

Lech SMOCZYŃSKI¹, Regina WARDZYŃSKA¹ i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹

SYMULACJA KOMPUTEROWA PROCESU KOAGULACJI ZAWIESINY ŚCIEKOWEJ

COMPUTER SIMULATION OF COAGULATION PROCESS OF SUSPENDED SOLIDS

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań szybkości koagulacji komputerowo symulowanego układu zawierającego kuliste cząstki zolu i kuliste cząstki koagulantu. Ilościowe proporcje tych dwóch rodzajów cząstek każdorazowo spełniały warunek komputerowo symulowanego „progu koagulacji”, który pozostawał zbliżony do realiów praktycznych np. w oczyszczalni ścieków. Przetestowano wyniki badań kinetycznych w świetle klasycznych równań Smoluchowskiego i Müllera. Wyniki tej grupy badań umożliwiły między innymi negatywną weryfikację niektórych poglądów i schematów w zakresie teorii koagulacji zolu bidispersyjnego. Dla wybranych warunków granicznych przeprowadzono wstępne próby modyfikacji wzoru Müllera.

Słowa kluczowe: symulacja, koagulacja, zol

Wprowadzenie

Proces koagulacji wykorzystuje się powszechnie m.in. do wspomagania biologicznego oczyszczania ścieków, a także przy zagęszczaniu i odwadnianiu osadów ściekowych. Wydajność i efektywność koagulacji ścieków decyduje często o poziomie tzw. biogenów w odpływie z oczyszczalni, wywierając tym samym poważny wpływ na środowisko naturalne. Jednocześnie kinetyka koagulacji i mechanizm tego procesu wymagają ciągłych badań, zarówno natury fundamentalnej [1-5], jak i użytecznych [6]. Kinetyka procesu koagulacji, zarówno zoli monodispersyjnych, jak i polidispersyjnych ciągle pozostaje nie do końca zbadana i wyjaśniona. Wynika to z ograniczeń w obszarze możliwości laboratoryjnego eksperymentowania, szczególnie w zakresie pełnej kontroli przebiegu badanego procesu, w przeciwieństwie do symulacji komputerowej, która praktycznie stwarza nieograniczone możliwości eksperymentalne. W niniejszej pracy przetestowano wyniki badań kinetycznych w świetle klasycznych równań Smoluchowskiego i Müllera.

Metodyka

Zastosowany model symulacyjny jest modelem stochastyczno-dynamicznym [7], jego działanie korzysta ze zmiennych losowych, a stan systemu zmienia się dzięki upływowi czasu symulacyjnego. Jądem programu jest moduł rozwiązujący równanie ruchu określonej liczby punktów materii (cząstek) w zamkniętym naczyniu. Program symuluje proces koagulacji-agregacji-flokulacji-sedymentacji kulistych cząstek zolu za pomocą kulistych cząstek koagulantu. Wartości początkowe położenia cząstek generowane są losowo zgodnie z rozkładem jednorodnym w obszarze zbiornika. Zarówno kierunek ruchu cząstek, jak i ich położenie początkowe losowane są instrukcją RANDOM. Kąt odbicia cząstki od ściany naczynia jest zawsze równy kątowi padania.

¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, email: hannawar@uwm.edu.pl

- W niniejszej pracy przyjęto kolejno następujące dane wejściowe:
- A - liczba cząstek koagulantu, $A_{max} = 100$; w badaniach od 50 do 100.
 - B - liczba cząstek zolu, $B_{max} = 1200$; w badaniach B od 700 do 1200.
 - C - prędkość początkowa cząstki koagulantu, w badaniach C w większości pomiarów wynosiło 50, natomiast w pojedynczych przypadkach zastosowano $C = 1$ oraz $C = 5$.
 - D - prędkość początkowa cząstki zolu, $D = 50$, natomiast w pojedynczych przypadkach zastosowano $D = 10$ i $D = 25$.
 - E - „próg koagulacji”, tzn. parametr wskazujący, od ilu cząstek zolu zaczyna się opadanie grona/kłaczka zawierającego 1 cząstkę koagulantu, bowiem cząstki tego samego rodzaju nie łączą się w badaniach w większości pomiarów $E = 7$, natomiast w pojedynczych przypadkach zastosowano $E = 3, 10, 15$ i 20 .
 - F - „współczynnik opadania” uwzględniający, że w ruchu kłaczka po odbiciu od dna naczynia jego prędkość zmniejsza się o 30%. W celu symulacji tarcia cząstki o ciecz prędkość kłaczka w kierunku powierzchni zmniejszana jest o 0,1% na jednostkę przesunięcia; w badaniach w większości pomiarów $F = 0,2$, zaś w jednym przypadku $F = 0,01$.
 - G - symulowana średnica cząstki koagulantu w badaniach, w większości przypadków $G = 1$ lub 2 , zaś w kilku przypadkach zastosowano $G = 5$.
 - H - symulowana średnica cząstki zolu. Jak dla G, w badaniach, w większości przypadków $H = 1$ lub 2 (zbiór α), zaś w pojedynczych przypadkach zastosowano $H = 0,1, 0,25$ i $0,5$.
 - I - symulowany stosunek masy cząstki koagulantu do masy cząstki zolu, uzależniony od G i H. Badano szeroki zakres stosunku tych mas wynikający bezpośrednio z geometrii, np. przy $G : H = 2$ stosunek masy cząstki koagulantu do masy cząstki zolu $= 2^3 : 1 = 8$ przy jednakowej gęstości tych cząstek. Uwzględnienie zróżnicowanej gęstości cząstek koagulantu i cząstek zolu, w większości przypadków (zbiór α) I mieściło się w szerokim zakresie od 0,01 do 320, zaś w pojedynczych przypadkach $I = 625, 1000$ i 8000 .

Program wyposażono w funkcję S = stop, tj. w „timer”, mierzący symulowany czas trwania procesu, oraz w licznik liczby „skoagulowanych” cząstek w osadzie, bowiem program zlicza cząstki koagulantu, których prędkość $C = 0$. Znane wartości liczby cząstek w układzie po czasie t zestawiono z teoretycznie obliczonymi, odpowiednio z równań Smoluchowskiego [8] i Müllera [9], wartościami liczby cząstek po tym czasie t .

Omówienie i dyskusja wyników

Do obróbki i weryfikacji bazy danych pomiarowych zastosowano klasyczne zależności matematyczne wynikające z teorii Smoluchowskiego [8] i Müllera [9].

Proste równanie Smoluchowskiego (1), umożliwiające obliczenie liczby cząstek n_t w układzie monodispersyjnym po upływie czasu t koagulacji szybkiej i perikinetycznej, przyjmuje następującą postać:

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{t_{1/2}}} \quad (1)$$

gdzie: n_0 - początkowa liczba cząstek, $t_{1/2}$ - czas połowicznego zaniku n_0 .

Müller zasugerował jednak, że prawdopodobieństwo zderzenia dwóch cząstek o różnej wielkości jest większe, aniżeli prawdopodobieństwo zderzenia cząstek o tym samym promieniu, a czynne promienie ich przyciągania równają się sumie promieni cząstki małej i cząstki dużej. Według Müllera, w najprostszym przypadku układu bidispersyjnego odchylenia od przebiegu koagulacji układu monodispersyjnego (Smoluchowski) pojawiają się dopiero przy stosunku promieni cząstek powyżej R/r wynoszącym powyżej 10 : 1 i wówczas równanie Smoluchowskiego przestaje poprawnie opisywać przebieg procesu koagulacji. Równanie Müllera dla układu bidispersyjnego przyjmuje następującą postać:

$$N_t + n_t = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_{N_0}}} \left[1 + \frac{\lambda}{(\lambda \cdot V_n + 1) \cdot \left(1 + \frac{t}{T_{N_0}}\right)^\lambda - 1} \right] \quad (2)$$

gdzie: N_0 - początkowa liczba cząstek dużych, n_0 - początkowa liczba cząstek małych, N_t i n_t - odpowiednie liczby cząstek po czasie t , T_{N_0} - czas połowicznego zaniku cząstek

dużych, $\lambda = \frac{V_r^2 + 1}{2 \cdot V_r}$, gdzie $V_r = \frac{R}{r}$, zaś $V_n = \frac{N_0}{n_0}$.

Tabela 1

Zestawienie rzeczywistej liczby cząstek w układzie z liczbą cząstek obliczoną z równania:
a) Smoluchowskiego, b) Müllera

Table 1

Actual number of particles in the system, where the number of particles has been calculated based on:
a) the Smoluchowski equation, b) the Müller equation

Rzeczywista liczba cząstek	Liczba cząstek obliczona według Müllera	Odchylenie Δ [%]	Średnie odchylenie Δ [%]	Liczba cząstek obliczona według Smoluchowskiego	Odchylenie Δ [%]	Średnie odchylenie Δ [%]
$N_c = 100, N_s = 1000, E = 3, F = 0,2, R_c = 2, R_s = 2, I = 1$						
1060	949	10,5	12,2	961	9,3	10,3
1020	900	11,8		915	10,3	
980	885	12,8		873	10,9	
940	815	13,3		835	11,2	
900	775	12,8		806	10,4	
860	755	12,3		777	9,7	
$N_c = 100, N_s = 1000, E = 10, F = 0,2, R_c = 2, R_s = 2, I = 1$						
990	965	2,5	5,8	976	1,4	3,9
880	911	3,5		926	5,2	
770	825	7,1		844	9,6	
660	612	7,3		638	3,3	
550	524	4,7		550	0	
440	398	9,5		423	3,9	
$N_c = 50, N_s = 1000, E = 15, F = 0,2, R_c = 2, R_s = 2, I = 1$						
970	926	4,5	3,9	932	3,9	2,7
890	887	0,3		894	0,4	
810	799	1,2		809	0,1	
730	693	4,9		705	3,4	
650	609	6,2		622	4,3	
570	533	6,5		546	4,2	

W tabelach 1 i 2 przykładowo zestawiono wartości liczb cząstek w układzie po czasie t obliczonych z przedstawionych wyżej równań Smoluchowskiego i Müllera z rzeczywistymi liczbami cząstek w badanym układzie.

Zestawienie w tabeli 1 obejmuje stałe n_0 ($B = 100$) dla wówczas $R/r = 1$ ($G = 2, H = 2$ i $I = 1$) i zróżnicowanym progu koagulacji $E = 3, 10$ lub 15 . Generalnie odchylenia „ Δ ” teoretycznie obliczonych liczb od wartości rzeczywistych mieszczą się w granicach od 0 do 13,3%. Najniższe $\Delta = 0,1-6,5\%$ stwierdzono dla $E = 15$, przy czym, średnie odchylenie Smoluchowskiego wyniosło 2,7% zaś „średnie odchylenie Müllera” 3,9%. Dla minimalnej badanej wartości $E = 3$ średnie odchylenie Smoluchowskiego wyniosło 10,3, natomiast Müllera 12,2. Także dla $E = 10$ średnie odchylenie Smoluchowskiego $\Delta = 3,9\%$ okazało się niższe niż $\Delta = 5,8\%$ Müllera.

Tabela 2

Zestawienie średnich odchyleń liczb cząstek obliczonych z równania:
a) Smoluchowskiego, b) Müllera w odniesieniu do rzeczywistych liczb cząstek dla $E = 7$

Table 2

Average deviation in the number of particles calculated based on:
a) the Smoluchowski equation, b) the Müller equation in reference to the actual number of particles for $E = 7$

B	I	Δ % Smoluchowski	Δ % Müller
700	0,01	4,7	5,3
	0,12	2,9	5,9
	6	3,0	4,7
800	0,01	4,2	6,9
	0,12	4,9	6,6
	6	3,7	4,9
900	0,01	8,4	8,7
	0,12	6,6	8,6
	6	3,6	4,4
1000	0,01	7,3	8,0
	0,12	7,1	7,5
	6	5,8	5,7
1100	0,01	10,5	8,5
	0,12	11,3	9,3
	6	12,5	9,9
1200	0,01	9,5	9,3
	0,12	7,6	7,6
	6	11,4	10,4

W tabeli 2 zestawiono Δ dla zróżnicowanych wartości n_0 ($B = 700-1200$) oraz zróżnicowanych R/r ($I = 0,01, 0,12$ lub 6) przy stałym $E = 7$. Dla niskich wartości B Δ Smoluchowskiego okazała się niższa od Δ Müllera, natomiast dla $B = 1100$ i 1200 Δ Müllera było niższe niż Δ Smoluchowskiego. Generalnie ze wzrostem I Δ (Smoluchowskiego i Müllera) każdorazowo zmniejszała się.

Rozważane tu przypadki dotyczą sytuacji, gdy liczba cząstek dużych B jest większa od liczby cząstek małych A . W sytuacji odwrotnej, gdy liczba cząstek dużych A jest mniejsza od liczby cząstek małych B obliczona teoretycznie z równania Müllera, liczba cząstek różniła się od rzeczywistej od >100 do $\gg 100\%$. Dla ekstremalnych wartości $I = 625-8000$, wynikających ze stosunku $G/H =$ od 5 do 50 , równanie Smoluchowskiego nadal

umożliwiało obliczenie rzeczywistej liczby cząstek w układzie i to z niezbyt dużym, na ogół kilkuprocentowym odchyleniem, podczas gdy równanie Müllera w ogóle nie nadawało się do tego typu obliczeń i to mimo, iż właśnie równanie Müllera teoretycznie sugerowane jest do obliczeń przy $G/H > 10$.

Generalnie więc, aby móc policzyć liczbę cząstek dużych i małych po czasie t z równania Müllera, musi być zachowany odpowiedni stosunek liczb cząstek o różnym promieniu. W niniejszej pracy $V_n = 0,08-0,1$ okazał się liczbą zbyt dużą, aby obliczyć z równania Müllera liczbę cząstek. Równanie Müllera zostało pozytywnie zweryfikowane przez Tuorila [10], jednak w jego badaniach stosunek cząstek dużych do małych wynosił $V_n = 0,0001$, konkretnie dla $N_0 = 3,6 \cdot 10^8$ i $n_0 = 29282 \cdot 10^8$.

Pierwsza część równania Müllera podobna jest do pełnej postaci równania Smoluchowskiego. Müller w miejsce n_0 Smoluchowskiego wstawił N_0 , czyli liczbę cząstek dużych, a także zamiast czasu zaniku połowy cząstek w układzie T_{n_0} Smoluchowskiego wprowadził czas połowicznego zaniku cząstek dużych, oznaczony identycznie jak u Smoluchowskiego za pomocą T_{N_0} .

W niniejszej pracy proponuje się w miejsce N_0 Müllera wprowadzić wyrażenie n_w , oznaczające liczbę cząstek pozostających się w przewodzie w układzie niezależnie, czy są to cząstki duże czy małe. Oczywiście zamiast T_{N_0} wprowadza się wartość T_{n_w} , czyli czas połowicznego zaniku cząstek n_w , co skutkuje zmianą wartości V_n (stosunek cząstek dużych do małych) na V_w oznaczający stosunek liczby cząstek występujących w układzie w większej ilości do liczby cząstek występujących w układzie w mniejszej ilości. Tak zmodyfikowane równanie Müllera przyjmuje następującą postać:

$$N_t + n_t = \frac{n_w}{1 + \frac{t}{T_{n_w}}} \left[1 + \frac{\lambda}{(\lambda \cdot V_w + 1) \cdot \left(1 + \frac{t}{T_{N_0}}\right)^2 - 1} \right] \quad (3)$$

Równanie to sprawdzono dla $t = 0$ i uzyskano poprawną zależność $N_t + n_t = N_0 + n_0$. Tak zmodyfikowane równanie „liczy poprawnie” zarówno symulowane przypadki, w których liczba cząstek dużych jest większa, aniżeli małych, jak też odwrotnie, czyli wtedy, gdy liczba cząstek dużych jest mniejsza aniżeli liczba cząstek małych. Średnie odchylenia Δ są zadowalająco niskie i nie odbiegają już od Δ Smoluchowskiego.

Wnioski

1. W zakresie opisanym w niniejszej pracy symulowana agregacja zachodzi według modelu *cząstka-grono* i jest procesem koagulacji szybkiej oraz perikinetycznej, spełniającym równanie Smoluchowskiego.
2. Przy stosunku promienia cząstek dużych do promienia cząstek małych przekraczającym 10 proces symulowanej koagulacji nie spełnia równania Müllera, ciągle w zadowalającym stopniu, spełniając równanie Smoluchowskiego.
3. Modyfikacja równania Müllera zaproponowana w niniejszej pracy umożliwia obliczanie liczby cząstek w układzie pod warunkiem odpowiedniego zróżnicowania liczb cząstek „dużych” i „małych”.

Literatura

- [1] Chen LA, Serad GA, Carbonell RG. *Braz J Chem Eng.* 1998;15(4):1-15.
- [2] Lee DG, Bonner JS, Garton LS, Ernest AN, Autenrieth RL. *Water Res.* 2002;36:1056-1066.
- [3] Kovalchuk N, Starov V, Langston P, Hilal N. *Colloid J.* 2009;71:503-513.
- [4] Li XY, Zhang JJ. *J Colloid Interface Sci.* 2003;262:149-161.
- [5] Yang G, Biswas P. *J Colloid Interface Sci.* 1999;211:142-150.
- [6] Ratnaweera H, Gjessing E, Oug E. *Water Sci Technol.* 1999;40(9):89-95.
- [7] Smoczyński L, Bukowski Z, Wardzyńska R, Załęska-Chróst B, Dłużyńska K. *Water Environ Res.* 2009;81:348-356.
- [8] Smoluchowski MZ. *Phys Chem.* 1917;92:129-168.
- [9] Müller H. *Kolloid-Z.* 1926;38:1-12.
- [10] Wiegner G, Tuorila P. *Kolloid-Z.* 1926;38:3-15

COMPUTER SIMULATION OF COAGULATION PROCESS OF SUSPENDED SOLIDS

Chair of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: This study investigated the coagulation rate of a computer-simulated system comprising spherical sol particles and spherical coagulant particles. The quantitative proportions of both particle types satisfied the computer-simulated "coagulation threshold" which remained similar to that observed in natural systems, such as wastewater treatment plants. The results of kinetic tests have been tested in view of first-order and second-order reactions as well as classical Smoluchowski and Müller equations. The results noted in this group of tests supported the negative verification of selected methods and concepts in the theory of bidispersive sol coagulation. Attempts were made to modify the Müller equation for selected boundary conditions.

Keywords: simulation, coagulation, sol