

Anna ADACH, Stanisław WRÓŃSKI, Joanna ŁUKASZEWSKA, Joanna KROKWA

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

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

## Szybkość rozpuszczania źródeł zanieczyszczeń w złożach ziarnistych

### Wstęp

Źródła masy w ciele porowatym mogą występować w postaci źródeł punktowych, powierzchniowych czy jako źródła masowe (objętościowe) [1, 2]. Transport substancji ze źródeł punktowych może dotyczyć problemów związanych zarówno z transportem leków w tkankach jak i migracją zanieczyszczeń w glebie czy osadach ściekowych. W przypadku, gdy proces związany jest z istnieniem kilku źródeł punktowych, geometria rozkładu tych źródeł może mieć znaczny wpływ na wymianę masy, co potwierdzają badania modelowe [3].

Zadaniem pracy było potwierdzenie wpływu rozkładu źródeł masy w złożu na szybkość rozpuszczania i transportu substancji w złożu ziarnistym, dla kilku analogicznych układów badawczych i kilku wartości natężenia objętościowego przepływu cieczy. Celem badań było też oszacowanie zmian wielkości powierzchni wymiany masy (powierzchni tabletek) w czasie trwania procesu.

### Badania eksperymentalne

Zbadano eksperymentalnie rozpuszczanie źródeł masy, reprezentowanych przez tabletki umieszczone w złożu ziarnistym (w kolumnie) [4-6]. Tabletki w poszczególnych seriach pomiarowych wykonywane były z: chlorku potasu (KCl), uwodnionego siarczanu (VI) miedzi ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) oraz kwasu benzoowego ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ). W środkowej części złoża (na wysokości 10 [cm]) rozmieszczano 7 tabletek, według zadanej geometrii (masa początkowa  $\approx 7$  [g]).

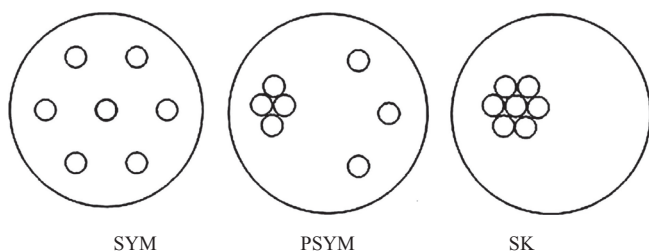
Rozkłady geometryczne różniły się skupieniem ułożenia źródeł masy (Rys. 1).

Przez złożo przepływała woda destylowana o natężeniu objętościowym przepływu w zakresie 254–1200  $\text{cm}^3/\text{h}$ . Złożo usypane było z kulek szklanych. Podstawowe układy badawcze dobrane zostały w ten sposób, aby odznaczały się dużą rozpuszczalnością, w celu prześledzenia szybkości rozpuszczania substancji w złożu w konduktometrycznych pomiarach on-line.

### Model migracji składnika ze 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 [3, 7].



Rys. 1. Geometria rozkładów tabletek w złożu: układ symetryczny (SYM), układ częściowo skupiony (PSYM), układ skupiony, tabletki stykają się ze sobą (SK)

Bilans składnika w cieczy:

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

Bilans substancji na ziarnach złoża:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = J_{sor} a = \frac{6}{d_p} k_c \left( c - \frac{c_s}{K_{ads}} \right) \quad (2)$$

Szybkość wydzielania składnika ze źródła punktowego opisuje równanie:

$$J_{poz} = \sum_{s=1}^S \frac{\partial q_s}{\partial t} = \sum_{s=1}^S k_{poz} [c(t, x, y, z) \delta(x-x_s) \delta(y-y_s) \delta(z-z_s) - q_s(t)] \quad (3)$$

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 badań, w celu uwypuklenia problemu wpływu rozkładu geometrycznego źródeł na migrację składnika w złożu, wykluczono zarówno adsorpcję składnika na ziarnach złoża jak i reakcję w cieczy.

### Wyniki badań

Badano konduktometrycznie stężenie składnika na wylocie z kolumny. Zgodnie z przewidywaniami, wzrost wartości natężenia przepływu, powodował szybsze rozpuszczanie się tabletek w czasie, zarówno dla geometrii symetrycznej, częściowo skupionej jak i skupionej. Szybkość rozpuszczania źródeł masy w różnych układach porównywano sprawdzając ubytek masy na poziomie: 25, 50, 75 i 90% masy początkowej źródeł. Ubytek masy obliczano ze wzoru:

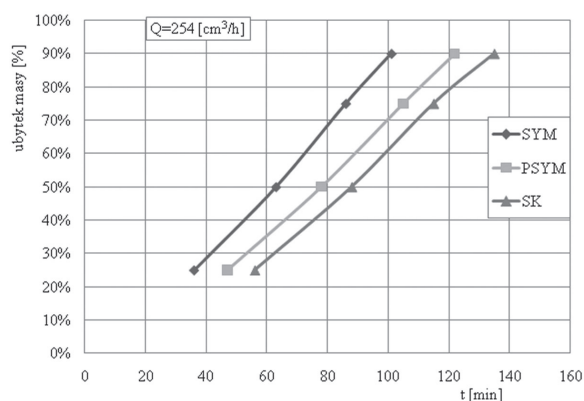
$$m_r = QA \int_0^\tau c(\tau) d\tau \quad (4)$$

Szybkość rozpuszczania tabletek zmniejszała się nieznacznie wraz ze wzrostem skupienia źródeł masy (Rys. 2). W badanych układach efekt wpływu ułożenia źródeł masy na ubytek masy wynosił do ok. 10% (w stosunku do ilości substancji rozpuszczonej w układzie rozproszonym SYM).

Wartość strumienia masy składnika, będąca miarą szybkości rozpuszczania źródeł masy zależały od powierzchni wymiany masy.

$$R_A = N_A F \quad (5)$$

Tabletka rozpuszcza się, a więc z czasem jej powierzchnia wymiany masy zmniejsza się. Dla rozkładu symetrycznego, w którym tabletki



Rys. 2. Zależność względnego ubytku masy (siarczan (VI) miedzi (II)) od konfiguracji geometrycznej źródła:  $Q = 254$  [ $\text{cm}^3/\text{h}$ ],  $\varepsilon = 0,343$  [-]

są znacznie od siebie oddalone, można przyjąć, że nie dochodzi do nakładania się na siebie pól stężeń i pól prędkości (model *Happela*). Tak więc, można założyć, że siła napędowa procesu wymiany masy będzie stała. Dla danych warunków hydrodynamicznych stała jest też wartość współczynnika wnikania. Konsekwencją tego jest stała wartość gęstości strumienia masy, opisanego równaniem:

$$N_A = k_c \Delta C \approx \text{const} \quad (6)$$

Chwilowy strumień masy, opisany jest zatem zależnością:

$$R_A(t) = N_A F(t) \quad (7)$$

Z powyższego równania widać liniową proporcjonalność  $F(t)$  do  $R_A(t)$ . Zatem, nawet nie znając precyzyjnej wartości  $N_A$ , możemy wyznaczyć charakter krzywej  $F(t)$ , znając zależność chwilowej wartości strumienia masy od czasu  $R_A(t)$ .

Możliwość oszacowania zmian powierzchni wymiany masy w sposób pośredni jest istotna, gdyż taka metoda nie wymaga dekompozycji układu w czasie eksperymentu, ryzykując uszkodzenia lub rozkruszenia tabletek a jednocześnie daje pogląd na wielkość tabletek w danej chwili.

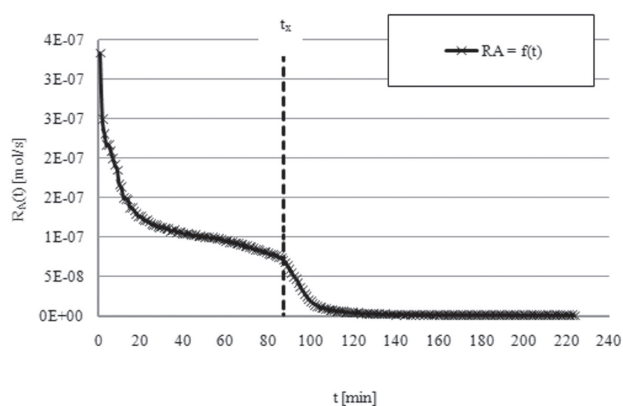
Szybkość rozpuszczania substancji w danej chwili czasu (a więc chwilową wartość sumienia masy), można wyznaczyć z zależności:

$$R_A(t) = \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad (8)$$

Znając z pomiarów zależność stężenia składnika od czasu, kolejne wartości ubytku masy można wyznaczyć z równania:

$$n_{i+1} - n_i = Q \int_{t_i}^{t_{i+1}} c(t) dt \quad (9)$$

Wyznaczone wartości strumienia masy  $R_A(t)$  przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Zmiana wartości strumienia masy substancji (siarczany (VI) miedzi (II)) w funkcji czasu, układ symetryczny;  $Q = 340 \text{ cm}^3/\text{h}$ ,  $\epsilon = 0,343$  [–]

Wykres ten może posłużyć do wstępnego oszacowania charakteru zmian wielkości powierzchni tabletek w czasie.

Na rys. 3 widać specyficzny kształt funkcji. Wydaje się, że uzasadniony jest podział tej funkcji na dwa obszary rozpuszczania tabletek, związane z powierzchnią wymiany masy:

- czas od „0” do  $t_X$  (dla tego pomiaru  $t_X \approx 86 \text{ min}$ ), w którym tabletki zmniejsza się, pozostając jednak w całości;
- czas od  $t_X$  do  $t_K$ , w którym następuje rozpad tabletki: staje się ona porowata, pokruszona, z czasem amorficzna. Potwierdzałby to chwilowy wzrost szybkości rozpuszczania po czasie  $t_X$  związany ze wzrostem powierzchni wymiany masy.

Taki schemat rozpuszczania tabletek potwierdzają badania szybkości ich rozpuszczania w warunkach idealnego mieszania (wyrząsarka). Czas rozpuszczania tabletek był niezwykle krótki, lecz wizualne obserwacje zmian powierzchni tabletek wskazywały na taki sam charakter zmian powierzchni.

Uzyskane wyniki pozwoliły na wstępne oszacowanie zmian powierzchni źródeł masy oraz wpływu rozkładu źródeł punktowych na wymianę masy.

## Podsumowanie i wnioski

- W pracy badano szybkość rozpuszczania źródeł masy w złożu ziarnistym. Analizowano kilka układów eksperymentalnych, w których badano szybkość rozpuszczania tabletek wykonanych z: uwodnionego siarczany miedzi (II), kwasu benzoowego, chlorku potasu. Rozpatrzono trzy geometrie ułożenia źródeł masy (różniące się stopniem zagęszczenia ich wzajemnego położenia), dla różnych wartości przepływu objętościowego cieczy i porowatości złoża.
- Na podstawie pomiarów konduktometrycznych wyznaczono wielkość ubytku masy  $m(t)$ . Stwierdzono, zgodnie z przewidywaniami, wzrost szybkości rozpuszczania tabletek wraz ze wzrostem natężenia przepływu cieczy.
- Zaobserwowano niewielkie (do 10%) zmniejszenie szybkości rozpuszczania substancji wraz ze wzrostem skupienia źródeł masy. Jest to niewątpliwie związane ze zjawiskiem nakładania się na siebie profili prędkości i stężeń (model *Happela*), ze wzrostem zagęszczenia źródeł masy (efekt szczególnie widoczny dla geometrii najbardziej skupionej SK).
- Oszacowano wstępnie charakter zmian powierzchni tabletek w czasie. Istotą było przybliżenie tej funkcji w sposób pośredni, bez wyjmowania tabletek i, co za tym idzie, dekompozycji eksperymentu. Charakter krzywej  $F(t)$  można oszacować na podstawie znajomości funkcji  $R_A(t)$ . Zależność tę można podzielić na dwa przedziały czasowe:
  - czas od 0 do  $t_X$  (czas charakterystyczny dla danego układu), w którym tabletki zmniejsza swoje rozmiary, bez zniszczenia struktury, pozostając w całości;
  - czas od  $t_X$  do  $t_K$ , w którym następuje rozpad tabletki: staje się ona porowata, pokruszona, z czasem amorficzna. Wówczas następuje ponowny wzrost szybkości rozpuszczania ze względu na zwiększenie powierzchni wymiany masy.
- Wyniki są badaniami wstępnymi, które pozwolą na przewidywanie charakteru zmian powierzchni źródeł masy oraz oszacowanie wpływu różnych parametrów procesu na wymianę masy w układzie.
- Praca ta stanowi część szerszego zakresu prac dotyczących migracji składnika. Ostatecznym rezultatem będzie porównanie szybkości rozpuszczania i migracji składnika w złożu ziarnistym ze źródeł masy o konfiguracji: źródeł punktowych, powierzchniowych i masowych.

## Spis symboli

$a$  – pow. właściwa [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ];  $c$  – stęż. składnika w cieczy [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];  $c_s$  – stęż. składnika w ciele stałym [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];  $D$  – wsp. dyfuzji [ $\text{m}^2/\text{s}$ ];  $F$  – powierzchnia początkowa tabletki [ $\text{m}^2$ ];  $F_0$  – powierzchnia 7 tabletek [ $\text{m}^2$ ];  $J_{poz}$  – szybkość rozpuszczania substancji ze źródeł punktowych [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ];  $J_{sor}$  – szybkość adsorpcji składnika [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ];  $k_c$  – wsp. wnikania masy [ $\text{m}/\text{s}$ ];  $k_{liq}$  – stała szybkości reakcji w płynie [ $1/\text{s}$ ];  $K_{ads}$  – stała równowagi adsorp. [–];  $m_\tau$  – ubytek masy po czasie  $\tau$ , % $m$  – procentowy ubytek masy ołowianych kulek w stosunku do ich masy pocz. [%];  $Re$  – liczba Reynoldsa [–];  $t$  – czas [s];  $\tau$  – czas, po którym rozpuści się: 25, 50, 75 i 90% masy początkowej [s];  $U$  – wektor prędkości [ $\text{m}/\text{s}$ ];  $x_s, y_s, z_s$  – współrz. źródła punktowego [–]

## LITERATURA

- [1] J. Siepmann, F. Siepmann: Intern. Jour. of Pharm, **364**, 328 (2008).
- [2] Youn Sim, C.V. Chrysikopoulos: Advances in Water Resources, **22**, nr 5, 507 (1999).
- [3] A. Adach, B. Bożek, V. Vladimirov, S. Wroński: Wisnik Kijowskovo Uniwersytetu, Sierja Fizyko-Matematiemacznui Mauki, UDK 359, **217**, 1, 363, Kijew (2004).
- [4] J. Łukaszewska: Badanie procesu migracji substancji z nieregularnie rozmieszczonych źródeł masy, Praca magisterska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2009.
- [5] A. Adach, J. Łukaszewska: Mat. VII Konf. „Problemy unieszkodliwiania odpadów”, ISBN 83-918174-2-3, 111, Warszawa 2009.
- [6] J. Krokwa, A. Adach: Badania w ramach pracy magisterskiej 2010.
- [7] A. Adach S. Wroński, V. Vladimirov, M. Brzostek: Mat. V Konf. „Problemy unieszkodliwiania odpadów”, ISBN 83-918174-2-3, Warszawa 2007.