

MICHAŁ DYLAŃ
JERZY KAMIENSKI
JERZY ROSIŃSKI

Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

Modelowanie kinetyki wzajemnego oddziaływania cząstek w procesie flokulacji

Wprowadzenie

Występujące w przepływach wielofazowych wzajemne oddziaływanie pomiędzy fazą ciągłą i zdyspergowaną, bądź też tylko w obrębie fazy dyspergowanej – modelowane były z wykorzystaniem modeli *Eulera-Eulera* lub *Eulera-Largange'a*, pod warunkiem, iż rozproszone cząstki nie zmieniają swych własności. Jeżeli jednak analizuje się układ, w którym występują zjawiska aglomeracji, pęknięcia oraz erozji cząstek, których efektem jest zmiana rozkładu wielkości – zastosowanie klasycznych metod modelowania staje się niemożliwe.

Rozwiązanie problemu umożliwia wykorzystanie równań *Liouville'a*, zwane powszechnie metodą bilansów populacji [1]. Metoda ta pozwala na sformułowanie zamkniętego układu równań, opisującego przepływ wielofazowy z uwzględnieniem zmian pola przepływu oraz rozkładów własności fazy dyspergowanej w postaci funkcji czasu i położenia.

Sformułowanie problemu

Budowa równań bilansu populacji wymaga zdefiniowania członów źródłowych oraz odpływowych, które opisują procesy aglomeracji, pęknięcia i erozji cząstek, zwanych flokułami. Podstawową trudnością przy sformułowaniu tych członów jest zmiana liczby flokuł o pewnej określonej masie m_f w wyniku występujących wzajemnych oddziaływań.

Analiza mechanizmów wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząstkami pierwotnymi a flokułami – uwzględniająca w pierwszym rzędzie aglomerację, pęknięcie i erozję – pozwala ograniczyć rozważania do kinetyki uwzględniającej: częstotliwość zderzeń, efektywność aglomeracji, częstotliwość pęknięcia, częstotliwość erozji. Dodatkowo postanowiono uwzględnić ilościowy opis zmian w rozkładzie cząstek siostrzanych, ich liczebności oraz rodzaju.

Wprowadzenie kwantyfikatorów opisujących oddziaływanie wybranych mechanizmów do członów źródłowych pozwoli na zapisanie równań bilansów populacji zarówno cząstek pierwotnych, jak też flokuł.

Kinetyka wzajemnych oddziaływań cząstek pierwotnych i flokuł ze szczególnym uwzględnieniem wybranych mechanizmów aglomeracji, pęknięcia i erozji

Istota zagadnienia polega na uwzględnieniu jednoczesnych interakcji pomiędzy cząsteczkami podlegającymi, zgodnie z modelem fizycznym flokulacji, procesom aglomeracji, pęknięcia i rozpadu oraz erozji. W efekcie oczekiwane jest powiązanie w równaniach modelowych zmian liczby cząstek o określonych własnościach w funkcji zmiennych procesowych; z wcześniejszym uwzględnieniem współrzędnych definiujących ich fizyczną przestrzeń, tzn. położenie i czas.

Oznacza to uzyskanie możliwości wyznaczenia rozkładu wielkości flokuł lub inaczej – uzyskać zakładane efekty flokulacji oraz ustalić warunki jej prowadzenia.

Częstotliwość zderzeń. Dodanie flokulanta do analizowanego układu cząstek zawieszonych w cieczy – nie oznacza jeszcze powstania warunków umożliwiających ich kolizje. Uwzględniając orto i perykinetyczny ich charakter – można wykorzystać do modelowania tych drugich równanie *Smoluchowskiego* [2]. Zakładając stan stacjonarny dyfuzji, dla dwóch kulistych cząstek o promieniach r_1 i r_2 , można napisać zależność na częstotliwość zderzeń:

$$g_{kol,2}^{per} = 4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2) \quad (1)$$

Wartość współczynnika dyfuzji D_i można wyznaczyć z równania *Stokesa-Einsteina* [2]:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}; \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

k_B – stała *Boltzmanna*, T – temperatura, η – dynamiczny współczynnik lepkości płynu.

Dla kolizji ortokinetycznych podczas niezależnego ruchu cząstek w przepływie laminarnym charakteryzowanym średnim gradientem prędkości $G = const$, można napisać:

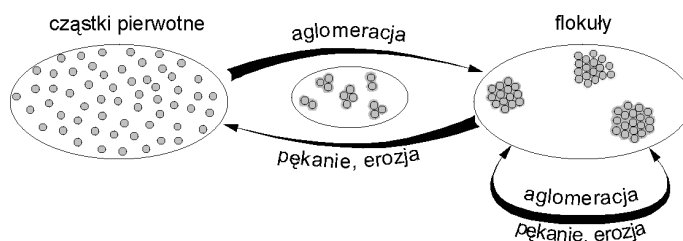
$$g_{kol}^{lam} = \frac{4}{3}(r_1 + r_2)^3 G \quad (3)$$

Opis ortokinetycznego zderzenia cząstek w warunkach przepływu turbulentnego musi uwzględniać występowanie względnych prędkości cząstek; związanych z ich rozmiarami odnoszonymi do wielkości wirów; zatem mikroskali *Kolmogorowa* λ :

$$\lambda = \left(\frac{\eta^3}{\rho^3 \varepsilon} \right)^{1/4} \quad (4)$$

Dla zakresu turbulentnego dyssypacji energii ($r_i < \lambda$) dominuje mechanizm zderzeń cząstek wywołany przez ich względne przemieszczenia:

$$g_{kol}^{turb} = k_1 G (r_1 + r_2)^3; \quad k_1 = 0,4 - 13,3 \quad (5)$$



Rys. 1. Uproszczony model fizyczny procesu flokulacji

Średni gradient prędkości G dla przepływu turbulentnego opisuje zależność [3]:

$$G = \sqrt{\frac{\rho \varepsilon}{\eta}} \quad (6)$$

Jeżeli natomiast zderzenie wywołują siły bezwładności ($r_1 > \lambda$) równanie (5) ma postać:

$$g_{kol}^{turb} = k_1 \varepsilon^{1/3} (r_1 + r_2)^{7/3}; \quad r_i > \lambda \quad (7)$$

Równanie wyprowadzono dla monodispersyjnego układu koagulujących cząstek w przepływie turbulentnym; wartości $k_1 = 2,1-4,3$ [4].

Ostatecznie zdecydowano zapisać:

$$g_{kol1,2}^{turb} = \begin{cases} k_1 G (r_1 + r_2)^3; & \text{dla } (r_1 + r_2) < r_u \\ \alpha^* [(r_1 + r_2) - r_u]^3 + b^* [(r_1 + r_2) - r_u]^{7/3} + c^* [(r_1 + r_2) - r_u] + d^*; & \text{dla } r_u < (r_1 + r_2) < r_o \\ k_2 \varepsilon^{1/3} (r_1 + r_2)^{7/3}; & \text{dla } (r_1 + r_2) \geq r_o \end{cases} \quad (8)$$

Przyjęte wartości graniczne r wynoszą $r_u = 0,5\lambda$ i $r_o = 2\lambda$; natomiast wartości parametrów α^* , b^* , c^* , d^* zdefiniowano w sposób gwarantujący ominięcie trudności związanej z wystąpieniem dla $r_i = \lambda$ braku możliwości różniczkowania i interpretacji przebiegu funkcji rozkładu wielkości flokuł.

Efektywność aglomeracji. Dla potrzeb prowadzonych rozważań, założono prowadzenie procesu flokulacji w warunkach występowania całkowitej zawiesiny, co oznacza:

$$\alpha = 1 \quad (9)$$

Częstotliwość pękania. Możliwość obliczenia częstotliwości pękania flokuł $q_{p,f}$ stwarza czysto empiryczna zależność (k_3^* , k_4^* – współczynniki wyznaczone empirycznie) [4]:

$$q_{p,f} = k_3^* m_f^{k_4^*} \quad (10)$$

Zapis równania (10) pozwala uwzględnić obserwacje, że duże flokuły o znacznej masie są mniej stabilne, co tłumaczy ich skłonność do częstszego zniszczenia. Ponieważ jednak kinetyka pękania związana jest nie tylko z wielkością flokuł, lecz zależy od lokalnej wartości dysypacji energii ε w polu przepływu – przyjęto następującą zależność empiryczną [5]:

$$q_{p,f} = k_3 m_f^{k_4} \varepsilon^{k_5 \varepsilon + k_6} \quad (11)$$

Częstotliwość erozji. Zakładając, że erozja flokuł występuje głównie w tych częściach objętości reaktora, gdzie występują duże siły ścinające – można napisać zależność:

$$q_{er,f} = k_7 G \quad (12)$$

gdzie G oznacza średni gradient prędkości, określany według równania (6).

Rozkład cząstek wtórnych. Prawo rozkładu wielkości cząstek wtórnych $\beta(m, M_f)$ pozwala odpowiedzieć na pytanie z jakim prawdopodobieństwem powstanie cząstka wtórna o masie m przy zniszczeniu pojedynczej flokuły o masie M_f . Możliwe do opisu tej zależności są rozkłady łukowe; v – oraz u – foremne.

Zakładając, że powstałe cząsteczki mają porównywalną w przybliżeniu wielkość [5], można opisać poszukiwaną zależność przez rozkład łukowy, odwzorowany zależnością:

$$\beta_p(m, M_f) = G \left(\frac{m}{M_f} - \frac{m^2}{M_f^3} \right) \quad (13)$$

Dla opisu erozyjnego wpływu – należy zgodnie z literaturą posłużyć się rozkładem uwzględniającym ścieranie (np. przy modelowaniu procesów krystalizacji) [6].

$$\beta_{er}(m, M_f) = \left[\frac{1}{\frac{m}{M_f} + B} + \frac{1}{1 - \frac{m}{M_f} + B} - \frac{2}{B + 0,5} \right] \frac{J}{M_f} \quad (14)$$

gdzie:

$$J = 2 \left[\ln \left(\frac{1+B}{B} \right) - \frac{1}{B+0,5} \right]^{-1} \text{ oraz stała } B \ll 1; \text{ np. } B = 10^{-5} \quad (15)$$

Liczba cząstek wtórnych. Zakładając, że każdy rozpad pojedynczej flokuły w wyniku pęknięcia lub erozji ma charakter binarny, należy przyjąć, że zawsze rozpada się na dwie części [6] zatem: $z_p = z_{er} = 2$. Założenie to oznacza, że rozkład ilości cząstek wtórnych można opisać funkcją symetryczną względem $1/2(m_{p,min} + M_f)$.

Rodzaj cząstek wtórnych. Celem dokładnego scharakteryzowania cząstek powstałych w wyniku pęknięcia lub erozji, należy obok masy określić ich rodzaj. Dlatego zostają wprowadzone nowe wielkości:

$$w_{p,f} = w_{er,f} = w_f \text{ oraz } w_{p,p} = w_{er,p} = w_p$$

które definiują prawdopodobieństwo, z którym można rozróżnić cząstkę wtórną powstałą w wyniku pęknięcia lub erozji – lub też flokułę albo cząstkę pierwotną.

Przyjęto, dla określonego czasu t , liczbę cząstek pierwotnych o masie m_p odnosić do liczby cząstek pierwotnych o tej samej masie dla czasu $t = 0$ (początek procesu flokulacji). W przypadku, jeżeli liczba cząstek o określonej wielkości m_p , będzie równa ich liczbie początkowej – to nie może powstać żadna cząstka tej wielkości więcej. Zatem:

$$w_p(m_p, t) = \left[1 - \frac{N_p(m_p, t)}{N_p(m_p, t=0)} \right] \quad (16)$$

Tak więc, prawdopodobieństwo, że cząstka wtórna jest flokułą, można zapisać w postaci:

$$w_f(m_f, t) = \begin{cases} 1 - w_p(m_p = m_f, t) & \text{dla } m_f \leq m_{p,max} \\ 1 & \text{dla } m_f \geq m_{p,max} \end{cases} \quad (17)$$

Podsumowanie

Wprowadzenie do równań bilansów populacji, zapisanych oddzielnie dla cząstek pierwotnych oraz flokuł – wielkości charakteryzujących człony źródłowe oraz odpływowe, umożliwia uzyskanie zamkniętego układu cząstkowych równań całkowo-różniczkowych. Równania te zostaną następnie przy zastosowaniu redukcji metodą momentów [1], sprowadzone do postaci równań różniczkowych momentów rozkładu własności cząstek, co po rekonstrukcji umożliwi uzyskanie poszukiwanych rozkładów wielkości.

LITERATURA

1. H.M. Hulburt, S. Katz: Chem. Eng. Sci. **19**, 555, (1964).
2. M. Smoluchowski: Zeitschrift für Physikalische Chemie **82**, 129, (1917).
3. A.M. Obuchow, A.M. Jagiom: Statistische Theorie der Turbulenz. 1.Auflage, Berlin, Akademie-Verlag, 1959.
4. T.H. Camp, P.C. Stein: J. Boston Society of Civil Engineering, **30**, 4, 219, (1943).
5. P.J. Hill, K.H. Ng: AIChE Journal **41**, 5, 1204, (1995).
6. J.D. Pandys, L.A. Spielman: J. Coll. Int. Scien., **90**, 2, 517, (1982).