

Jan KRZYSZTOFORSKI, Wojciech ORCIUCH

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

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Modelowanie procesu starzenia Ostwalda z zastosowaniem bilansu populacji

Wprowadzenie i modelowanie

Starzenie Ostwalda jest zjawiskiem zaobserwowanym i opisanym po raz pierwszy przez Ostwalda w roku 1900 [1]. Proces ten zachodzi w układach rozproszonych, takich jak zawiesiny cząstek stałych czy emulsje. Jest on spowodowany różnicami w rozpuszczalności fazy rozproszonej w fazie ciągłej, która zależy od rozmiaru cząstki. Mniejsze cząstki, w konkurencji z większymi, wykazują większą rozpuszczalność w fazie ciągłej, mogą stać się niestabilne i rozpuszczać się aż do całkowitego zaniku. Ich kosztem wzrosną stabilne cząstki większe. Cechą charakterystyczną starzenia cząstek jest nieliniowa zależność między szybkością zmiany rozmiaru cząstki a jej chwilowym rozmiarem. Proces staje się szczególnie zauważalny w układach znajdujących się w obszarze metastabilnym tj. takim, w którym nie powstają nowe cząstki poprzez nukleację. Starzenie Ostwalda jest zjawiskiem powszechnie zachodzącym w układach rozproszonych, istotnym szczególnie w procesach długotrwałych z uwagi na stosunkowo małą szybkość. Ze względu na możliwość istnienia jego znaczącego wpływu na cechy produktu istotna jest umiejętność prawidłowego modelowania tego zjawiska.

W celu modelowania zmian cech fazy rozproszonej stosuje się bilans populacji elementów tworzących tę fazę. Równanie bilansu populacji zostało sformułowane przez Hulburta i Katza [2]. Równanie to ma bardzo szerokie zastosowanie, szczególnie w inżynierii procesowej, ponieważ umożliwia kompleksowy opis układów rozproszonych. Ze względu na złożoność równania w przypadku układów rzeczywistych rzadko udaje się rozwiązać je analitycznie. Z tego powodu ważnym zagadnieniem jest opracowanie skutecznych metod rozwiązywania bilansu populacji, które sprawdzają się w obliczeniach numerycznych. Opracowano liczne metody rozwiązywania bilansu populacji, wśród których wyróżnia się standardowa metoda momentów (SMM) [1, 2]. Metoda ta jest z powodzeniem stosowana w złożonych symulacjach obliczeniowej mechaniki płynów (CFD). Jej wadą jest to, że daje ona zamknięty układ równań tylko dla procesów, których kinetyka nie zależy wcale lub zależy liniowo od modelowanych cech elementów fazy rozproszonej. Hipotezę zamykającą, umożliwiającą uwzględnienie dowolnie złożonych równań kinetycznych (w tym m.in. procesu starzenia Ostwalda) zaproponował McGraw [3] formułując założenia metody kwadratur (QMOM). Zgodnie z nimi liczbowy rozkład rozmiaru cząstek $n(L)$ jest przybliżany rozkładem dyskretnym złożonym ze skończonej liczby funkcji Diraca

$$n(L) \cong \sum_{i=0}^N w_i \delta(L_i - L) \quad (1)$$

gdzie L to rozmiar cząstek, N oznacza liczbę funkcji Diraca a w_i i L_i to odpowiednio wagi i odcięte rozkładu dyskretnego. Podstawą metody QMOM jest założenie, że modelowany, dyskretny rozkład oraz rozkład oryginalny $n(L)$ mają identyczne wartości momentów. Momenty rozkładu są zatem definiowane następująco

$$m_k = \int_0^{\infty} L^k n(L) dL \cong \sum_{i=0}^N L_i^k w_i \quad \text{dla } k = 0, 1, 2, \dots, 2N-1 \quad (2)$$

gdzie k oznacza rząd momentu. Zastosowanie N funkcji Diraca pozwala na śledzenie $2N$ momentów rozkładu, od momentu zerowego rzędu do momentu rzędu $k = 2N-1$. Inne odmienne metody kwadratur, korzystające z tej samej hipotezy zamykającej, lecz w nieco innych implementacjach, opracowali Piskunov i Golubev [4] oraz Marchisio i Fox [5]. Metody te, jako dokładne i szybkie, są coraz częściej wykorzystywane w modelowaniu takich procesów jak nukleacja, wzrost, agregacja, koalescencja czy rozpad. Proces starzenia Ostwalda nie był do tej pory modelowany w ten sposób. W tym przypadku zachodzi nietypowe zja-

wisko zaniku małych cząstek w populacji, co stwarza problemy w interpretowaniu tego procesu za pomocą metod kwadratury.

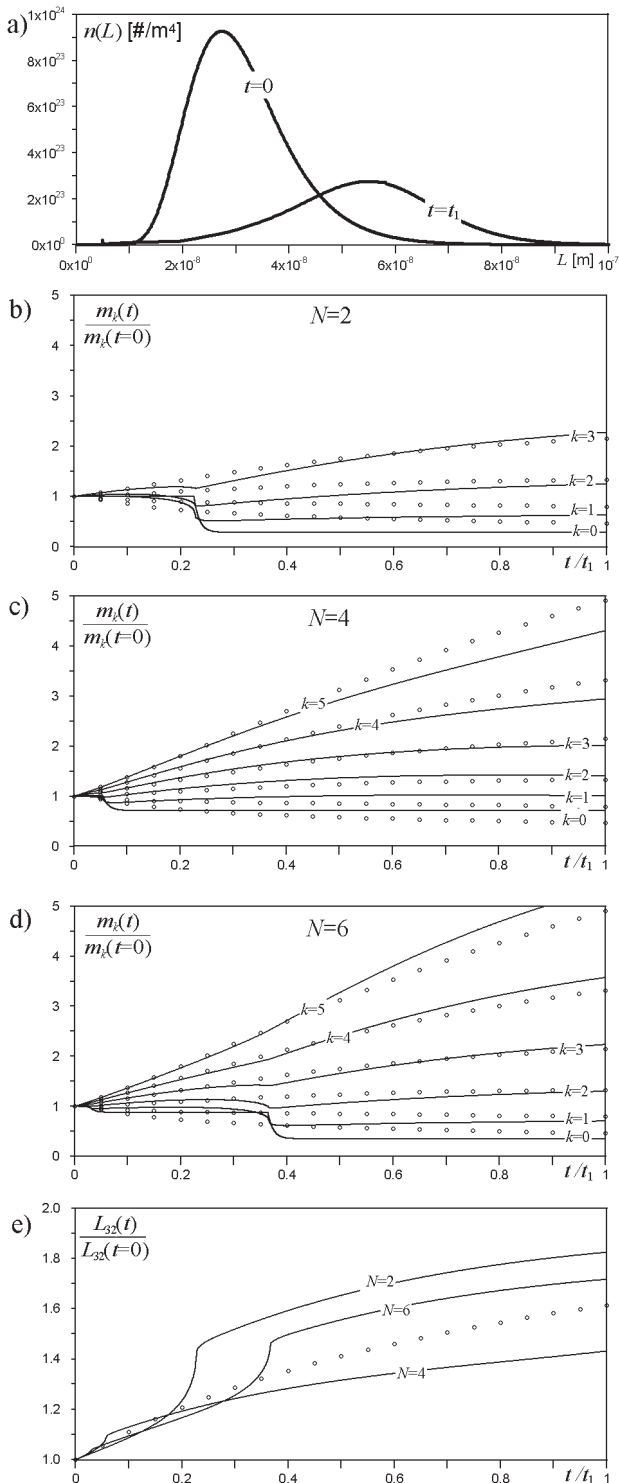
Jako układ modelowy wybrano metastabilną zawiesinę kryształów siarczynu baru o rozmiarach poniżej 100 nm. Tak małe cząstki wyraźnie i szybko podlegają zmianom w wyniku starzenia. Założono kinetykę rozpuszczania i wzrostu kryształów przebiegającą w obszarze dyfuzyjnym, bazującą na równaniu Ostwalda-Freundlicha [2]. Rozważano układ w temperaturze 298 K, przyjęto współczynnik dyfuzji $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, napięcie powierzchniowe $\sigma = 1,25 \text{ J m}^{-2}$ i stężenie równowagowe na powierzchni dużych kryształów $c_{eq} = 10^{-5} \text{ M}$.

Wyniki i wnioski

Modelowano liczbowy rozkład rozmiarów $n(L)$ a rozważaną cechą populacji był charakterystyczny rozmiar liniowy kryształów L . Rozważano dwa przypadki dla których wyniki modelowania przedstawiono odpowiednio na rys. 1 i 2. W pierwszym przypadku rozkład początkowy był logarytmiczno-normalny ze średnią $L_{32} = 3,74 \cdot 10^{-8} \text{ m}$. W drugim przypadku rozkład początkowy był bimodalny o średniej $L_{32} = 5,74 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ i powstał ze złożenia dwóch rozkładów logarytmiczno-normalnych. Założono, że cząstki podlegają tylko procesowi starzenia Ostwalda – następuje rozpuszczanie cząstek mniejszych i wzrost cząstek większych. Proces ten śledzono w czasie od $t_0 = 0 \text{ s}$ do $t_1 = 1 \text{ s}$. Bilans populacji rozwiązano dwiema metodami: metodą klas oraz metodą kwadratur. Metoda klas, w której rozważano 10 000 ruchomych klas, potraktowano jako metodę dającą rozwiązanie dokładne. Na rys. 1a i 2a pokazano rozkłady początkowe oraz rozkłady uzyskane metodą klas dla czasu t_1 . Obliczono również momenty rozkładów modelowanych metodą klas i zmiany ich wartości w czasie pokazano w postaci punktów na rys. 1 i 2. Testowano różne metody kwadratur [3–5] przy czym metodą najbardziej stabilną okazała się metoda DQMOM [5]. Obliczone tą metodą zmiany w czasie wartości momentów zostały pokazane za pomocą linii ciągłych na rys. 1 i 2 – wykresy b, c, d. Wykresy 1b i 2b pokazują wyniki uzyskane poprzez implementację jedynie dwóch funkcji Diraca ($N = 2$). Na wykresach 1c i 2c zamieszczono wyniki dla $N = 4$ a na wykresach 1d i 2d pokazano wyniki dla $N = 6$. Wykresy 1e i 2e zawierają porównanie średnich rozmiarów cząstek $L_{32} = m_3/m_2$ obliczonych metodą klas oraz metodą kwadratur przy użyciu dwóch, czterech i sześciu funkcji Diraca. Przykładowo, dla wyników z wykresu 2e, średnie kwadratowe odchylenia pomiędzy wartościami L_{32} uzyskanymi metodą klas i metodą kwadratur są następujące: 20,31% dla $N = 2$, 14,80% dla $N = 4$ i 10,49% dla $N = 6$. Taką analizę przeprowadzono dla wszystkich wyników, co pozwoliło stwierdzić, że zgodność wartości momentów i średnich obliczonych za pomocą obu metod rośnie wraz ze wzrostem liczby funkcji Diraca implementowanych w metodzie kwadratur.

Dla momentów niższych rzędów, szczególnie dla momentu zerowego rzędu, który podaje liczbę cząstek w populacji, obserwujemy duże różnice dla obu metod modelowania. Widać to szczególnie wyraźnie w pierwszym etapie procesu, gdy dominuje rozpuszczanie. Metoda klas pokazuje stopniowe rozpuszczenie się cząstek niestabilnych co jest zgodne z rzeczywistym przebiegiem procesu. Metoda kwadratur interpretuje ten proces w sposób niemal skokowy. Wynika to z faktu, że rozkład jest interpretowany za pomocą jedynie kilku funkcji Diraca i skokowe obniżanie się wartości m_0 wynika z zaniku (całkowitego rozpuszczenia się) cząstek ujętych w funkcji Diraca o najmniejszej odciętej L_i . Jednocześnie należy zauważyć, że w tym samym czasie, zgodność momentów wyższych rzędów jest bardzo dobra dla obu metod.

Od chwili gdy małe, niestabilne cząstki rozpuszczają się całkowicie, jedynym mechanizmem starzenia pozostaje redukcja przesylenia po-

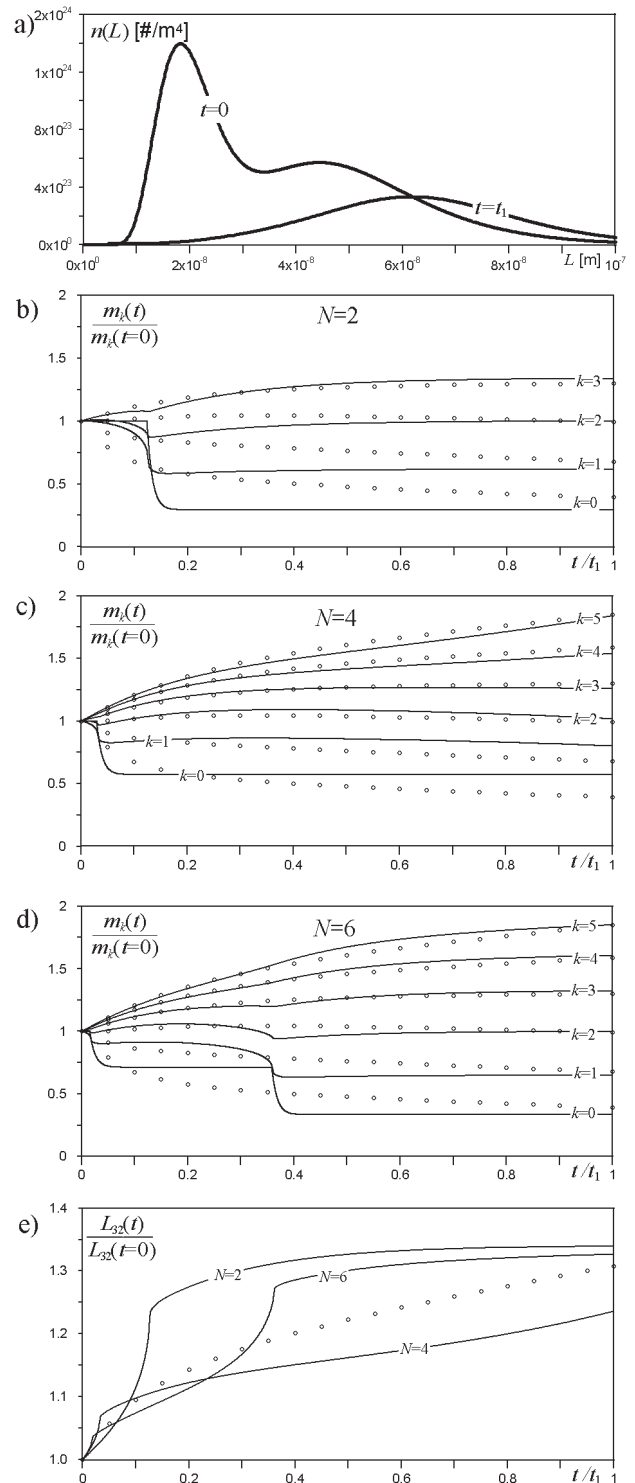


Rys. 1. Wyniki symulacji dla logarytmiczno-normalnego rozkładu początkowego, a) początkowy i końcowy rozkład $n(L)$ obliczony metodą klas; b-e) zmiany w czasie momentów rozkładu m_k i średniego rozmiaru L_{32} dla metody klas (punkty) i metody kwadratur (linie ciągłe); N oznacza liczbę funkcji Diraca w metodzie kwadratur

przez wzrost dużych, stabilnych cząstek. W tym etapie zaobserwowano coraz lepszą w czasie zgodność wyników uzyskanych metodą kwadratur z dokładnymi wynikami pochodzącymi z metody klas.

W związku z rozpuszczaniem się cząstek, wagi i odcięte dla części funkcji Diraca dążą do zera i wtedy za właściwe symulowanie rozkładu odpowiadają tylko pozostałe funkcje Diraca. Dlatego modelując starzenie Ostwalda metodą kwadratur należy implementować możliwie największą liczbę funkcji Diraca.

W pracy pokazano trudności i niedoskonałości związane z interpretowaniem procesu starzenia Ostwalda za pomocą metod kwadratur. Wykazano, że momenty wyższych rzędów są przewidywane pra-



Rys. 2. Wyniki symulacji dla bimodalnego rozkładu początkowego, a) początkowy i końcowy rozkład $n(L)$ obliczony metodą klas; b-e) zmiany w czasie momentów rozkładu m_k i średniego rozmiaru L_{32} dla metody klas (punkty) i metody kwadratur (linie ciągłe); N oznacza liczbę funkcji Diraca w metodzie kwadratur

widlowo a typowe dla procesów krystalizacyjnych średnie typu L_{32} lub L_{43} mogą być przewidywane prawidłowo.

LITERATURA

[1] J.W. Mullin: Crystallisation. London Butterworths, London 1972.
 [2] H.M. Hulburt, S. Katz: Chem. Eng. Sci. **19**, 547 (1964).
 [3] R. McGraw: Aerosol Sci. Technol. **27**, 255 (1997).
 [4] V.N. Piskunov, A.I. Golubev: Journal of Aerosol Science, **30**, 451 (1999).
 [5] D.L. Marchisio, R.O. Fox: Journal of Aerosol Science **36**, 43 (2005).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy.