

Michał DYLAĞ¹, Jerzy KAMIEŃSKI², Jerzy ROSIŃSKI²

e-mail: mdylag@usk.pk.edu.pl

¹OBR CeBeA, Kraków

²Katedra Aparatury Przemysłowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

Modelowanie rozkładu wielkości cząstek w procesie perykinetycznej koagulacji

Wstęp

Wzajemne oddziaływanie cząstek – rozumianych jako elementy fazy rozproszonej w cieczy (kroplice, pęcherze, ciało stałe), ma istotne znaczenie dla efektywności prowadzenia procesu: np. koalescencja, aglomeracja, pękanie i erozja – towarzyszą wielu operacjom jednostkowym. Przyjęte do analizy procesu flokulacji podejście – gwarantowało możliwość uzyskania pełnego opisu zachowań fazy rozproszonej, łącznie z wyznaczeniem rozkładów zmian wybranych jej własności, np. rozkładów wielkości cząstek – w powiązaniu z warunkami procesowymi jego prowadzenia; w szczególności analizie zjawiska aglomeracji, pękania i rozpadu oraz erozji [1].

Sformułowanie problemu – metodyka badań

Zastosowana metodyka, oparta na redukcji równań modelu wyprowadzonych przez autorów [2] w oparciu o zastosowanie metody bilansów populacji i następnie transformacji metodą momentów oraz rekonstrukcji rozkładów frakcyjnych – pozwala po wykonaniu obliczeń numerycznych i dyskretyzacji oraz obliczeń symulacyjnych, na porównanie uzyskanych wyników z modelem. Powyższe uzasadnia uznanie przyjętej metodyki za semiempiryczną, opartą o znane zależności fizykochemiczne oraz równania kinetyki opisujące wzajemne oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami i flokułami.

Celem pracy jest w tym kontekście porównanie wyników uzyskanych w oparciu o równania (22) i (49) [3] z wynikami rozważań teoretycznych dla szczególnego przypadku perykinetycznej koagulacji monodispersyjnego układu cząstek pierwotnych.

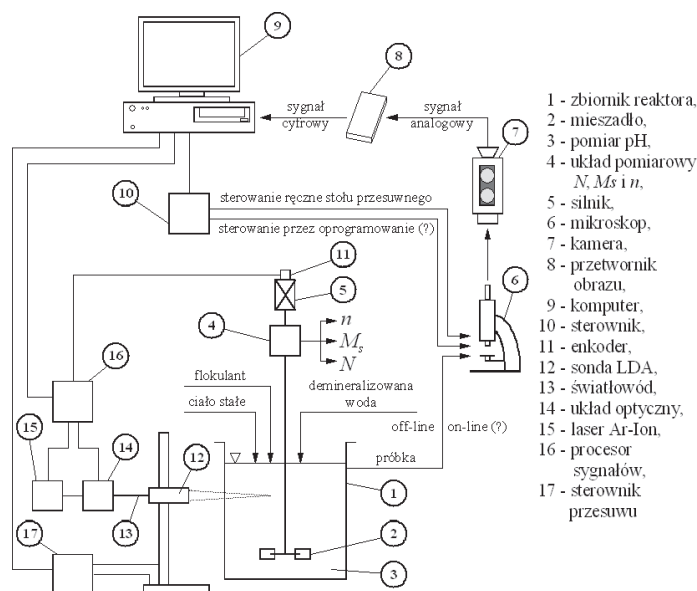
Stanowisko badawcze – warunki i metodyka pomiarów

Celem dokonania weryfikacji wyników badań symulacyjnych, zostało zbudowane uniwersalne stanowisko wyposażone w niezbędne układy pomiarowe, regulacyjne; dodatkowo zrealizowano układ pomiaru pulsacyjnych składowych prędkości oraz quasi-automatycznego poboru i analizy rozkładów frakcyjnych – wyposażony w przetworniki analogowo-cyfrowe i specjalistyczne oprogramowanie.

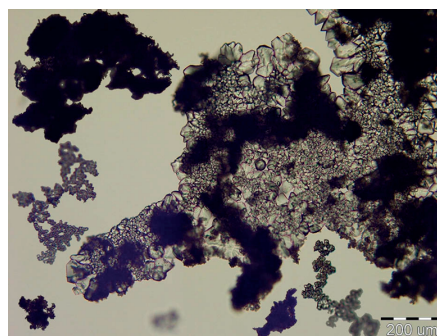
Badania prowadzono w zbiorniku o średnicy $D = 288$ mm, wyposażonym w 4 przegrody, przy zastosowaniu mieszadła turbinowego pracującego przy obrotach odpowiadających liczbie $Re = 10^4 \pm 2,5 \cdot 10^4$. Schemat stanowiska, łącznie z podstawowymi układami pomiarowymi i regulacji przedstawiono na rys. 1.

Celem uzyskania gwarancji braku aglomeratów i wytworzenia zawiesiny kompletnej po zawieszeniu cząstek fazy rozproszonej w cieczy, układ poddawany był mieszaniu przez około 5 minut. Następnie dodawano w równej ilości wodne roztwory $CaCl_2$ i $NaOH$. Czas pełnej homogenizacji wprowadzonych roztworów soli obliczano z odpowiednich zależności literaturowych. Wprowadzany wielopunktowo na powierzchnię mieszanej cieczy flokulant nie powodował wytrącania z roztworu trudno rozpuszczalnego $Ca(OH)_2$. Dodatki wymienionych związków skutkowały ustaleniem wartości $pH = 12,3$; co przy znacznej ilości dodanego flokulanta (odpowiadającej ca. 1 mg/l) – uzasadnia przyjęcie wartości efektywności koagulacji $\alpha = 1$ [4].

Pobrane w warunkach mieszania próbki o objętości ca. 5–8 ml były następnie analizowane pod mikroskopem i fotografowane kamerą CCD. Analogowe sygnały – przetworzone następnie w układ cyfrowy – poddawano analizie z wykorzystaniem sprzętu komputerowego i komercyjnych programów statystycznych.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego



Rys. 2. Fotograficzne odwzorowanie obrazu próbek

W badaniach stosowano oczyszczony piasek kwarcowy SiO_2 , dla którego wielkość cząstek pierwotnych – po rozfrakcjonowaniu – zawarta była w przedziale 5–100 μm .

Badania eksperymentalne i symulacyjne – wyniki oraz dyskusja

W czasie badań eksperymentalnych oraz prowadzenia obliczeń symulacyjnych posługiwano się następującymi wartościami parametrów fizycznych badanego układu, wyznaczonymi i przyjętymi za literaturę: gęstość cząstek pierwotnych $\rho_p = 2700$ kg/m^3 , gęstość flokuł $\rho_f = 2000$ kg/m^3 , $T = 298K$.

Przedstawione wyniki testowania równań modelu flokulacji, wyprowadzonego przez autorów w formie bilansów populacji; zarówno dla cząstek pierwotnych, jak też flokuł – oparto o porównanie wyników badań własnych z literaturowym modelem *Smoluchowskiego* [4]; rozwiązaniem analitycznym jedynie dla przypadku perykinetycznej koagulacji cząstek. Niezbędne dla prowadzenia obliczeń symulacyjnych parametry modelu k_1 – k_7 zostały wyznaczone metodą dopasowania wyników obliczeń do uzyskanych wyników pomiarów; przyjmując cytowane w pracy [3] postaci równań kinetyki opisujących wzajemne oddziaływania po-

Tab. 1. Parametry modelu $k_1 - k_7$

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7
3,24	17,2	$1,1 \cdot 10^8$	1,01	-25	0,80	0,028

między cząsteczkami i flokułami. Wyniki zestawiono w tab. 1, przyjmując wartości parametrów jako stałe dla wszystkich dalszych obliczeń.

Istotnym jest, że zmiany wartości parametrów k_1 , k_2 , k_3 i k_7 powodują wzrost lub obniżenie wpływu udziału mechanizmów koagulacji, pęknięcia i erozji. W szczególności wartość k_7 opisująca częstotliwość erozji skutkuje zwiększeniem udziału drobnych cząstek o wielkościach rzędu $1-3 \mu\text{m}$. Wartość parametru k_4 decyduje o częstotliwości pęknięcia flokuł, przy zderzeniu cząstek o różnej masie (wielkości). Wzrost masy flokuł, skutkujący ich większą względną częstotliwością pęknięcia przy kolizji można tłumaczyć faktem, iż większe flokuły na swojej zewnętrznej powierzchni charakteryzują się słabszymi wiązaniami binarnymi, zatem częściej i łatwiej ulegają deaglomeracji. Wartości parametrów k_5 i k_6 wskazujące na udział strumienia doprowadzanej do układu energii; pierwszy z nich dotyczy opisu większych udziałów strumienia dyspergowanej energii, wynikającego z rozkładów w objętości reaktora.

Bazując na równaniu, wiążącym dla przypadku czysto perykinetycznej koagulacji cząstek, wywołanej ruchami Browna – dla monodispersyjnego układu cząstek – zmiany całkowitego objętościowego stężenia n cząstek pierwotnych i flokuł z czasem można zapisać jako:

$$\frac{n_t}{n_{p,0}} = \frac{1}{1 + 8\pi D_p r_p n_{p,0} t} \quad (1)$$

gdzie: D_p – współczynnik dyfuzji, r_p – promień cząstki pierwotnej, $n_{p,0} = n_p(t=0)$, t – czas.

Na rys. 3 przedstawiono przebieg zmian bezwymiarowego stężenia cząstek pierwotnych oraz powstałych flokuł w czasie.

Istotne jest, że numeryczne rozwiązanie równania (1) jest możliwe jedynie przy zastosowaniu nierównomierniej siatki dyskretyzacji masy cząstek. Dopiero spełnienie tego warunku umożliwia bezpośrednio porównanie rozwiązań. Analiza tego porównania wskazuje na dobrą zgodność uzyskanych wyników oraz na fakt, że ze wzrostem czasu koagulacji – zgodnie z analitycznym rozwiązaniem równania (1) następuje szybszy spadek liczby cząstek w reaktorze. Jest to spowodowane brakiem występowania ograniczeń maksymalnej wielkości aglomeratów; teoretycznie po nieskończone długim czasie może bowiem powstać jeden aglomerat, który łączy wszystkie cząstki. W przypadku rozwiązania numerycznego, niezbędne jest założenie maksymalnej wielkości flokuł, co spowalnia proces aglomeracji i skutkuje wolniejszym spadkiem liczby cząstek.

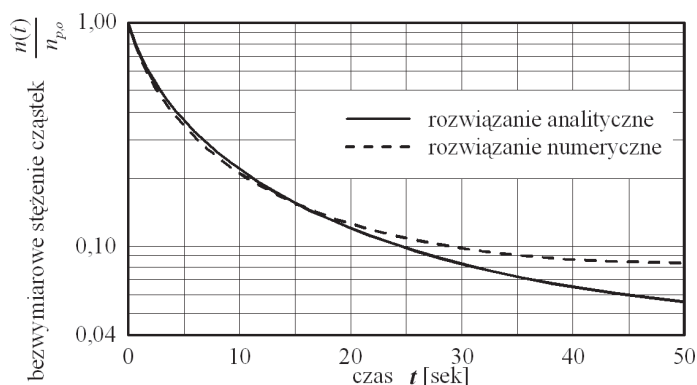
Na rys. 4 przedstawiono zależność objętościowego stężenia flokuł n_{fj} o równej wielkości w funkcji czasu aglomeracji. Uwzględniając wprowadzone przez Smoluchowskiego uproszczenia, można napisać także postać analitycznego rozwiązania

$$\frac{n_{fj}(t)}{n_{p,0}} = \frac{(8\pi D_p r_p n_{p,0} t)^{j-1}}{(1 + 8\pi D_p r_p n_{p,0} t)^{j+1}} \quad (2)$$

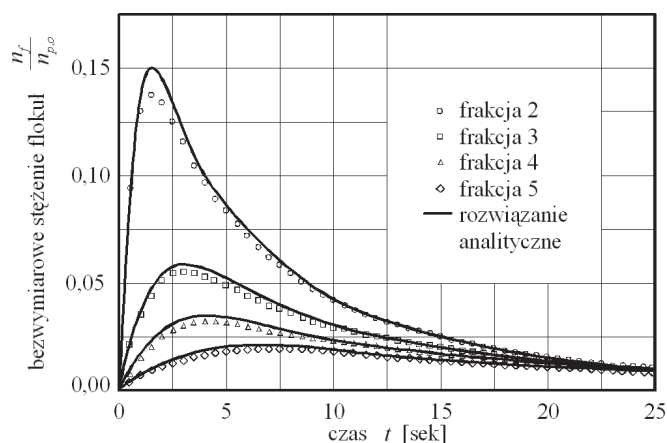
Uwzględniając monodispersyjny charakter cząstek pierwotnych o masie m_p , powstają flokuły o masie m , będącej całkowitą wielokrotnością masy m_p . Oznacza to dla flokuł z frakcji cząstek pierwotnych oznaczonej jako j , że $m_{fj} = j \cdot m_p$.

Przedstawione na rys. 4 przebiegi pozwalają zaobserwować, że liczba powstałych flokuł – w różnych przedziałach frakcyjnych, początkowo gwałtownie wzrasta w czasie, a następnie obserwuje się stopniowe hamowanie przyrostu; charakterystyczne jest wystąpienie pewnego maksimum, które dla większych aglomeratów staje się coraz mniej jednoznacznie ukształtowane. Dodatkowo jest ono coraz bardziej przesunięte w czasie.

Na początku koagulacji aglomeracją objęte są wyłącznie cząstki pierwotne; flokuły mają zatem zawsze podwójną wielkość, co tłumaczy wyraźny wzrost $n_{f,2}$. Dopiero od tego momentu może rozpocząć się tworzenie większych flokuł, które powstają tym później, im są one większe. Powyższe jest uwarunkowane koniecznością obecności w układzie pozostałych jeszcze cząstek pierwotnych. Ostatecznie zatem – różnie dla różnych frakcji, po równym czasie koagulacji – następuje zrównoważe-



Rys. 3. Porównanie wyników rozwiązania analitycznego (równania Smoluchowskiego) oraz numerycznego



Rys. 4. Bezwymiarowa koncentracja aglomeratów – odniesiona do stężenia początkowego cząstek pierwotnych w funkcji czasu aglomeracji

nie wielkości flokuł oraz zmniejszającej się liczby „wolnych” cząstek pierwotnych; zatem czas koagulacji – po którym nastąpi to zjawisko odpowiada wystąpieniu maksimum przebiegu zmienności analizowanych wielkości.

Istotna jest także obserwacja, że ze wzrostem liczby przedziałów frakcyjnych – występuje prawie pełna zgodność wyników z rozwiązaniem analitycznym. Można też stwierdzić, że zbieżność pomiędzy porównywanymi rozwiązaniami maleje ze wzrostem czasu oraz wymiaru cząstek. Można to tłumaczyć tym, że wzrost flokuł w opisie metody symulacyjnej (rozwiązanie numeryczne) jest ograniczony przez konieczność założenia maksymalnej wielkości flokuł – podczas gdy dla rozwiązania analitycznego równania modelu wzrost flokuł jest praktycznie nieograniczony.

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza teoretyczno-eksperymentalna możliwości wyznaczenia rozkładów wielkości flokuł w oparciu o równania bilansów populacji (metoda semi-empiryczna) oraz analityczne rozwiązanie równania Smoluchowskiego – dla przypadku perykinetycznej koagulacji układów monodispersyjnych wykazała wysoką zgodność wyników – co uzasadnia przydatność tej metody, z uwzględnieniem ograniczeń wynikających z założeń.

LITERATURA

- [1] H. M. Hulburt, S. Katz: Chem. Eng. Sci. **19**, 555 (1964).
- [2] M. Dyląg, J. Rosiński, J. Kamiński: Czasopismo Techniczne **105**, 5-M, 89 (2008).
- [3] M. Dyląg, J. Rosiński, J. Kamiński: Czasopismo Techniczne **105**, 9-M, 3 (2008).
- [4] M. Smoluchowski: Zeitschrift f. Physikalische Chemie **82**, 129 (1917).