

MICHAŁ DYLAĞ, JERZY ROSIŃSKI, JERZY KAMIEŃSKI*

ERSTELLUNG VON MODELLGLEICHUNGEN
ZUR BESCHREIBUNG VON
PARTIKELWECHSELWIRKUNGEN
BEI FLOCKUNGSPROZESSEN

TEIL 2: POPULATIONSGLEICHUNGEN DER FLOCKEN UND DER PRIMÄRPARTIKELN

MODELOWANIE WZAJEMNEGO ODDZIAŁYWANIA
CZĄSTEK W PROCESIE FLOKULACJI

CZĘŚĆ 2: RÓWNANIA BILANSU POPULACJI DLA FLOKUŁ I CZĄSTEK PIERWOTNYCH

Zusammenfassung

Nach einer kurzer Einführung in die physikalisch-chemischen Grundlagen von Flockungsprozessen erfolgt die Ableitung des Rechenmodells. Die resultierenden Populationsbilanzen beschreiben die Anzahl der Flocken und Primärpartikeln als Funktion der Partikelgröße und die örtlichen Verteilung im Flockungsreaktor. Zur Beschreibung der Wechselwirkungskinetik durch Partikelagglomeration, Bruch und Erosion wurden Ansätze aus der Literatur verwendet und teilweise modifiziert, um lokale Unterschiede bei den Partikelgrößenverteilungen im Flockungsreaktor besser wiedergeben zu können.

Schlüsselworte: Quell- und Senkenterme, Wechselwirkungskinetik, Kollisionshäufigkeit, Verteilungsdichtefunktion, Kollisionsfrequenz, Agglomerationseffektivität, Tochterpartikelverteilung, Tochterpartikelanzahl

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono fizykochemiczne podstawy flokulacji, a następnie poszukiwaną postać modelu obliczeniowego. Będąc nim równania bilansu populacji opisują liczbę flokuł oraz cząstek pierwotnych jako funkcje wielkości cząstek oraz ich miejscowego rozkładu w objętości reaktora. W celu modelowania kinetyki wzajemnego oddziaływania procesów składowych aglomeracji cząstek, ich pękania oraz erozji posłużono się zależnościami literaturowymi, częściowo je modyfikując, by uzyskać lepszy opis uwzględniający różnice w rozkładach wielkości cząstek.

Słowa kluczowe: człony źródłowe i dyssypacyjne, kinetyka wzajemnych oddziaływań, efektywność zderzeń, funkcja gęstości rozkładu, częstość zderzeń, efektywność aglomeracji, gęstość rozkładu cząstek wtórnych, liczba cząstek wtórnych

* Prof. dr hab. inż. Michał Dylağ, dr inż. Jerzy Rosiński, prof. dr hab. inż. Jerzy Kamiński, Instytut Aparatury Przemysłowej i Energetyki, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

Symbolverzeichnis

a	– Parameter der Γ -Verteilung
a^*, b^*, c^*, d^*	– Parameter im Gl. (21)
B	– Konstante der „Abrieb“
D	– Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
f	– Volumetrische Verteilungsdichtefunktion [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$]
G	– Mittlerer Geschwindigkeitsgradient [s^{-1}]
k_B	– Boltzmannkonstante [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]
k_i	– Modellparameter
k^*	– Anpassungsparametern
M, m	– Masse [kg]
N	– Teilchenanzahl
q	– Ereignisfrequenz [$\text{s}^{-1}, \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
Q	– Quellterm [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
r	– Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
r	– Radius [m]
S	– Senkenterm [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
T	– absolute Temperatur [K]
t	– Zeit [s]
v	– Betrag der Geschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
w	– Wahrscheinlichkeit für die Art eines Tochterpartikels (Primärpartikel oder Flocke)
\vec{x}	– Ortsvektor [m]
$x, y, z,$	– Koordinaten [m]
z	– Tochterpartikelanzahl
α	– Agglomerationseffektivität
β	– Tochterpartikelverteilung [kg^{-1}]
ε	– Energiedissipationsrate [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$]
λ	– Kolmogorovscher Maßstab [m]
η	– Dynamische Viskosität [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
ρ	– Stoffdichte [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Indizes

1, 2	– Partikel 1, Stoff 1, Partikel 2, Stoff 2
<i>aggl</i>	– Agglomeration
<i>br</i>	– Bruch
<i>er</i>	– Erosion
<i>f</i>	– Flocke
<i>ff</i>	– Wechselwirkung zwischen Flocken
<i>fp (pf)</i>	– Wechselwirkung zwischen Flocken und Primärpartikeln
<i>grenz</i>	– Integrationsgrenze
<i>i</i>	– Zählindex für Bilanzwerte
<i>koll</i>	– Kollision

<i>lam</i>	– laminare Strömung
<i>max</i>	– Maximalwert
<i>min</i>	– Minimalwert
<i>p</i>	– Primärpartikel
<i>pp</i>	– Wechselwirkung zwischen Primärpartikeln
<i>turb</i>	– turbulente Strömung
<i>u</i>	– Untere Grenze
<i>x, y, z</i>	– <i>x, y, z</i> -Richtung
+	– Zuwachs
–	– Verlust

1. Einleitung

Nachfolgendem Artikel soll im Bezug auf seinem ersten Teil, der schon im [1] veröffentlicht wurde, angesehen werden.

Um eine Beschreibung der Anzahl von Flocken und Primärpartikeln als Funktion der Partikelgröße und der örtliche Verteilung im Flockungsapparat zu bekommen, wurden die Populationsbilanzen formuliert.

Die Primärpartikel sind dabei die Teilchen, die zu Beginn der Flockungsreaktion vollständig dispergiert im Reaktor vorliegen. Durch die Unterscheidung von Partikelart und -größe sollte die betrachtete Eigenschaftsverteilung formal zweidimensional werden. Da die Eigenschaft Partikelart aber nur die Ausprägungen „Primärpartikel“ und „Flocke“ umfasst, werden für jede Partikelart getrennte Populationsbilanzen formuliert, die nur noch eindimensional in der Eigenschaft sind und über Wechselwirkungsterme mit einander verknüpft werden.

2. Populationsgleichungen der Flocken

Die Formulierung der Populationsgleichungen für die Flocken müssen die Quell- und Senkenterme der allgemeinen Populationsbilanzen [29] spezifiziert werden, welche die Agglomerations- Bruch- und Erosionsvorgänge bezeichnen. Spielman [2] hat zum ersten Mal diese grundlegende Form der Populationsbilanzierung zur Beschreibung von Flockungsvorgängen vorgeschlagen, wobei der Einfluss eines Strömungsfelds und eine Unterscheidung zwischen Primärpartikeln und Flocken nicht berücksichtigt wurden. Weiterhin dienen die in [3] formulierten Grundlagen als Ausgangspunkt für das nachfolgende Rechenmodell [30].

2.1. Wechselwirkungen

Die grundlegende Frage bei der Formulierung der Quell- und Senkenterme in Populationsbilanzen für die Flocken lautet, wie sich die Anzahl von Flocken einer bestimmten Masse m_f durch die auftretenden Partikelwechselwirkungen ändert. Zur Erläuterung dient die Abbildung 1.

Flocken sind als unregelmäßig geformte Partikel dargestellt, die schwarzen Punkte symbolisieren die Primärpartikel.

Eine Flocke der Masse m_f kann entstehen, indem sich zwei kleinere Flocken, zwei Primärpartikel oder ein Primärpartikel und eine Flocke zusammenlagern und dadurch eine neue Flocke der Masse m_f bilden. Für die Anzahl der Flocken der Masse m_f findet damit ein Zuwachs durch Agglomeration statt.

Entsprechend kann sich eine Flocke der Masse m_f mit einer beliebigen anderen Flocke oder einem Primärpartikel zusammenlagern und eine größere Flocke der Masse $m > m_f$ bilden. Damit verschwindet eine Flocke der Masse m_f , es ergibt sich ein Verlust durch Agglomeration.

Analoge Überlegungen lassen sich für die Beschreibung der Flockenzerstörung durch Bruch oder Erosion durchführen. Die Unterscheidung zwischen Flockenbruch und Flockenerosion beruht auf den diesen Prozessen zugrundeliegenden physikalischen Vorstellungen [3].

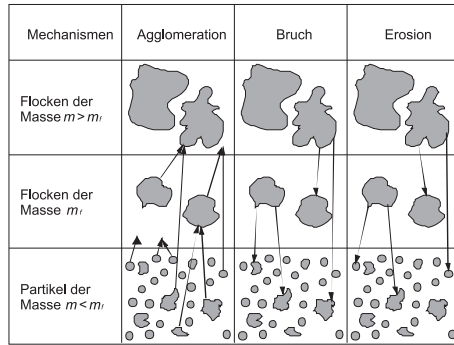


Bild 1. Mechanismen zur Veränderung der Flockenkonzentration
Rys. 1. Mechanizmy zmian stężenia flocuł

Ein Flockenbruch wird von allem durch Trägheits- und Druckkräfte ausgelöst, die aufgrund lokaler Geschwindigkeitsgradienten im Strömungsfeld des Flockungsreaktors auf eine Flocke einwirken.

Die Flockenerosion wird durch die Einwirkung von Scherkräften verursacht, wobei kleine Partikel aus der Oberfläche einer Flocke herausgelöst wurden [4].

Die Anzahl von Flocken der Masse m_f erhöht sich, wenn eine größere Flocke durch Bruch oder Erosion zerfällt und als Bruchstück eine kleinere Flocke der Masse m_f entsteht. Ebenso kann eine solche Flocke selbst durch Bruch oder Erosion zerstört werden, und Bruchstücke (Flocken oder Primärpartikel) mit den Masse $m < m_f$ entstehen daraus

$$\begin{aligned}
 Q_f(m_f, t) = & \int_{m_{f, \min}}^{m_f} r_{aggl, pf}^+ \left[(m_f - M_f)_p, M_f, t \right] dM_f + \\
 & + \frac{1}{2} \cdot \int_{m_{p, \min}}^{m_{p, aggl, grenz}^+} r_{aggl, pp}^+ \left[(m_f - M_p), m_p, t \right] dM_p \\
 & + \frac{1}{2} \cdot \int_{m_{f, \min}}^{m_f} r_{aggl, ff}^+ \left[(m_f - M_f), M_f, t \right] dM_f \\
 & + \int_{m_f}^{m_{f, \max}} r_{br, f}^+ (m_f, M_f, t) dM_f + \int_{m_f}^{m_{f, \max}} r_{er, f}^+ (m_f, M_f, t) dM_f
 \end{aligned} \tag{1}$$

Insgesamt kann also für jede Flockenklasse sowohl ein Zuwachs als auch eine Abnahme der Partikelanzahl durch Koagulation, Bruch und Erosion erfolgen.

Alle Ereignisse, die zur Erhöhung der Anzahl von Flocken der Masse m_f führen, sind mathematisch im Quellterm Q_f zusammengefasst.

Bei der Agglomeration eines Primärpartikel der Masse $(m_f - M_p)_p$ mit einer Flocke der Masse M_f entsteht eine Flocke der Masse m_f .

Der erste Summand beschreibt alle diesen bezüglich möglichen Koagulationsvorgängen zwischen Primärpartikeln (Index pf). Die Massen der beiden Stoffpartner können dabei alle Werte von $m_{f,\min}$ bis m_f annehmen. Um alle Kombinationen von Primärpartikeln der Masse $(m_f - M_p)_p$ und Flocken der Masse M_f zu berücksichtigen, muss über den entsprechenden Massenbereich integriert werden.

Die „Reaktionsgeschwindigkeit“ $r_{aggl, pf}^+$ für den Zuwachs durch Agglomeration bei Primärpartikel – Flocken – Stößen ist abhängig von der Konzentration der jeweiligen Stoßpartner. Prinzipiell können Agglomerationsvorgänge zwischen Primärpartikeln und Flocken auch durch eine Integration über Primärpartikelverteilung beschreiben werden, da gilt.

$$\int_{m_{f,\min}}^{m_f} r_{aggl, pf}^+ \left[(m_f - M_p)_p, M_f, t \right] dM_f = \int_{m_{p,\min}}^{m_{p,aggl, grenz}^+} r_{aggl, fp}^+ \left[(m_f - M_p), M_p, t \right] dM_p \quad (2)$$

Der zweite Term im (Gl. 1) berücksichtigt die Koagulation zweier Primärpartikel (Index pp) und der dritte Term den Zuwachs durch Agglomeration zweier Flocken (Index ff) mit den Masse $M_f < m_f$. Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist notwendig, da ansonsten jede mögliche Partikelkombination doppelt gerechnet wird.

Der vierte Summand beschreibt den Zuwachs an Partikeln der Masse m_f durch Bruch von Flocken der Masse $M_f > m_f$. Da prinzipiell der Bruch jeder Flocke, die größer ist als m_f , zu einem Zuwachs bei Flocken der Größe m_f führen kann, wird über den Bereich von m_f bis $m_{f,\max}$ integriert. Dabei ist $m_{f,\max}$ die Masse der größten vorliegenden Flocke.

Entsprechend steht der fünfte Term der (Gl. 1) für den Zuwachs von Flocken der Masse m_f durch Erosion größerer Flocken.

Für die obere Integrationsgrenze $m_{p,aggl, grenz}^+$ in (Gl. 1) und (Gl. 2) gilt unter Voraussetzung von (Gl. 9) [1]

$$m_{p,aggl, grenz}^+ = \begin{cases} m_f & \text{für } m_f \leq m_{p,\max} \\ m_{p,\max} & \text{für } m_f > m_{p,\max} \end{cases} \quad (3)$$

Für den Senkenterm S_f bei Flocken der Masse m_f gilt

$$\begin{aligned} S_f(m_f, t) = & \int_{m_{f,\min}}^{m_{f,\max} - m_f} r_{aggl, f, f}^- (m_f, M_f, t) dM_f + \\ & + \int_{m_{p,\min}}^{m_{p,aggl, grenz}^-} r_{aggl, fp}^- (m_f, M_p, t) dM_p + \\ & + r_{br, f}^- (m_f, t) + r_{er, f}^- (m_f, t) \end{aligned} \quad (4)$$

Die beiden Integralterme beschreiben die Abnahme von Flocken der Masse m_f durch Agglomeration mit einer anderen Flocke oder einem Primärpartikel. Eine Flocke der Masse m_f kann mit einer beliebigen Flocke mit einer Masse zwischen $m_{f,\min}$ und $(m_{f,\max} - m_f)$ agglomerieren. Dadurch ergeben sich die entsprechenden Integrationsgrenzen bei der ersten Integration.

Die Masse eines mit Flocke agglomerierenden Primärpartikels darf höchstens so groß sein, dass eine Flocke der maximalen Größe $m_{f,\max}$ entstehen kann. Für die obere Integrationsgrenze $m_{p,\text{aggl},\text{grenz}}^-$ der Primärpartikel in (Gl. 4) gilt

$$m_{p,\text{aggl},\text{grenz}}^- = \begin{cases} m_{p,\max} & \text{für } m_f + m_{p,\max} \leq m_{f,\max} \\ m_{f,\max} - m_f & \text{für } m_f + m_{p,\max} > m_{f,\max} \end{cases} \quad (5)$$

Die beiden letzten Terme beschreiben den Verlust einer Flocke durch Bruch und Erosion. Die Kinetik hängt dabei nur von der Anzahl und der Masse der betrachteten Flocken selbst ab, somit ist keine Integration erforderlich.

3. Modellierung der Wechselwirkungskinetiken

Die zwischen den beiden Partikelarten auftretenden Wechselwirkungen sind in Bild 2 symbolisch dargestellt.

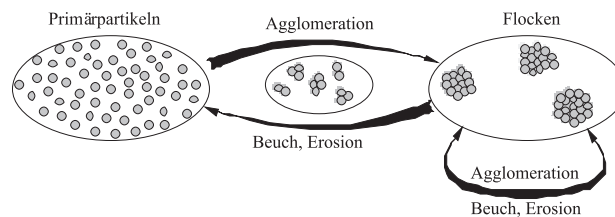


Bild 2. Wechselwirkungen zwischen Primärpartikeln und Flocken
Rys. 2. Schematyczne ujęcie wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami pierwotnymi i flokułami

Der Austausch zwischen beiden Partikelarten erfolgt also nur, wenn ein Primärpartikel mit einem anderen Teilchen zu einer Flocke durch Bruch oder Erosion zerstört wird und ein Primärpartikel als Tochterpartikel entsteht.

Die Modellierung der Wechselwirkungskinetik erfolgt in einer Form, wie sie teilweise schon zur Untersuchungen von Blasenwechselwirkungen angewandt wurde [5, 6, 27, 29]. Dazu sollen wieder nacheinander die Terme für Agglomeration, Bruch und Erosion betrachtet werden.

Die Zuwachsrate durch Agglomeration hängt zunächst von der Kollisionshäufigkeit r_{koll} ab, die angibt, wie oft zwei Teilchen bestimmter Art und Größe zusammenstoßen. Um eine Flocke der Masse m_f zu bilden, müssen zwei Partikel (Primärpartikel und/oder Flocken) der Massen $(m_f - M)$ und M zusammentreffen. Da sich theoretisch nach einem Zusammenstoß die beiden beteiligten Partikel wieder voneinander wegbewegen können, wird die Agglomerationseffektivität α als Verhältnis der Anzahl der tatsächlich zu einem

Agglomerat führenden Partikelstöße zur Gesamtanzahl der Partikelstöße eingeführt. Damit stellt α der Kehrwert des in Kapitel 4.4 [7] beschriebenen Stabilitätsfaktors dar. Für vollständig stabile Suspensionen folgt damit $\alpha = 0$, bei einer vollständig entstabilisierten Suspension gilt $\alpha = 1$. Für die Wechselwirkungskinetik gilt

$$\begin{aligned} r_{aggl,ff}^+ &= a_{ff} \left[(m_f - M_f)_f, M_f, t \right] \cdot r_{koll,ff} \left[(m_f - M_f)_f, M_f, t \right] \\ r_{aggl,pf}^+ &= a_{pf} \left[(m_f - M_f)_p, M_f, t \right] \cdot r_{koll,pf} \left[(m_f - M_f)_p, M_f, t \right] \\ r_{aggl,pp}^+ &= a_{pp} \left[(m_f - M_p)_p, M_p, t \right] \cdot r_{koll,pp} \left[(m_f - M_p)_p, M_p, t \right] \end{aligned} \quad (6)$$

je nachdem, ob ein Zusammenstoß zwischen zwei Flocken (Index ff), zwischen zwei Primärpartikeln (Index pp) oder zwischen einem Primärpartikel und einer Flocke (Index pf) erfolgt.

Die Kollisionshäufigkeit r_{koll} selbst ist abhängig von der Konzentration beider Stoßpartner, die durch die Verteilungsdichtefunktion f beschrieben wird. Zusätzlich eingeführt wird die sogenannte Kollisionsfrequenz q_{koll} , eine kinetische Größe, die selbst nicht mehr von der Partikelkonzentration abhängt. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} r_{koll,ff} &= q_{koll,ff} \left[(m_f - M_f)_f, M_f, t \right] \cdot f_f \left[(m_f - M_f)_f, t \right] \cdot f_f (M_f, t) \\ r_{koll,pf} &= q_{koll,pf} \left[(m_f - M_p), M_f, t \right] \cdot f_p \left[(m_f - M_f), t \right] \cdot f_f (M_f, t) \\ r_{koll,pp} &= q_{koll,pp} \left[(m_f - M_p), M_p, t \right] \cdot f_p \left[(m_f - M_p), t \right] \cdot f_p (M_p, t) \end{aligned} \quad (7)$$

Mit einer ähnlichen Überlegung lässt sich auch der Verlust durch Agglomeration beschreiben. Für die Rate r_{aggl}^- , mit der eine Flocke der Masse m_f durch Agglomeration mit einem anderen Partikel verschwindet, gilt je nach Art des Agglomerationspartners

$$\begin{aligned} r_{aggl,ff}^- &= \alpha_{ff} (m_f, M_f, t) \cdot r_{koll,ff} (m_f, M_f, t) = \\ &= \alpha_{ff} (m_f, M_f, t) \cdot q_{koll,ff} (m_f, M_f, t) \cdot f_f (m_f, t) \cdot f_f (M_f, t) \\ r_{aggl,fp}^- &= \alpha_{fp} (m_f, M_p, t) \cdot r_{koll,fp} (m_f, M_p, t) = \\ &= \alpha_{fp} (m_f, M_p, t) \cdot q_{koll,fp} (m_f, M_p, t) \cdot f_f (m_f, t) \cdot f_f (M_p, t) \end{aligned} \quad (8)$$

Die Häufigkeit, mit der ein Zuwachs von Flocken der Masse m_f durch Bruch größerer Flocken auftritt, hängt nicht nur von der Bruchkinetik, sondern auch von der Anzahl der Bruchstücke (Tochterpartikel), deren Größe und deren Art ab. Der erste Gesichtspunkt wird durch Einführung einer Tochterpartikel $z_{br}(M_f)$ berücksichtigt, der zweite durch die Verwendung einer sogenannten Tochterpartikelverteilung $\beta_{br}(m, M_f)$. Diese gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit beim Bruch einer Flocke der Masse M_f ein Tochterpartikel der Masse m (Primärpartikel oder Flocke) entsteht. Für die Reaktionskinetik bei Zuwachs durch Bruch gilt mit der Bruchfrequenz $q_{br,f}$

$$\begin{aligned} r_{br,f}^+(m_f, M_f, t) &= z_{br} \cdot \beta_{br}(m = m_f, M_f) \cdot w_{br,f}(m_f, t) \cdot r_{br,f}^-(M_f, t) = \\ &= z_{br} \cdot \beta_{br}(m = m_f, M_f) \cdot w_{br,f}(m_f, t) \cdot q_{br,f}(M_f, t) \cdot f_f(M_f, t) \end{aligned} \quad (9)$$

für $M_f > m_f$.

Hier ist $w_{br,f}(m_f, t)$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein durch Bruch entstehendes Tochterpartikel eine Flocke der Masse m_f ist. Analog ergibt sich für die Erosion

$$r_{er,f}^+(m_f, M_f, t) = z_{er} \cdot \beta_{er}(m = m_f, M_f) \cdot w_{er,f}(m_f, t) \cdot q_{er,f}(M_f, t) \cdot f_f(M_f, t) \quad (10)$$

für $M_f > m_f$.

Für die Kinetik beim Verlust durch Bruch und Erosion folgt mit diesem Überlegung

$$r_{br,f}^-(m_f, t) = q_{br,f}(m_f, t) \cdot f_f(m_f, t) \quad (11)$$

$$r_{er,f}^-(m_f, t) = q_{er,f}(m_f, t) \cdot f_f(m_f, t) \quad (12)$$

Damit sind die in den Gleichungen (1) und (4) eingeführten kinetischen Ansätze auf physikalischer Basis näher spezifiziert. Mit diesen Beziehungen ergibt sich aus der ursprünglichen Populationsgleichung (1) [1] die Formulierung

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_f(\vec{x}, m_f, t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} [v_x \cdot f_f(m_f)] - \frac{\partial}{\partial y} [v_y \cdot f_f(m_f)] - \frac{\partial}{\partial z} [v_z \cdot f_f(m_f)] + \\ &+ \frac{1}{2} \cdot \int_{m_f, \min}^m \alpha_{ff} [(m_f - M_f)_f, M_f] \cdot q_{koll,ff} [(m_f - M_f)_f, M_f] \cdot f_f [(m_f - M_f)_f] \cdot f_f (M_f) dM_f + \\ &+ \frac{1}{2} \cdot \int_{m_p, \min}^{m_p, aggl. \text{ grenz}} \alpha_{pp} [(m_f - M_p)_p, M_p] \cdot q_{koll,pp} [(m_f - M_p)_p, M_p] \cdot f_f [(m_f - M_p)_p] \cdot f_p (M_p) dM_p + \\ &+ \frac{1}{2} \cdot \int_{m_f, \min}^m \alpha_{pf} [(m_f - M_f)_p, M_f] \cdot q_{koll,pf} [(m_f - M_f)_p, M_f] \cdot f_p [(m_f - M_f)_p] \cdot f_f (M_f) dM_f + \\ &+ \int_{m_f}^{m_f, \max} z_{br} (M_f) \cdot \beta_{br} (m_f, M_f) \cdot w_{br,f} (m_f) \cdot q_{br,f} (M_f) \cdot f_f (M_f) dM_f + \\ &+ \int_{m_f}^{m_f, \max} z_{er} (M_f) \cdot \beta_{er} (m_f, M_f) \cdot w_{er,f} (m_f) \cdot q_{er,f} (M_f) \cdot f_f (M_f) dM_f - \\ &- \int_{m_f, \min}^{m_f, \max - m_f} \alpha_{ff} (m_f, M_f) \cdot q_{koll,ff} (m_f, M_f) \cdot f_f (m_f) \cdot f_f (M_f) dM_f - \\ &- \int_{m_f, \min}^{m_f, \max - m_f} \alpha_{fp} (m_f, M_f) \cdot q_{koll,fp} (m_f, M_f) \cdot f_f (m_f) \cdot f_p (M_p) dM_p - \\ &- q_{br,f} (m_f) \cdot f_f (m_f) - q_{er,f} (m_f) \cdot f_f (m_f) \end{aligned} \quad (13)$$

Die prinzipielle Abhängigkeit der einzelnen Terme von der Zeit t wurde hier der Übersichtlichkeit wegen nicht mehr explizit formuliert. In einem weiteren Modellierungsschritt muss nun die Spezifikation der kinetischen Ansätze erfolgen [29, 30].

3.1. Kollisionsfrequenz

In der Arbeit [7] wurde das Prinzip der Enstabilisierung der suspendierten Partikel durch Zugabe von Flockungsmitteln erläutert. Zur Bildung der Flocken ist nach der Entstabilisierung noch ein Transportschritt notwendig, der zum Zusammenstoß von Partikeln führt. Hierzu muss zwischen perikinetischer und orthokinetischer Partikelkollision unterschieden werden.

In einer grundlegenden Arbeit hat Smoluchowski [8] einen Ansatz für die perikinetische Kollisionsfrequenz zweier kugelförmiger Teilchen (Index 1 und 2) mit den Radien r_1 und r_2 abgeleitet, unter der Annahme stationärer Diffusion bei sich voneinander unabhängig bewegenden Partikeln

$$q_{koll,12}^{peri} = 4 \cdot \pi \cdot (D_1 + D_2) \cdot (r_1 + r_2) \quad (14)$$

Der Diffusionskoeffizient D_i eines kugelförmigen Partikels mit dem Radius r_i wird nach Stokes-Einstein [8] berechnet zu

$$D_i = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad \text{für } i = 1, 2 \quad (15)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B , der absoluten Temperatur T und der dynamischen Viskosität η .

Bei orthokinetischer Koagulation in einer laminaren Strömung mit dem mittleren Geschwindigkeitsgradienten G gilt für die Kollisionsfrequenz ebenfalls nach Smoluchowski [8]

$$q_{koll,12}^{lam} = \frac{4}{3} \cdot (r_1 + r_2)^3 \cdot G \quad (16)$$

Diese theoretisch abgeleitete Abhängigkeit gilt streng genommen nur für konstante Geschwindigkeitsgradienten und sich unabhängig voneinander bewegende Partikel.

In vielen Arbeiten zur Koagulation dienen Smoluchowskis Gleichungen bis heute zur Beschreibung von Kollisionsraten bei Partikelstoßen [9, 10].

Aufgrund von Messungen wurde die Vorstellung abgeleitet, dass die Koagulationsvorgänge durch Brownsche Molekularbewegung und durch laminare Konvektion voneinander unabhängig sind, solange die Brownsche Molekularbewegung des konvektiven Partikeltransports nicht überwiegt [11]. Beide Mechanismen dürfen dazu additiv überlagert werden.

Bei der Beschreibung von orthokinetischen Partikelkollisionen in turbulenten Strömungen ist die zu berücksichtigende Relativgeschwindigkeit zwischen den Teilchen abhängig davon, ob die Teilchenabmessungen größer oder kleiner als die kleinsten existierenden Turbulenzelemente sind. Deren Größe wird durch die so genannte Kolmogorovsche Mikroskala λ beschrieben. Es gilt [12]

$$\lambda = \left(\frac{\eta^3}{\rho^3 \cdot \varepsilon} \right)^{0,25} \quad (17)$$

mit der Fluidichte ρ und der turbulenten Energiedissipation ε . Im Dissipationsbereich der turbulenten Strömung ($r_i < \lambda$) überwiegt die Partikelkollision durch Relativbewegungen über Zusammenstöße durch Trägheitskräfte, und es gilt

$$q_{koll,12}^{turb} = k_1 \cdot G \cdot (r_1 + r_2)^3 \quad \text{für } r_i < \lambda \quad (18)$$

wobei diese Gesetzmäßigkeit ursprünglich für kollidierende Aerosoltropfen in einer turbulenten Gasströmung abgeleitet wurde [13]. Von verschiedenen Autoren [13, 14] werden Werte für k_1 zwischen 0,4 und 13,3 angegeben. Der mittlere Geschwindigkeitsgradient G wird bei turbulenter Strömung aus der im Flockungsreaktor dissipierten Energie errechnet zu [15]

$$G = \sqrt{\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\varepsilon}} \quad (19)$$

Werden dagegen die Partikelkollisionen durch Trägheitseffekte verursacht ($r_i > \lambda$) wird häufig ein Ansatz der Form

$$q_{koll,12}^{turb} = k_2 \cdot \varepsilon^{1/3} \cdot (r_1 + r_2)^{7/3} \quad \text{für } r_i > \lambda \quad (20)$$

verwendet [16]. Die angegebenen Werte der Konstanten k_2 liegen zwischen 2,1 und 4,3.

Dieser Zusammenhang wurde anhand anfänglich monodisperser koagulierender Partikel in einer isotrop-turbulenten Rohrströmung abgeleitet. Sind die Partikelradien beide gleich dem turbulenten Mikromaß λ , so ergibt sich unabhängig von der Dissipation ε und Fluidviskosität η mit (Gl. 18) ein um den Faktor 1,59 k_1/k_2 anderer Wert für die Kollisionsfrequenz als mit (Gl. 20)

$$q_{koll,12}^{turb} = \begin{cases} k_1 \cdot G \cdot (r_1 + r_2)^2 & \text{für } (r_1 + r_2) \leq r_u \\ a^* [(r_1 + r_2) - r_u]^3 \\ + b^* [(r_1 + r_2) - r_u]^{7/3} \\ + c^* [(r_1 + r_2) - r_u] + d^* & \text{für } r_u < (r_1 + r_2) < r_0 \\ k_2 \cdot \varepsilon^{1/3} (r_1 + r_2)^{7/3} & \text{für } (r_1 + r_2) \geq r_0 \end{cases} \quad (21)$$

Die Definitionsgrenzen r_u und r_0 werden angenommen zu $r_u = 0,5 \cdot \lambda$ und $r_0 = 2,0 \cdot \lambda$. Die Parameter a^* , b^* , c^* , d^* werden so bestimmt, dass sich die abschnittsweise definierten Funktionen stetig differenzierbar aneinander anschließen. Mit diesen Überlegungen folgt

$$a^* = \frac{7}{2} \cdot k_2 \cdot \varepsilon^{1/3} \cdot \frac{r_0^{4/3}}{\Delta r^3} \cdot (\Delta r - r_0) + k_1 \cdot G \cdot \frac{r_u^2}{\Delta r^3} \cdot \left(G \cdot \Delta r + \frac{7}{2} \cdot r_u \right) \quad (22)$$

$$b^* = \frac{1}{2} \cdot k_2 \cdot \varepsilon^{1/3} \cdot \frac{r_0^{4/3}}{\Delta r^{7/3}} \cdot (-7 \cdot \Delta r + 9 \cdot r_0) - 9 \cdot k_1 \cdot G \cdot \frac{r_u^2}{\Delta r^{7/3}} \cdot \left(\Delta r + \frac{1}{2} \cdot r_u \right) \quad (23)$$

$$c^* = 3 \cdot k_1 \cdot G \cdot r_u^2 \quad (24)$$

$$d^* = k_1 \cdot G \cdot r_u^3 \quad (25)$$

$$\Delta r = r_0 - r_u \quad (26)$$

Ohne die Verwendung der Kollisionsfrequenz nach (Gl. 21) können sich im Lösungsverlauf der resultierenden Flockengrößenverteilungen Funktionen ergeben, welche an der Stelle $r_i = \lambda$ nicht differenzierbar sind und einen physikalisch nicht zu begründenden, teilweise ausgeprägten Knick aufweisen. Weitere Arbeiten, die sich mit Partikelkollisionen in turbulenten Strömungen beschäftigen, sind im Literaturverzeichnis [17–19] aufgeführt.

3.2. Agglomerationseffektivität

Untersuchungen zur Berechnung der Agglomerationseffektivität bei Flockungsprozessen sind in der Literatur zu finden [20–22]. Die angegebenen Korrelationen haben jedoch den Nachteil, dass sie den Einfluss verschiedener Systempartner wie des lokalen Strömungsfelds sowie der betrachteten Partikelpaarung teilweise gar nicht oder nur sehr vereinfacht wiedergeben und eine hohe Parameter Empfindlichkeit aufweisen. Eine sehr geringe Konzentrationsänderung beim Flockungsmittel führt bei den meisten der gegebenen Beziehungen zu einer (unphysikalisch) signifikanten Änderung der Suspensionsstabilität. Experimentelle Ergebnisse zur Agglomerationseffektivität auf Basis der Lichtabsorption oder – beugung in flockenden Suspensionen sind nur auf bestimmte Stoffsysteme anwendbar [20–22].

In der vorliegenden Arbeit wurden die Rechnungen unter der Annahme einer vollständig entstabilisierten Suspension durchgeführt, d. h. es gilt

$$\alpha = 1 \quad (27)$$

3.3. Bruchfrequenz

Die Berechnung der Bruchfrequenz bei Flocken erfolgt in der Literatur häufig als Funktion der Flockenmasse m_f durch einfache empirische Ansätze der Form

$$q_{br.f} = k_3^* \cdot m_f^{k_4^*} \quad (28)$$

mit den Anpassungsparametern k_3^* und k_4^* [23, 24].

Mit (Gl. 28) wird berücksichtigt, dass große Flocken mit höherer Masse instabiler sind und relativ gesehen häufiger zerstört werden als kleinere, stabilere Flocken. Die Bruchkinetik ist nicht nur von der Größe der Flocke, sondern wesentlich vom lokalen Energieantrag im Strömungsfeld des Reaktors abhängig. Zur Beschreibung der Bruchkinetik wurde daher eine empirische Funktion der Form

$$q_{br.f} = k_3 \cdot m_f^{k_4} \cdot \varepsilon^{k_5 \cdot \varepsilon + k_6} \quad (29)$$

mit der lokalen Energiedissipation ε in verschiedenen Bereichen des Reaktors angenommen.

Mögliche Bruchvorgänge bei Partikelkollisionen werden nicht berücksichtigt [25].

3.4. Erosionsfrequenz

Die Flockenerosion findet voraussetzungsgemäß in Bereichen des Reaktors mit hohen Scherkräften statt. Daher wird für die Erosionsfrequenz ein Ansatz der Form

$$q_{er.f} = k_7 \cdot G \quad (30)$$

nach [23] mit den mittleren Geschwindigkeitsgradienten G nach (Gl. 19) verwendet.

3.5. Tochterpartikelverteilung

Die Tochterpartikelverteilung $\beta(m, M_f)$ beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit bei der Zerstörung einer Flocke der Masse M_f ein Tochterpartikel der Masse m entsteht. Mögliche funktionale Verläufe von Tochterpartikelverteilungen [26] sind in Bild 3 skizziert.

Beim Flockenbruch wird angenommen, dass die entstehenden Bruchstücke meist eine ungefähr gleiche Größe aufweisen [26], was durch die bogenförmige Verteilung mit

$$\beta_{br}(m, M_f) = 6 \cdot \left(\frac{m}{M_f^2} - \frac{m^2}{M_f^3} \right) \quad (31)$$

beschrieben wird [26]. Bei der Erosion dagegen treten vor allen sehr kleine Bruchstücke auf. Das Erosionsverhalten wird damit durch die so genannte „Abrieb“-Verteilung gut wiedergegeben, die auch zur Beschreibung des Kristallabriebs bei Kristallisationsvorgängen angewendet wird [27, 30].

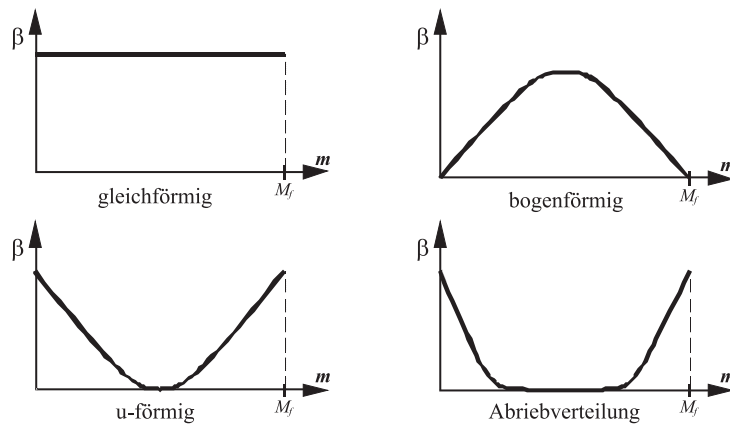


Bild 3. Tochterpartikelverteilungen
Rys. 3. Przykładowe rozkłady wielkości cząstek wtórnych
w warunkach pęknięcia oraz erozji

$$\beta_{er}(m, M_f) = \left(\frac{1}{\frac{m}{M_f} + B} + \frac{1}{1 - \frac{m}{M_f} + B} - \frac{2}{B + 0,5} \right) \cdot \frac{I}{M_f} \quad (32)$$

mit

$$I = 2 \cdot \left[\ln \left(\frac{1+B}{B} \right) - \frac{1}{B+0,5} \right]^{-1} \quad (33)$$

und

$$B \ll 1 \quad \text{z.B.} \quad B = 10^{-50} \quad (34)$$

Prinzipiell sind alle Tochterpartikelverteilungen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und damit normiert [28].

3.6. Tochterpartikelanzahl

Jeder Vorgang einer Flockenzerstörung durch Bruch oder Erosion wird als binärer Prozess betrachtet, d. h. es sollen immer zwei Bruchstücke entstehen [26]. Damit gilt

$$z_{br} = z_{er} = 2 \quad (35)$$

Diese Vorgabe bedingt, dass die Tochterpartikelverteilungen symmetrische Funktionen bezüglich $\frac{1}{2} \cdot (m_{p,\min} + M_f)$ sein müssen.

Wenige Untersuchungen sind bekannt, bei denen die Tochterpartikelanzahl mit der Größe des Ausgangspartikels zunimmt und dadurch mehr als zwei Tochterpartikel entstehen können. In [23, 28] wurden hierzu Ansätze für Flocken- und Blasensysteme formuliert. Die Veränderung der Tochterpartikelzahl zeigte jedoch keine nennenswerte Auswirkung auf die Rechnerergebnisse in den zitierten Arbeiten.

3.7. Art der Tochterpartikel

Um die durch Bruch oder Erosion entstehenden Tochterpartikel vollständig zu charakterisieren, muss neben der Masse auch deren Art bekannt sein. Daher werden die Größen $w_{br,f} = w_{er,f} = w_f$ und $w_{br,p} = w_{er,p} = w_p$ eingeführt, welche die Wahrscheinlichkeit bezeichnen, mit der es sich bei einem durch Bruch oder Erosion entstandenen Tochterpartikel um eine Flocke oder ein Primärpartikel handelt. Dazu wird die zu einem Zeitpunkt t vorhandene Anzahl von Primärpartikeln der Masse m_p mit der zu Beginn der Flockungsreaktion bei $t = 0$ vorhandenen Anzahl von Primärpartikeln derselben Masse verglichen.

Sind von einer bestimmten Partikelgröße m_p genauso viele Primärpartikel wie zu Beginn vorhanden, kann kein Partikel dieser Größe mehr entstehen

$$w_p(m_p, t) = \left[1 - \frac{N_p(m_p, t)}{N_p(m_p, t=0)} \right] \quad (36)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Tochterpartikel eine Flocke ist, lautet dann

$$w_f(m_f, t) = \begin{cases} 1 - w_p(m_p = m_f, t) & \text{für } m_f \leq m_{p,\max} \\ 1 & \text{für } m_f > m_{p,\max} \end{cases} \quad (37)$$

4. Populationsgleichungen der Primärpartikel

Die Formulierung des Populationsbilanzen bei den Primärpartikeln erfolgt entsprechend dem Vorgehen bei der Bilanzierung der Flockenanzahlen.

In Bild 4 sind Partikelwechselwirkungen dargestellt, die zur Veränderung der Anzahl von Primärpartikeln der Masse m_p führen. Ein Zuwachs an Primärpartikeln der Masse m_p ergibt sich nur beim Bruch oder bei der Erosion größerer Flocken. Durch Agglomerationsvorgänge entstehen keine Primärpartikel, da ein Agglomerat zweier Teilchen immer als Flocke angesehen wird. Damit folgt für den Quellterm bei Primärpartikeln.

$$Q_p(m_p, t) = \int_{m_p}^{m_{f, \max}} r_{br, p}^+(m_p, M_f, t) dM_f + \int_{m_p}^{m_{f, \max}} r_{er, p}^+(m_p, M_f, t) dM_f \quad (38)$$

Die Reduktion der Primärpartikel kann nur durch Agglomeration mit anderen Primärpartikeln oder mit Flocken erfolgen, da Primärpartikel voraussetzungsgemäß keinem Bruch- oder Erosionsvorgang unterliegen sollen.

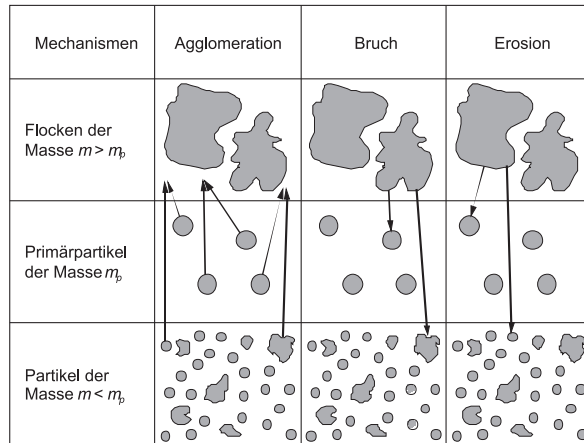


Bild 4. Mechanismen zur Veränderung der Primärpartikelkonzentration
Rys. 4. Mechanizmy zmian stężenia cząstek pierwotnych

Eine Verringerung der Anzahl von Primärpartikeln der Masse m_p durch Agglomeration mit einem anderen Primärpartikel oder mit einer Flocke wird im Senkenterm formuliert

$$S_p(m_p, t) = \int_{m_{p, \min}}^{m_{p, \max}} r_{aggl, pp}^-(m_p, M_p, t) dM_p + \int_{m_{f, \min}}^{m_{f, \max} - m_p} r_{aggl, pf}^-(m_p, M_f, t) dM_f \quad (39)$$

Die obere Integralgrenze des ersten Summanden gilt nur, wenn die Voraussetzung (Gl. 9) [1] für die größte Flocke erfüllt ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_p(\bar{x}, m_p, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} [v_x \cdot f_p(m_p)] - \frac{\partial}{\partial y} [v_y \cdot f_p(m_p)] - \frac{\partial}{\partial z} [v_z \cdot f_p(m_p)] + \\ &+ \int_{m_p}^{m_{f, \max}} z_{br}(M_f) \cdot \beta_{br}(m_p, M_f) \cdot w_p(m_f) \cdot q_{br, f}(M_f) \cdot f_f(M_f) dM_f + \\ &+ \int_{m_p}^{m_{f, \max}} z_{er}(M_f) \cdot \beta_{er}(m_p, M_f) \cdot w_p(m_p) \cdot q_{er, f}(M_f) \cdot f_f(M_f) dM_f - \\ &- \int_{m_{p, \min}}^{m_{p, \max}} \alpha_{pp}(m_p, M_p) \cdot q_{koll, pp}(m_p, M_p) \cdot f_p(m_p) \cdot f_p(M_p) dM_p - \\ &- \int_{m_{f, \min}}^{m_{f, \max} - m_p} \alpha_{pf}(m_p, M_f) \cdot q_{koll, pf}(m_p, M_f) \cdot f_p(m_p) \cdot f_f(M_f) dM_f \end{aligned} \quad (40)$$

Der konvektive Term in der Bilanz der Primärpartikel entsprechend (Gl. 22). Für die Populationsbilanz der Primärpartikel ergibt sich mit den Gleichungen (38) und (39) unter Betrachtung der Primärpartikelmasse m_p als einzige Eigenschaft

Die Wechselwirkungskinetik wird entsprechend der im Arbeiten [1, 7] dargestellten Ausführungen und Angaben angewandt.

5. Ausblick

Die in vorigen Kapiteln abgeleiteten Populationsbilanzen in Form partieller Integro-Differentialgleichungen erfordern lange Rechenzeiten von bis zu zwölf Stunden zu ihrer numerischen Lösung. Es resultiert daher die Forderung nach einem reduzierten Modell von guter Genauigkeit auf der Basis der Populationsgleichungen.

Eine Möglichkeit bietet hierzu sogenannte Momentenmethode. Dabei werden die Integro-Differentialgleichungen des Populationsmodells über eine Integraltransformation in partielle Differentialgleichungen für die Momente der Partikeleigenschaftsverteilungen überführt. Aus der berechneten Momente müssen dann die entsprechenden Partikeleigenschaftsverteilungen rekonstruiert werden.

Als Basis hierzu ist von allen die grundlegende Arbeit von Hulburt und Katz [31] anzusehen.

Literaturverzeichnis

- [1] Dyląg M., Rosiński J., Kamiński J., *Czasopismo Techniczne*, **5M**, 2008, 89-96.
- [2] Spielman L.A., [in:] Ives K. S.: *The Scientific Basis of Flocculation*, 1. Auflage, Alphen an den Rijn, Sijthoff/Noordhoff 1978.
- [3] Lu C.F., Spielman L.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **103**, 1985, 96-105.
- [4] Neeße T., Mühle K., Ivanauskas A., *Chemische Technik*, **39**, 1987, 292-295.
- [5] Ramkrishna D., Bornanker J.D., *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1973, 1423-1435.
- [6] Ramkrishna D., Bornanker J.D., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1974, 1411-1421.
- [7] Dyląg M., Rosiński J., Kamiński J., *Czasopismo Techniczne*, **2M**, 2008, 75-86.
- [8] von Smoluchowski M., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **82**, 1917, 129-169.
- [9] Koh P.T.L., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1984, 1759-1764.
- [10] Gregory J., *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1981, 1789-1794.
- [11] Feke D.L., Schowalter W.R., *Journal of Fluid Mechanics*, **133**, 1983, 17-35.
- [12] Obuchow A.M., Jagom A.M., [in:] Goering H.W., *Statische Theorie der Turbulenz*, 1 Auflage, Academic-Verlag, Berlin 1958.
- [13] Saffman P.G., Turner J.S., *Journal of Fluid Mechanics*, **1**, 1956, 16-30.
- [14] Kim Y.H., Glasgow L.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1987, 1604-1609.
- [15] Klute R., Hahn H. H., *Vorm Wasser*, **43**, 1974, 215-235.
- [16] Delichatios M.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **78**, 1980, 163-174.

- [17] Ives K.J., *Flocculation*, [in:] L. Svarowsky (hrsg.), *Solid – Liquid – Separation*, 2nd ed. Butterworths, London 1981.
- [18] Rotta S.C., *Turbulente Strömungen*, 1. Aufgabe, B. G. Teubner, Stuttgart 1972.
- [19] Kusters K.A., Wijers J.G., Thoenes D., *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1997, 107-121.
- [20] Francois R. J., *Journal of the American Water Works Association*, 1988, 92-96.
- [21] de Boer G.B.J., Hoedemakers G.F., Thoenes D., *Chem. Eng. Res. Design.*, **67**, 1989, 301-307.
- [22] Higashitani K. et al., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **15**, 1982, 292-304.
- [23] Lu C.F., Spielman L.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **103**, 1985, 95-105.
- [24] Hill P.J., Ng K.M., *AIChE Journal*, **41**, 1966, 1612-1620.
- [25] Glasgow L.A., Loecke R.H., *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **19**, 1988, 148-156.
- [26] Spicer P.T., Pratsinis S.E., *AIChE Journal*, **42**, 1966, 1612-1620.
- [27] Bierdel M., *Studienarbeit Nr 563, Inst. f. Chemisch Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart* 1993.
- [28] Parudya J.D., Spielman L.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **90**, 1982, 517-531.
- [29] Bałdyga J., Orciuch W., Krasiński A., *Czasopismo Techniczne*, **5M**, 2008, 13-28.
- [30] Hulburt H.M., Katz S., *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 1964.
- [31] Schütz S., *Fortchr.-Ber. VDI, 529 VDI-Verlag, Düsseldorf* 1999.