2,29	0,988	1,34
25; 50; 10; 2; 2; 1	0,970	2,94	0,981	1,73
30; 60; 10; 2; 2; 1	0,978	3,51	0,984	2,07
35; 70; 10; 2; 2; 1	0,957	3,39	0,988	1,99
40; 80; 10; 2; 2; 1	0,968	3,89	0,981	2,29

Zgodnie z oczekiwaniem, ze wzrostem prędkości początkowej cząstek zwiększała się szybkość badanego procesu koagulacji, zarówno wyrażona wartością stałej szybkości reakcji I rzędu ( $k_I$ ), jak i wartością stałej szybkości reakcji II rzędu ( $k_{II}$ ).

Zastosowanie II-rzędowego modelu w badanej symulacji procesu koagulacji zapewniło średnią wartość  $R^2 = 0,983$ , a więc większą aniżeli średnia wartość  $R^2 = 0,948$  dla modelu I-rzędowego.



Rys. 1. Zależność szybkości koagulacji od prędkości początkowej cząstek zolu (D) przy dwukrotnie mniejszej prędkości cząstek koagulantu C: zawsze  $D = 2C$  (rys. 1a) oraz pięciokrotnie niższej prędkości cząstek koagulantu C: zawsze  $D = 5C$  (rys. 1b)

Fig. 1. The correlation between the coagulation rate and the initial velocity of sol particles (D) at a two-fold lower velocity of coagulant particles C,  $D = 2C$  (Fig. 1a), at a five-fold lower velocity of coagulant particles C,  $D = 5C$  (Fig. 1b)

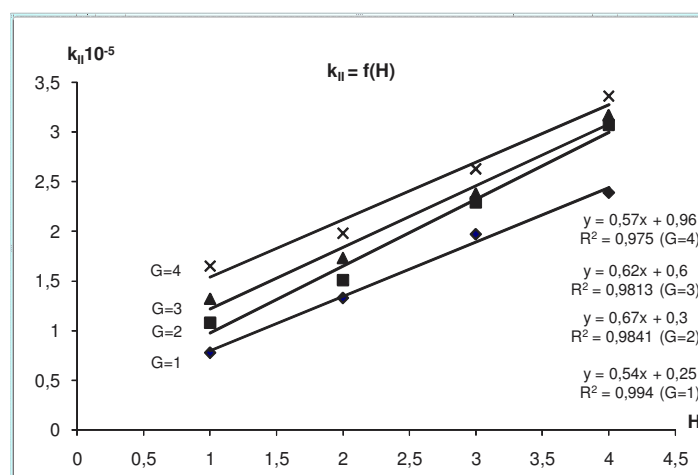
Na rysunkach 1a i 1b przedstawiono zależność szybkości koagulacji ( $k_{II}$ ) od szybkości początkowej cząstek zolu D zawsze z proporcjonalną wartością prędkości początkowej każdej z cząstek koagulantu C,  $D = 2C$  (rys. 1a) i  $D = 5C$  (rys. 1b).

Symulowane różnicowanie prędkości początkowej cząstki zolu, przy tej samej średnicy cząstki ( $G = H = 2$ ) i tej samej gęstości cząstek zolu i koagulantu ( $I = 1$ ), oznacza, iż symulowana koagulacja zachodziła bądź po wstępnym ogrzaniu zolu z rysunku 1a do temperatury zolu na rysunku 1b, bądź po wstępnym intensywnym zamieszaniu zolu z rysunku 1a do uzyskania takiej szybkości, jaką mają cząstki zolu z rysunku 1b. Odpowiednio więc po podgrzaniu lub po zamieszaniu np. ścieków do układu wprowadzono cząstki koagulantu i wykonano pomiary zilustrowane rysunkiem 1b.

Wstępne podgrzanie (bądź zamieszanie układu) jedynie nieznacznie wpłynęło na szybkość koagulacji, aczkolwiek w całym zakresie pomiarów założony symulowany wzrost prędkości początkowej cząstek zolu powodował wzrost szybkości koagulacji. Maksymalna szybkość koagulacji dla  $D = 5C$  przy  $C = 40$  wyniosła  $k_{II} = 4,81 \cdot 10^{-5}$ , natomiast dla  $D = 2C$  przy tej samej prędkości początkowej cząstek koagulantu  $k_{II} = 2,29 \cdot 10^{-5}$ . Oznacza to, iż  $D = 200/D = 80$ , czyli 2,5-krotny wzrost prędkości początkowej cząstek zolu zapewnił jedynie  $4,81/2,29 = 2,1$ -krotny wzrost szybkości procesu koagulacji.

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ średnicy cząstek zolu (H od 1 do 4) na szybkość koagulacji ( $k_{II}$ ) przy czterech wartościach G, tj.  $G = 1, 2, 3$  i  $4$ . Z przebiegu symulowanej reakcji (koagulacji) widać, że w badanym zakresie wzrost H o jednostkę zwiększa szybkość reakcji ( $k_{II}$ ) o ok.  $0,6 \cdot 10^{-5}$ . Z pewnym przybliżeniem można stwierdzić, że proste

równoległe na rysunku 2 pozostają od siebie oddalone o stały dystans wynoszący ok.  $0,3 \cdot 10^{-5}$  ( $k_{II}$ ). Można więc postawić tezę, że wzrost wartości G o jednostkę skutkował jedynie 20% wzrostem szybkości reakcji. W badanych kombinacjach wartości G i H poważniejszy wpływ na zwiększenie szybkości koagulacji przy  $D = 2C$  miało więc zwiększanie średnicy cząstki zolu aniżeli zwiększanie średnicy cząstki koagulantu. Fakt ten okazuje się być logiczną konsekwencją narzuconej proporcji liczby cząstek koagulantu i liczby cząstek zolu wynoszącej  $A/B = 100/1000 = 0,1$ . Zwiększenie średnicy cząstek (zolu) pozostających w 10-krotnym nadmiarze w symulowanym układzie koagulacyjnym musi bardziej wpływać na wartość prawdopodobieństwa zderzenia aktywnego z cząstką koagulantu aniżeli zwiększenie średnicy cząstki koagulantu pozostającego w 10-krotnej mniejszości w układzie.



Rys. 2. Zależności szybkości koagulacji od średnicy cząstek przy  $D = 2C$

Fig. 2. The correlation between the coagulation rate and particle diameter at  $D = 2C$

### Wnioski

1. Symulacja komputerowa ZB2 poprawnie symuluje proces koagulacji chemicznej hydrozoli.
2. Symulowany proces koagulacji chemicznej przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym reakcji II rzędu.
3. Nadmierne podgrzewanie lub mieszanie zolu (ścieków) przed koagulacją okazuje się nie w pełni uzasadnione uzyskaną końcową szybkością i wydajnością procesu.
4. Większy wpływ na szybkość koagulacji ma rozmiar cząstki zolu aniżeli rozmiar cząstki koagulantu.

### Literatura

- [1] Yang G. i Biswas P.: *Computer simulation of the aggregation and sintering restructuring of fractal-like clusters containing limited numbers of primary particles*. J. Colloid Interface Sci., 1999, **211**, 142-150.
- [2] Lee D.G., Bonner J.S., Garton L.S., Ernest A.N.S. i Autenrieth R.L.: *Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: comparison with observed data*. Water Res., 2002, **36**, 1056-1066.

- [3] Dzubiella J. i McCammon J.A.: *Substrate concentration dependence of the diffusion-controlled steady-state rate constant*. J. Chem. Phys., 2005, **122**, 1-7.
- [4] Edzwald J.K.: *Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants*. Water Sci. Technol., 1993, **27**(11), 21-35.
- [5] Smoczyński L. i Wardzyńska R.: *Study on macroscopic aggregation of silica suspensions and sewage*. J. Colloid Interface Sci., 1996, **183**, 309-314.
- [6] Smoczyński L.: *Aggregation of the silica suspension by Al-coagulants*. Polish J. Chem., 2000, **74**, 1617-1624.
- [7] Ratnaweera H., Lei L. i Lindholm O.: *Simulation program for wastewater coagulation*. Water Sci. Technol., 2002, **46**, 27-33.
- [8] Evilevitch A., Rescic J. i Jonsson B.: *Computer simulation of molecular exchange in colloidal system*. J. Phys. Chem., 2002, **106**, 11746-11757.
- [9] Smoczyński L., Mroz P., Wardzyńska R., Zaleska-Chrost B. i Dłuzynska K.: *Computer simulation of flocculation of suspended solid*. Chem. Eng. J., 2009, **152**, 146-150.
- [10] Elimelech M., Gregory J., Jia X. i Williams R.A.: *Particle Deposition and Aggregation, Modelling and Simulations*. Elsevier, London 1995.
- [11] Siddique J., Khan C., Sorensen M. i Chakrabarti A.: *Kinetics and morphology of cluster growth in a model of short-range attractive colloids*. J. Chem. Phys., 2009, **131**, 1-9.
- [12] Kovalchuk N., Starov V., Langston P. i Hilal N.: *Reversible coagulation of colloidal suspension in shallow potential wells: Direct numerical simulation*. Colloid J., 2009, **71**, 503-513.
- [13] Ehrl L., Soos M., Morbidelli M. i Babler M.: *Dependence of initial cluster aggregation kinetics on shear rate for particles of different sizes under turbulence*. AIChE J., 2009, **55**, 3076-3087.
- [14] Wardzyńska R., Bukowski Z., Zaleska-Chrost B. i Smoczyński L.: *Computer simulation of wastewater flocculation*. Environ. Prot. Eng., 2007, **33**, 15-29.
- [15] Smoczyński L., Bukowski Z., Wardzyńska R., Zaleska-Chrost B. i Dłuzynska K.: *Simulation of coagulation, flocculation and sedimentation*. Water Environ. Res., 2009, **81**, 348-356.

## COMPUTER SIMULATION OF COAGULATION PROCESS

Chair of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture  
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

**Abstract:** This paper presents some results of the study carried out with using "ZB2" ie a computer program for coagulation simulating of system containing the spherical particles of suspension and spherical particles of coagulant. The description of the program is followed by an analysis of the effect of the initial velocity of sol particles and also the effect of colloidal particle size and coagulant particle size on the rate of the coagulation examined. It was demonstrated that the tested program is consistent with some classical theories of particle motion and destabilization of the colloidal systems. The rate of the simulated coagulation process, within the range described in this study, satisfies both kinetic equations of second-order reactions and the Smoluchowski equation. An increase the initial velocity simulated of the coagulant particle is, according to expectation, followed by the increase the simulated rate of coagulation. It also found that a greater impact on the coagulation rate has the diameter increasing of the sol particles than the diameter increasing in coagulant particles.

**Keywords:** simulation, coagulation, sol