

Anna ADACH, Paweł HYLĄ

e-mail: aadach@ichip.pw.edu.pl

Zakład Kinetyki i Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Modelowanie migracji substancji ze źródeł punktowych w złożu ziarnistym

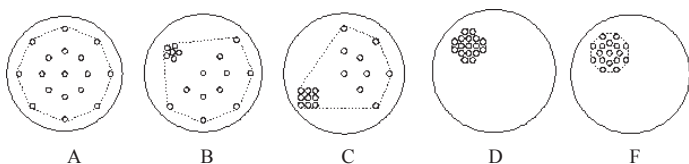
### Wstęp

Źródła punktowe to, w ujęciu ogólnym, źródła masy o niewielkich rozmiarach w odniesieniu do całej objętości/masy układu. Problem migracji substancji z punktowych źródeł masy spotykany jest w różnych procesach naturalnych i przemysłowych, problemach z zakresu ochrony środowiska [1] oraz w zagadnieniach z zakresu migracji leków w tkankach [2, 3]. W ochronie środowiska spotykamy się z migracją składnika w glebie ze źródeł punktowych, np. na skutek awarii instalacji przemysłowych, czy wycieku odcieków ze składowisk odpadów stałych. Pojęcie punktowych źródeł masy, w ujęciu biomedycznym, odnosi się do podawanych do organizmu środków farmakologicznych np. w formie tabletek czy też wprowadzania leku poprzez iniekcję. Wymienione problemy, pomimo całkowicie odmiennych warunków, z punktu widzenia inżynierii chemicznej są analogiczne, ze względu na podobne mechanizmy wymiany masy, oczywiście z zachowaniem odpowiedniej dla danego medium specyfiki, warunków brzegowych, parametrów itp. Stosując metodykę postępowania właściwą inżynierii chemicznej, proces migracji opisywany jest ilościowo za pomocą analogicznych równań modelowych.

Celem pracy było skonstruowanie procedury numerycznej opisującej migrację składnika ze źródeł punktowych w złożu ziarnistym, opartej na zaproponowanym wcześniej modelu matematycznym transportu składnika w ciałach porowatych [1, 4] oraz jej weryfikacja doświadczalna.

### Badania eksperymentalne

Skonstruowano stanowisko eksperymentalne, umożliwiające badanie szybkości rozpuszczania źródeł punktowych w złożu [5]. Jako symulacyjne źródła punktowe służyły kulki ołowiane o średnicy zbliżonej do średnicy ziaren złoża, rozpuszczane w roztworze kwasu octowego o dobranym wcześniej stężeniu ( $c_K = 1,5 \text{ mol/dm}^3$ ). Eksperymenty przeprowadzono dla złożów o różnych porowatościach oraz dla kilku wartości przepływu objętościowego cieczy. Jako jeden z kluczowych efektów rozpatrzono wpływ różnych konfiguracji wzajemnego położenia źródeł (różny stopień ich rozproszenia) na szybkość migracji składnika w układzie. W tym celu zastosowano kilka konfiguracji ułożenia ołowianych kulek w przekroju kolumny, różniących się gęstością skupienia źródeł masy (Rys. 1). Do zasadniczych zalet wykorzystywanego układu badawczego należą niewielkie rozmiary ołowianych kulek, zbliżone do wymiaru ziaren złoża (punktowy charakter źródeł masy) oraz ich trwałość. Niedogodnością układu badawczego były niewielkie ubytki masy uzyskiwane po długim czasie procesu, co mogło wpływać na dokładność badań eksperymentalnych jak również na precyzję weryfikacji modelu. Utrudniało to tym samym wyciągnięcie arbitralnych wniosków dotyczących postaci funkcji uzależniającej ubytek masy od rozkładu geometrycznego źródeł.



Rys. 1. Konfiguracja geometryczna ułożenia źródeł masy (od prawej):  
 Rozkład symetryczny A ( $RO = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$ ,  $SK = 417 \text{ mm}^2$ );  
 Rozkład częściowo skupiony B ( $RO = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$ ,  $SK = 492 \text{ mm}^2$ );  
 Rozkład częściowo skupiony C ( $RO = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$ ,  $SK = 571 \text{ mm}^2$ );  
 Rozkład skupiony D ( $RO = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ ,  $SK = 4002 \text{ mm}^2$ );  
 Rozkład częściowo skupiony F ( $RO = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ ;  $SK = 2472 \text{ mm}^2$ )

### Konfiguracja źródeł masy

W celu jednoznacznego scharakteryzowania wzajemnego położenia źródeł masy w układzie (rozumianego jako zagęszczenie ich położenia) zdefiniowano parametry nazwane *skupieniem* ( $SK$ ) i *rozproszeniem* ( $RO$ ), które pozwalają na ocenę ilościową gęstości rozkładu źródeł punktowych [5]. W dostępnej literaturze brak wskaźników, które charakteryzowałyby tego typu rozproszenie.

Współczynnik  $SK$  odpowiada średniemu stopniowi skupienia (klasteryzacji) źródeł masy w rozpatrywanym obszarze układu a więc jest to stosunek całkowitego pola rozpatrywanego obszaru do pola ograniczonego przez źródła (Rys. 1). Dodatkowo, uwzględniono określone rozmiary źródeł masy w przypadku ogólnym; w przypadku granicznym są to źródła punktowe. Przy takiej definicji większa wartość współczynnika  $SK$  wskazuje na bardziej zagęszczony rozkład źródeł.

Parametr *skupienia*  $SK$  (klasteryzacji) zdefiniowano następująco:

$$SK = \frac{P_{kolo} P_{kulek}}{P_{ogr}} = \frac{17 P_{kolo} P_{kuli}}{P_{ogr}} \quad (1)$$

Jego odwrotność, czyli *rozproszenie* ( $RO$ ), będzie wskazywało na stopień rozrzużenia źródeł w układzie:

$$RO = \frac{1}{SK} \quad (2)$$

Maksymalna wartość skupienia źródeł, a więc najmniejsze rozproszenie to przypadek, gdy kulki są bezpośrednio obok siebie tak, że *pole ograniczające* ( $P_{ogr}$ ) ich obszar  $\approx$  powierzchni kulek ( $P_{ogr} \approx P_{kulek}$ ), zaś obszar całego układu jest niewspółmiernie duży w stosunku do wielkości źródeł i wówczas:

$$\lim_{P_{ogr} \rightarrow P_{kulek}} SK = \lim_{P_{ogr} \rightarrow P_{kulek}} \frac{P_{kolo} P_{kulek}}{P_{ogr}} = P_{kolo} \rightarrow \infty \quad (3)$$

Minimalna wartość skupienia (maksymalne rozproszenie) odpowiada przypadkowi, gdy kulki są bardzo daleko od siebie i pole ograniczające zajmuje praktycznie cały obszar układu ( $P_{ogr} \approx P_{kolo}$ ). Zakładając, iż źródła mają powierzchnię znikomą w stosunku do powierzchni układu otrzymujemy:

$$\lim_{P_{ogr} \rightarrow P_{kolo}} SK = \lim_{P_{ogr} \rightarrow P_{kolo}} \frac{P_{kolo} P_{kulek}}{P_{ogr}} = \lim_{P_{ogr} \rightarrow P_{kolo}} P_{kulek} \rightarrow 0 \quad (4)$$

Poniżej przedstawiono poszczególne konfiguracje użyte w badaniach, wraz z kształtem figur ograniczających ( $P_{ogr}$ ) a także wyznaczonymi parametrami  $SK$  i  $RO$ .

### Modelowanie migracji składnika z punktowych źródeł masy w złożu ziarnistym

Ze względu na znaczną złożoność procesów migracji składnika w złożu ziarnistym konieczne jest przyjęcie pewnych założeń upraszczających: warstwa ziarnista jest opisywana przez model ośrodka porowatego, związki chemiczne są słabo rozpuszczalne w wodzie i nie wpływają na hydrodynamikę przepływu przez złożo, zanieczyszczenia są odwracalnie adsorbowane na ziarnach tworzących warstwę.

W odniesieniu do propagacji związków ze źródeł punktowych ogólne sformułowania bilansów składnika w cieczy i na ciele stałym przybierają postać równań bilansowych [4, 6].

Bilans składnika w cieczy:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{U} c = D \nabla^2 c - \frac{(1-\varepsilon)a}{\varepsilon} J_{sor} - k_{liq} c + J_{poz} \quad (5)$$

Bilans substancji na ziarnach złoża:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = J_{sor} a = \frac{6}{d_p} k_c \left( c - \frac{c_s}{K_{ads}} \right) \quad (6)$$

Szybkość wydzielania składnika ze źródła punkowego opisuje równanie:

$$J_{poz} = \sum_{s=1}^s \frac{\partial q_s}{\partial t} = \sum_{s=1}^s k_{poz} [c(t, x, y, z) \delta(x - x_s) \delta(y - y_s) \delta(z - z_s) - q_s(t)] \quad (7)$$

Powyższe równania mają charakter ogólny, uwzględniając adsorpcję składnika na ziarnach złoża ( $J_{sor}$ ) oraz reakcję zaniku składnika w cieczy wypełniającej pory ( $-k_{liq}c$ ). W przypadku prowadzonych doświadczeń i symulacji numerycznych, dla uwypuklenia problemu wpływu rozkładu geometrycznego źródeł na migrację składnika w złożu, wykluczono te efekty.

## Symulacje numeryczne i weryfikacja

Dla zadanych geometrii stworzono siatkę obliczeniową w programie *Gambit* (odpowiadającą badaniom eksperymentalnym) oraz opracowano procedurę obliczeniową w programie *Fluent v.6.3.26* [5, 7], będącą numeryczną implementacją matematycznego modelu migracji substancji ze źródeł punkowych w złożu ziarnistym. Parametr procesowy stanowił efektywny współczynnik transportu masy, oznaczany symbolem  $k_{num}$ . Wartość współczynnika wyznaczano dla danego typu konfiguracji dla pomiaru standardowego obliczając współczynnik proporcjonalności (tak aby uzyskana numerycznie wartość ubytku masy była równa wartości doświadczalnej). Korzystając z tych danych przeprowadzono kolejne symulacje dla danej konfiguracji. Dodatkowo, obliczono współczynniki wnikań masy na podstawie korelacji.

Weryfikacja doświadczalna modelu polegała na porównaniu uzyskanych wartości doświadczalnych ubytków masy z wartościami obliczonymi numerycznie. W tab. 1 [5] zamieszczono względne ubytki masy: uzyskane z doświadczenia, a także te, uzyskane dla wartości korelacyjnego i numerycznego współczynnika wnikań masy.

Tab. 1. Wyniki procentowych ubytków masy otrzymanych w wyniku doświadczeń i obliczeń symulacyjnych w programie *Fluent*,  $t = 48$  h

Konf	$\varepsilon$ [-]	$Q$ [ml/h]	$V_0 \cdot 10^5$ [m/s]	$V_z \cdot 10^5$ [m/s]	$Re$ [-]	% $m_{kor}$ [%]	% $m_{dośw}$ [%]	% $m_{num}$ [%]
A	0,343	397	1,40	4,09	0,055	1,64	0,920	0,919
A	0,343	480	1,70	4,95	0,067	1,71	1,064	1,064
A	0,343	830	2,94	8,56	0,116	1,99	1,302	1,305
A	0,263	480	1,70	6,46	0,033	2,81	1,151	1,153
C	0,343	480	1,70	4,95	0,067	1,72	0,946	0,946
F	0,343	480	1,70	4,95	0,067	1,75	0,956	0,956

Ubytek masy źródeł w badanych układach wzrasta wraz ze wzrostem prędkości przepływu płynu, a także ze zmniejszeniem się porowatości danego złoża (czyli ze wzrostem prędkości rzeczywistej przy stałej wartości przepływu objętościowego) dla danej konfiguracji geometrycznej. Rezultaty pokazują małe zmniejszenie szybkości rozpuszczania substancji ze źródeł masy ze wzrostem skupienia ułożenia źródeł ( $SK$ ) (stała wartość przepływu i porowatości), gdy pola prędkości i stężeń mogą się nakładać (model *Happela*).

Wyniki wskazują na prawidłowość sformułowania matematycznego modelu, oraz poprawność procedury numerycznej.

Wzajemny, stały stosunek współczynnika wnikań masy wyznaczonego z korelacji oraz współczynnika numerycznego, pełniącego rolę parametru procesowego wskazują na poprawność jego wyznaczenia oraz jego procesowy charakter (współczynnik efektywny).

Ze względu na niewielkie ubytki masy nie podjęto się skorelowania procentowych ubytków masy składnika w zależności od parametru skupienia  $SK$ .

## Podsumowanie i wnioski

Zbadano eksperymentalnie szybkość rozpuszczania źródeł punkowych złożu ziarnistym. Jako symulacyjne źródła punktowe służyły kul-

ki ołowiane o średnicy zbliżonej do średnicy ziaren złoża, rozpuszczane roztworem kwasu octowego.

Jako jeden z kluczowych efektów rozpatrzono wpływ różnych konfiguracji wzajemnego położenia źródeł (różny stopień ich rozproszenia) na szybkość migracji składnika w układzie.

W wyniku doświadczeń wyznaczono względne ubytki masy kulek, po określonym czasie trwania procesu (2 doby).

Zgodnie z oczekiwaniami zwiększenie prędkości przepływu powoduje zwiększenie ubytku masy kulek. Zmniejszenie porowatości (a więc zwiększenie prędkości rzeczywistej roztworu kwasu octowego, przy stałej wartości przepływu objętościowego) również zwiększa szybkość rozpuszczania kulek.

W celu jednoznacznie scharakteryzowania wzajemnego położenia źródeł masy w układzie (a konkretnie zagęszczenia ich położenia) zdefiniowano charakterystyczne parametry nazwane skupieniem ( $SK$ ) i rozproszeniem ( $RO$ ), które pozwalają na ocenę ilościową gęstości rozkładu źródeł punkowych. Dla stosowanych geometrii ułożenia kulek w złożu wyznaczono wartości parametrów  $SK$  i  $RO$ .

Dla zadanych geometrii stworzono siatkę obliczeniową w programie *Gambit*. Opracowano procedurę obliczeniową w programie *Fluent*, będącą numeryczną implementacją matematycznego modelu migracji substancji ze źródeł punkowych w złożu ziarnistym.

Współczynnik transportu masy  $k_{num}$ , będący współczynnikiem efektywnym, pełni rolę parametru procesowego i jest charakterystyczny dla danego typu geometrii rozkładu źródeł.

Weryfikacja doświadczalna modelu polegała na porównaniu uzyskanych wartości doświadczalnych ubytków masy z wartościami obliczonymi numerycznie. Wyniki wskazują na prawidłowość sformułowania matematycznego modelu, oraz poprawność procedury numerycznej.

Wyniki wskazują na zmniejszenie szybkości uwalniania substancji ze źródeł masy im większa jest gęstość ułożenia tych źródeł (w przypadku gdy pola prędkości i stężeń mogą na siebie wpływać; model *Happela*).

Ze względu na niewielkie ubytki masy nie podjęto się skorelowania zależności procentowego ubytku masy od parametru skupienia  $SK$  a wykazano jedynie zgodność tendencji.

Otrzymane rezultaty, jak również opracowana procedura numeryczna posłużą do oceny wpływu gęstości ułożenia źródeł punkowych w złożu ziarnistym na szybkość migracji substancji. Informacje takie są istotne m.in. w problemach rzeczywistych rozprzestrzeniania się punkowych zanieczyszczeń w glebie lub szybkości rozpuszczania i transportu leku.

## Oznaczenia

$a$  – pow. właściwa [ $m^2/m^3$ ];  $c$  – stęż. składnika w cieczy [ $kg/m^3$ ];  $c_s$  – stęż. składnika w ciele stałym [ $kg/m^3$ ];  $D$  – wsp. dyfuzji [ $m^2/s$ ];  $J_{poz}$  – szyb. rozpuszczania zanieczyszczenia ze źródeł punkowych [ $mol/(m^2 \cdot s)$ ];  $J_{sor}$  – szyb. adsorpcji składnika [ $mol/(m^2 \cdot s)$ ];  $k_c$  – wsp. wnikań masy [ $m/s$ ];  $k_{liq}$  – stała szybkości reakcji w płynie [ $1/s$ ];  $K_{ads}$  – stała równowagi adsorp. [-]; % $m$  – procentowy ubytek masy ołowianych kulek w stosunku do ich masy pocz. [%];  $Re$  – liczba *Reynoldsa* [-];  $RO$  – parametr rozproszenia źródeł masy [ $m^2$ ];  $SK$  – parametr skupienia źródeł masy [ $m^2$ ];  $t$  – czas [ $s$ ];  $U$  – wektor prędkości [ $m/s$ ];  $x_s, y_s, z_s$  – współrz. źródła punkowego

## LITERATURA

- [1] A. Adach, B. Bożek, V. Vladimirov, S. Wroński: Wisnik Kijowskowsko Uniwiersyteta, Sierija Fiziko-Matiematiczni Nauki, UDK 359.217.1, 363 (2004).
- [2] Ram Avatar, Deepti Tandon: European Journal of Pharmaceutical Sciences, 175 (2008).
- [3] J. Siepmann, F. Siepmann: International. Jour. of Pharm, 364, 328 (2008).
- [4] A. Adach: Modeling of contaminant's migration In the granular layer and their removal using sorptive materials, Rozprawa Doktorska, WICHiP PW, Warszawa 2003.
- [5] P. Hyla: Migracja substancji ze źródeł punkowych w złożu ziarnistym, Praca Magisterska, WICHiP, Politechnika Warszawska, Warszawa (2009).
- [6] A. Adach, S. Wroński: Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 25, 527 (2004).
- [7] M. Brzostek: Badanie procesu migracji substancji z nieregularnie rozłożonych źródeł masy, Praca Magisterska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2007).