

MICHAŁ DYLAĞ¹, JERZY ROSIŃSKI², WIESŁAW SZATKO

MODELLBILDUNG DES FLOCKULATIONSPROZESSES IM ROHRREAKTOR

MODELLING OF FLOCCULATION IN THE TUBULAR REACTOR

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse der Modellbildung des Flockulationsprozesses im Rohrreaktor mit endlicher Längsvermischung vorgestellt und ausführlich diskutiert, wobei einige Parameter durch Anpassung an die experimentelle Wege ermittelt werden müssen.

Schlüsselwörter: Flockulation, Rohrreaktor, mittlerer Geschwindigkeitsgradient, Wachstum- und Flockenzerstörung

Abstract

The results of the simplified modeling of flocculation process conducted in a tubular reactor was presented. The model, built for the restricted conditions of back mixing requires the determination of the coefficients based on the results of experimental studies.

Keywords: flocculation, tubular reactor, the average velocity gradient, growth and decay flocs

¹ Prof. dr hab. inż. Michał Dylağ, Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, Kraków.

² Dr inż. Jerzy Rosiński, dr inż. Wiesław Szatko, Politechnika Krakowska.

1. Einführung

Unter Flockung sollen Vorgänge wie Koagulation, Flockulation und Mitfällung verstanden werden, mit denen man eine Agglomeration kolloidal gelöster oder suspendierter Inhaltsstoffe z. B. des Wassers zu größeren, mechanisch leicht absehbaren Partikeln herbeiführen kann.

Flockungsverfahren werden seit vielen Jahren in der Aufbereitung von Erzen und Kohlen angewendet. Eine zunehmende Bedeutung erlangen sie bei der Trink- und Brauchwasseraufbereitung und in der Abwasserreinigung, wo sie häufig auch in Kombination mit Fällungsreaktionen eingesetzt werden.

2. Formulierung des Problems

Die Flockung erfolgt häufig in besonderen Flockungsreaktoren, die auch als Flocker bezeichnet werden. Nach Überprüfung des Standes der Technik, lassen sich gegenwärtige Apparate in 4 Reaktortypen unterscheiden, wobei die Aufteilung nach der Wirkungsprinzip und Konstruktionsmerkmale vorgeschlagen wurde.

1. **Wirbelschichtflocker:** hier werden im Reaktor sehr hohe Flockenkonzentrationen in einer Flockenwirbelschicht aufrecht erhalten, um den an der Flockenbildung beteiligten Partikeln möglichst viele Kontaktmöglichkeiten zu bieten. Der Energieeintrag erfolgt rein hydraulisch. Die benötigten mittleren Verweilzeiten für die Flockenbildung betragen 15 – 100 min, wenn man die Hälfte des Apparatevolumens für die Mischung und Flockenbildung und die andere Hälfte für die Sedimentation zugrunde legt.
2. **Rührflocker:** dies sind Anlagen mit getrennter Flockenbildung in Flockungsreaktoren mit eingebauten Rührwerken und Abscheidung der Flocken in einer separaten Sedimentations- oder Filtrationsstufe. Der Energieeintrag in die Flüssigkeit kann hier unabhängig vom Durchsatz variiert werden. Die Flockenkonzentrationen sind in der Regel nicht so hoch, genügend Kontaktmöglichkeiten ergeben sich durch höhere Geschwindigkeitsgradienten. Die mittleren Verweilzeiten werden für 1 ÷ 4-stufige Reaktoren mit 4 ÷ 100 min. angegeben.
3. **Strömungsflocker:** sie werden von Strömungskanälen, Rohren oder Becken mit mehrmaliger Umlenkung gebildet. Der Energieeintrag kann wie beim Wirbelschichtflocker nicht unabhängig vom Durchsatz variiert werden. Obwohl diese Apparate in letzter Zeit häufiger eingesetzt werden, findet man in den Literatur keine Hinweise [1, 2, 3].
4. **Festbettflocker:** sind Volumenfilter mit einer Flockungsmitteldosierung durch den Lückenraum der Partikelschicht. Flockenbildung und -ablagerung sind räumlich kaum zu trennen.

3. Ziel der Arbeit

Will man die mittleren Verweilzeiten und damit die Baugrößen der Flocken erheblich verringern, so sollten diese ein möglichst homogenes Geschwindigkeitsgradientenfeld und

ein enges Verweilzeitspektrum besitzen, Eigenschaften, die von Spaltströmungen erwartet werden können.

Diese Überlegungen führen zu dem Zylinderrührerflocker und zum Rohrflocker, zwei Reaktortypen, die bisher nicht systematisch in Hinblick auf ihre Flockereigenschaften untersucht wurden.

Es werden daher an einem von zwei genannten Reaktortypen Labor- und Pilotversuche durchgeführt, mit denen geklärt werden soll, ab es sich gelingt, die Flockenbildung mit Hilfe eines Flockungsmodells zu beschreiben. Um die angegebene Aufgabe erfüllen zu können, wurde folgende Annahme getroffen: „unter dem Begriff der Flockung wird der Gesamtprozess verstanden, der zur Ausbildung gut abscheidbarer Flocken führt“. So hat man, ohne Betrachtung von Fällungsvorgängen, grundsätzlich zwischen zwei gleichzeitig ablaufenden Mechanismen zu unterscheiden.

Zum einen ist es die Entstabilisierung eines stabilen Kolloides, mit deren Hilfe molekular oder kolloidal gelöste Stoffe in einen agglomerationsfähigen Zustand überführt werden können. Zum anderen handelt es sich um Transportmechanismen wie Diffusion und Konvektion, durch welche sich die flockungsfähigen Partikeln einander nähern und anschließend miteinander reagieren können.

4. Vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Flockulation im Reaktoren mit endlicher Längsvermischung

4.1. Einflussgrößen

Bei der Flockung kolloidaler Substanzen treten eine Reihe von Einflussgrößen auf, von denen jedoch nur etwa die Hälfte in praktisch betriebenen Flockungsreaktoren variiert werden.

So werden z. B.:

- die Temperatur,
- Art und Konzentration suspendierten Partikel, als nicht gezielt veränderbare Einflussgrößen angesehen,
- Art und Konzentration gelöster flockungshemmender Fremdstoffe.

Sie bestimmen jedoch weitgehend die zur Erreichung eines erwünschten Flockungsergebnisses erforderlichen Betriebsparameter wie:

- die Konzentration des Flockungsmittels,
- die Konzentration des Flockungshilfsmittels,
- die Konzentration weiterhin zugegebener Säuren oder Laugen zur Einstellung eines günstigen Flockungs-pH-Wertes,
- den mittleren Geschwindigkeitsgradienten
- und die mittlere Verweilzeit.

Das Flockungsergebnis hängt ferner von der Verweilzeitverteilung und der örtlichen Verteilung des Geschwindigkeitsgradienten ab, welche von der Bauart de Reaktors bestimmt werden.

4.2. Beschreibung des verwendeten Modells und Lösung der Differenzialgleichungen

4.2.1. Makroflocken, Mikroflocken, Restkolloide

Betrachtet man den Transport der Feststoffe durch die gesamte Flockungsanlage, so lässt sich nicht abschätzen, in welcher Form die Feststoffe am Eingang und am Ausgang des Reaktors vorliegen. Die beiden schematischen Darstellungen in Bild 1 und Bild 2 zeigen qualitativ das stetige Partikelwachstum längs des Koagulations- bzw. des Reaktors bei eingeschränkter Längsvermischung.

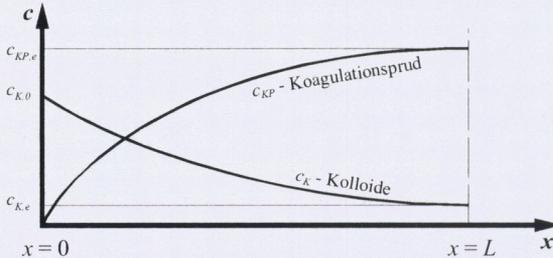


Bild 1. Schematische Darstellung der Konzentrationsverläufe im Koagulationsreaktor (Mikroflockenbildung)

Fig. 1. Concentration changes vs. the length of the reactor (the microflocs formation)

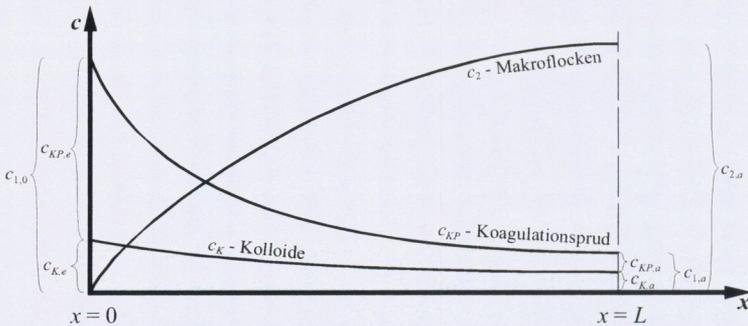


Bild 2. Schematische Darstellung der Konzentrationsverläufe im Koagulationsreaktor (Makroflockenbildung)

Fig. 2. Concentration changes vs. the length of the reactor (the macroflocs formation)

Vor der Zumischung des Flockungsmittels liegt der gesamte Feststoff in Form von Kolloiden vor, nach der Zumischung nimmt die Konzentration derselben c_K in Strömungsrichtung stetig ab (Bild 1). Gleichzeitig nimmt die Konzentration der Koagulationsprodukte c_{KP} von Null an stetig zu. Kann die Koagulation abgeschlossen werden, so streben die

Konzentrationen der Kolloide und der Koagulationsprodukte am Ausgang des Koagulationsreaktors einem Wert zu den Koagulationsprodukten und welcher zu nicht reagierten oder neu entstandenen Kolloiden zu zählen ist, ist für die weitere Betrachtung sekundär. Sie könnte jedoch so erfolgen, dass alles, was sich durch Sedimentation abscheiden lässt, den Koagulationsprodukten, die hier auch als Mikrofloccen bezeichnet werden, zugerechnet wird. Die Trübungsmessung nach Abschluss der Koagulation erfasst jedoch beide Anteile, die Mikrofloccen und die Restkolloide. Für den Vergleich der Messwerte mit einem einfachen Flocculationsmodell ist es vorteilhafter, diesen Messwert als Eingangsgröße in den Flocculationsreaktor zu verwenden und unter Berücksichtigung des geringen Restgehaltes der Kolloide als Eingangskonzentration der Mikrofloccen anzusehen

$$c_{1,0} = c_{KP,e} + c_{K,c} \quad (1)$$

Die Koagulationsprodukte und die verbliebenen Kolloide werden am Eingang des Flocculationsreaktors mit dem Floccungshilfsmittel vermischt. Die Masse des Floccungshilfsmittels ist jedoch gering und kann bei dieser Betrachtung voll nachlässig werden. Alle Anteile nehmen an der Makrofloccenbildung teil, und die Konzentration der Kolloide und der Koagulationsprodukte nehmen längs des Flocculationsreaktors stetig ab (Bild 2). Gleichzeitig steigt die Konzentration der Makrofloccen c_2 sehr schnell an. Die den Flocculationsreaktor verlassende Suspension enthält demnach Makrofloccen, einen Restgehalt Kolloide und einen Restgehalt an Koagulationsprodukten.

Nach Abscheidung der Makrofloccen und eines Teils der Mikrofloccen durch Sedimentation wird photometrisch der Feststoffgehalt des Klarlaufs bestimmt. Zu beachten ist, dass der Anteil der verbliebenen Mikrofloccen von den Sedimentationsbedingungen abhängt. In Hinblick auf eine

- praxisgerecht durchgeführte Sedimentation und
- eine Vermeidung komplizierter Messtechnik soll auch hier vereinfachend angenommen werden, dass der aufgenommene Messwert als Konzentration der verbliebenen Mikrofloccen anzusehen ist.

$$c_{1,a} = c_{KP,a} + c_{K,a} \quad (2)$$

4.3. Formulierung des Modellierungsproblems

Das nun folgende mathematische Modell für die Flocculation in Reaktoren mit endlicher Längsvermischung besteht aus einer Stoffbilanz für die messtechnisch erfasste Konzentration der Mikrofloccen c_1 und dazugehörigen Anfangs- und Randbedingungen.

Die Gl. (2) zeigt die Verknüpfung der beiden Transportterme des axialen Dispersions-Pfropfenströmungsmodells mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Änderung der Mikrofloccenkonzentration. Die Verwendung dieses Dispersionsmodells setzt voraus, dass sich der Transport der im Fluid enthaltenen Mikrofloccen im Flocculationsreaktor in keiner Weise von dem Transport der Fluidteilchen selbst unterscheidet. Für diesen Fall wurde die Gültigkeit des Dispersionsmodells in vorhergehenden Untersuchungen zur Verweilzeitverteilung bestätigt [5].

$$0 = \bar{w} \cdot \frac{dc_1}{dx} + D_a \cdot \frac{d^2c_1}{dx^2} + r \quad (3)$$

Ein geeigneter Geschwindigkeitsansatz für den Reaktionsterm in Gl. (3) kann aus der Literatur des Problems genommen sind festgelegt werden [2].

$$r = r_B + r_Z \quad (4)$$

Mit der Annahme, dass nur Mikrofloken in den Reaktor gelangen und die Partikelgrößenverteilung δ schnell einem Endwert zustrebt, kann mit m_1 als Partikelmasse einer Mikrofloke und $c_1 = n_1 \cdot m_1$ ab Massenkonzentration für die Flokenbildungsreaktion in Anlehnung an folgenden Gl. (5):

$$r_B = K_B \cdot c_1 \cdot \bar{G} \quad (5)$$

Der Flokenzerfall soll als Abhängig von der Konzentration der Makrofloken c_2 und einer m -ten Potenz des mittleren Geschwindigkeitsgradienten \bar{G} betrachtet werden:

$$r_Z = K_Z \cdot c_2 \cdot \bar{G}^m \quad (6)$$

Werden die Gl. (5) und Gl. (6) in Gl. (3) eingesetzt, so ergibt sich für die Bilanzgleichung der Mikrofloken:

$$0 = -\bar{w} \cdot \frac{dc_1}{dx} + D_a \cdot \frac{d^2c_1}{dx^2} - K_B \cdot c_1 \cdot \bar{G} + K_Z \cdot c_2 \cdot \bar{G}^m \quad (7)$$

Zur Lösung dieser Differenzialgleichung werden zwei Randbedingungen benötigt. Die erste Randbedingung erhält man aus einer Stoffbilanz am Eingang des Flockulationsreaktors

$$\bar{w} \cdot c_1 \Big|_{x=0} = \bar{w} \cdot c_1 \Big|_{x=+0} - D_a \cdot \frac{dc_1}{dx} \Big|_{x=+0} \quad (8)$$

Zur Verdeutlichung der Gl. (8) wurde der Konzentrationsverlauf in Bild 3 dargestellt. Außerhalb des Reaktors soll der Transport der Partikeln alleine durch Konvektion, innerhalb aber durch Konvektion und Dispersion geschehen. Man erkennt, dass diese Randbedingungen einen Konzentrationsprung am Eingang des Reaktors voraussetzt. Dieser Konzentrationsprung entsteht immer dann, wenn der Stofftransport durch Dispersion außerhalb des Bilanzgebietes vernachlässigt werden kann.

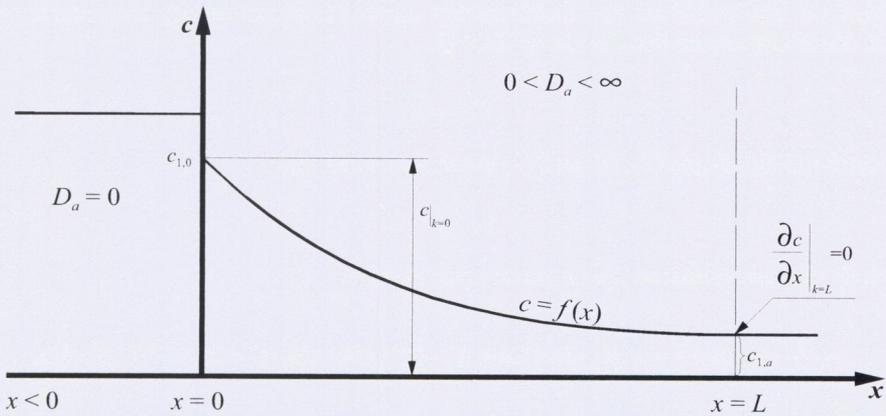


Bild 3. Graphische Darstellung der Randbedingungen nach Gl. (8) und Gl. (9)

Fig. 3. Boundary conditions for equations (8) and (9)

Die zweite Randbedingung

$$\left. \frac{dc_1}{dx} \right|_{x=L} = 0 \quad (9)$$

besagt, dass die Flockulation am Ausgang des Reaktors abgeschlossen ist und außerhalb des Bilanzgebietes keine Änderung der Konzentration mehr stattfindet (siehe Bild 3).

Werden die Konzentrationen c_1 und c_2 als Trockenstoffmasse je Volumeneinheit aufgefasst, so können dieselben auf die dem Reaktor zugeführte Trockenstoffmasse.

$$c_{1,0} = c_1 + c_2 \quad (10)$$

bezogen werden.

$$C = \frac{c_1}{c_{1,0}} \quad (11)$$

$$C_2 = \frac{c_2}{c_{1,0}} = 1 - C \quad (12)$$

Durch Einführung der dimensionslosen Länge des Reaktors

$$X = \frac{x}{L} \quad (13)$$

der Bodensteinzahl

$$Bo = \frac{\bar{w} \cdot L}{D_a} \quad (14)$$

als Maß für das Verhältnis von Stofftransport durch Pfropfenströmung zum Stofftransport durch axiale Dispersion und der Camp-Zahl Ca

$$Ca = \bar{G} \cdot t_v \quad (15)$$

können die Gleichungen (7), (8) und (9) unter Beachtung von

$$c_1 \Big|_{x=0} = c_{1,0} \quad (16)$$

ebenfalls in dimensionsloser Form geschrieben werden:

$$-\frac{d^2c}{dX^2} = Bo \cdot \frac{dC}{dX} + (K_B \cdot Bo \cdot Ca + K_Z \cdot \bar{G}^{m-1} \cdot Bo \cdot Ca) \cdot C = K_Z \cdot \bar{G}^{m-1} \cdot Bo \cdot Ca \quad (17)$$

$$1. \text{ RB:} \quad 1 = C \Big|_{x=0} - \frac{1}{Bo} \cdot \frac{dC}{dX} \Big|_{x=0} \quad (18)$$

$$2. \text{ RB:} \quad \frac{dC}{dX} = 0 \quad (19)$$

4.4. Lösung und Diskussion

Die Gl. (17) ist eine inhomogene Differenzialgleichung 2. Ordnung mit konstanten Koeffizienten. Blaudzun [6] löste diese Differenzialgleichung unter Beachtung der Randbedingungen Gl. (18) und Gl. (19). Er erhielt eine Gleichung für die Konzentration der Mikrofloeken am Ausgang des Flockulationsreaktors, die sich in anderer Form auch folgendermaßen schreiben lässt.

$$c \Big|_{x=1} = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot K_B \cdot Bo \cdot e^{Bo}}{(K_B + K_Z \cdot \bar{G}^{m-1}) \cdot (\lambda_1 \cdot e^{\lambda_1} - \lambda_2 \cdot e^{\lambda_2})} + \frac{K_Z \cdot \bar{G}^{m-1}}{K_B + K_Z \cdot \bar{G}^{m-1}} \quad (20)$$

mit

$$\lambda_{1,2} = \frac{Bo}{2} + \sqrt{\frac{Bo^2}{4} + K_B \cdot Bo \cdot Ca + K_Z \cdot \bar{G}^{m-1} \cdot Bo \cdot Ca} \quad (21)$$

Die Konzentration der Mikrofloeken am Ausgang des Reaktors ist demnach eine Funktion von 4 dimensionslosen Parametern:

$$C \Big|_{x=1} = f(K_B, K_Z \cdot \bar{G}^{m-1}, Ca, Bo) \quad (22)$$

Diese 4 Parameter berücksichtigen den Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeiten der Flockenbildung und der Flockenzerstörung, des Energieeintrages und der Längsvermischung.

5. Schlussbemerkungen

Der mittlere Geschwindigkeitsgradient \bar{G} , die Camp-Zahl Ca und die Bodenstein-Zahl Bo sind Größen, die bei der Ermittlung der tatsächlichen Resttrübstoffkonzentrationen in den Experimenten vorgegeben werden. Diese können nach den Ausführungen in der Literatur [1] berechnet und in Gl. (22) eingeführt werden. Die verbleibenden Größen K_B , K_Z und der Flockenzerstörungsexponent m – müssen durch Auspassung des vorgeschlagenen Modells an die experimentellen Ergebnisse ermittelt werden.

Kernstück des vorgeschlagenen Rechenprogramms zur Anpassung der Gl. (22) an die Messergebnisse, wird ein Bibliotheksprogramm. Dieses Programm löst nach der Methode der kleinsten Quadrate n nichtlineare Gleichungen mit n Variablen durch Minimierung der Quadratsumme der Restbeträge nach der Gauss-Newton Methode. Ab Ergebnis liefert es für jeden eingegebenen Datensatz: c_t , \bar{G} , und Bo , die gesuchten Koeffizienten K_B und K_Z sowie m – mit einer bestimmten, im Programm zu fordernden Genauigkeit.

Die durchgeführten Rechnungsproben zeigen, dass in realen Flockungsreaktoren diese Parameter jedoch nicht unabhängig voreinander eingestellt werden können. Wird die Energieeintragzahl $Ca = \bar{G} \cdot t_v$ über den mittleren Geschwindigkeitsgradienten geändert, so verändern sich gleichzeitig auch die beiden Einflussgrößen K_Z , \bar{G} und die Bodensteinzahl Bo . Das Problem lässt sich jedoch durch eine komplizierte graphische Darstellung lösen [1].

Symbolverzeichnis

$Bo = \frac{\bar{w} \cdot L}{D_a}$	– Bodenstein-Zahl	[–]
c	– Konzentration, allgemein	[g/m ³]
$c_{1,0}, c_{1,a}$	– Konzentration der Mikrofloken am Eingang (0) bzw. am Ausgang (a) des Rohrreaktors	[g/m ³]
$c_{K,e}, c_{K,a}$	– Konzentration der Kolloide am Eingang (e) bzw. am Ausgang (a) des Rohrreaktors	[g/m ³]
$c_{KP,e}, c_{KP,a}$	– Konzentration der Koagulationsprodukte am Eingang (e) bzw. am Ausgang (a) des Rohrreaktors	[g/m ³]
c_2	– Konzentration der Makrofloken	[g/m ³]
$Ca = \left(\frac{P}{\eta \cdot V} \right)^{\frac{1}{2}}$	– Camp-Zahl	[–]
D	– Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
D_a	– Dispersionskoeffizient	[m ² /s]
G	– mittlerer Geschwindigkeitsgradient	[s ⁻¹]
K_B	– Koeffizient der Flockenbildung	[–]
K_Z	– Koeffizient der Flockenzerstörung	[s]
L	– Reaktorlänge	[m]
P	– eingebrachte Leistung	[N·m/s]
r	– summarische Reaktionsgeschwindigkeit	[g/m ³ ·s]

t_v	– mittlere Verweilzeit	[s]
V	– nutzbares Reaktorvolumen	[m ³]
λ	– Eigenwert der Differenzialgleichung	[–]
ν	– kinematische Viskosität	[m ² /s]

Literaturverzeichnis

- [1] Wen C. Y., Fan L. T.: *Models for flow systems and chemical reactors*, Verlag Marcel Dekker, New York 1975.
- [2] Delichatsios A., Probst R. F.: *Scaling laws for coagulation and sedimentation*, J. WPCF, 5, (1975), 941-949.
- [3] Gregory J.: *Flocculation in laminar tube flow*, chem. Eng. Sci., 36, (1981), 1789-1794.
- [4] Grohmann A.: *Über die Anwendung der Flockenbildung in Rohren zur Wasserreinigung und Phosphatelimination*, Z. Wasser-Abwasser-Forschung, 14, (1981), 194-209.
- [5] Reiter M., Schmidt M., Wiesmann L.: *Flocculation im durchströmten Zylinderrührer*, GWF-Wasser-Abwasser, 120, (1979), 176-182.
- [6] Blaudzun B.: *Berechnung eines Zylinderrührflockers unter Berücksichtigung der axialen Dispersion*, Diplomarbeit, TU-Berlin, Berlin 1977.
- [7] Thomas D. G.: *Turbulent disruption of flock in small particle size separation*, J. AICHE, 10, (1964), 517-523.
- [8] Argmann Y., Kaufmann W. J.: *Turbulence and flocculation*, J. San. Eng. Div. ASCE, 96, (1970), 223-239.

This study was conducted within the research grant No 0264/B/H03/2011/40 funded by the National Science Centre.