

**ZESZYTY  
NAUKOWE  
POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ**



P. 3345/05

**Andrzej GIERCZYCKI**

**POWSTAWANIE I ROZPAD  
AGREGATÓW CIAŁA STAŁEGO  
ZAWIESZONYCH W CIECZY**



**Gliwice 2005**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
ZESZYTY NAUKOWE  
NR 1663



P. 3345 / 05

Andrzej GIERCZYCKI

**POWSTAWANIE I ROZPAD  
AGREGATÓW CIAŁA STAŁEGO  
ZAWIESZONYCH W CIECZY**

**Opiniodawcy**

Prof. dr hab. inż. Jerzy BAŁDYGA  
Prof. dr hab. inż. Leon TRONIEWSKI

**Kolegium redakcyjne**

Redaktor naczelny – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ  
Redaktor działu – Dr hab. Jerzy CIBA  
Prof. nzw. w Politechnice Śląskiej  
Sekretarz redakcji – Mgr Elżbieta LEŚKO

**Redakcja**

Mgr Roma ŁOŚ

**Redakcja techniczna**

Alicja NOWACKA

Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9494

© Copyright by  
Andrzej GIERCZYCKI  
Gliwice 2005

**SPIS TREŚCI**

	Str.
OZNACZENIA .....	5
1. WPROWADZENIE .....	13
2. OMÓWIENIE STANU WIEDZY .....	14
2.1. Wielkość agregatów, wymiar fraktalny .....	20
2.2. Kinetyka agregacji ortokinetycznej .....	27
2.3. Rozpad agregatów .....	39
2.4. Równania bilansu populacji .....	45
2.5. Podsumowanie stanu wiedzy .....	57
3. CEL I ZAKRES PRACY .....	58
4. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU .....	59
5. BADANIA DOŚWIADCZALNE .....	62
5.1. Aparatura pomiarowa .....	62
5.2. Metoda badawcza .....	78
5.3. Podsumowanie doświadczeń .....	85
6. OPRACOWANIE I DISKUSJA WYNIKÓW .....	86
6.1. Omówienie wyników badań .....	86
6.2. Rozwiązywanie równań bilansu populacji .....	95
6.3. Analiza wyników obliczeń numerycznych.....	99
6.4. Podsumowanie rezultatów badań .....	114
7. WNIOSKI KOŃCOWE I PODSUMOWANIE .....	116
LITERATURA .....	117
STRESZCZENIA .....	130

## CONTENTS

	Page
SYMBOLS .....	5
1. INTRODUCTION .....	13
2. REVIEW OF THE STATE RESEARCH .....	14
2.1. Size of aggregates, fractal dimension .....	20
2.2. Kinetics of orthokinetic aggregation .....	27
2.3. Breakage of aggregates .....	39
2.4. Population balance equations .....	45
2.5. Summing-up of the state research .....	57
3. AIM AND RANGE OF THE STUDY .....	58
4. MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS .....	59
5. EXPERIMENTAL .....	62
5.1. Measurement equipment .....	62
5.2. Measurement method .....	78
5.3. Summing-up of the experiments .....	85
6. ELABORATION AND DISCUSSION OF THE RESULTS .....	86
6.1. Analysis of the experimental results .....	86
6.2. Solving of the population balance equations .....	95
6.3. Analysis of the numerical calculations .....	99
6.4. Summing-up of the results .....	114
7. FINAL CONCLUSIONS AND SUMMING UP .....	116
REFERENCES .....	117
SUMMARIES .....	130

## OZNACZENIA

a	wykładnik w równ. (61) exponent in Eq. (61)	-
A	amplituda drgań amplitude of vibration	m
$A_H$	stała Hamakera Hamaker constant	J
b	grubość tarcz mieszadeł wiracyjnych lub mieszadła turbinowego thickness of the vibrating or rotating impeller discs	m
$b_0$	parametr funkcji rozpadu, poz. 4 i 8, tab. 2 breakage function parameter, row 4 and 8, tab. 2	-
$b_1, b_i$	granice całkowania, poz. 2 i 3, tab. 2 integral limits, row 2 and 3, tab. 2	$m^3$
B	szerokość przegrody w zbiorniku width of the baffle in a mixing tank	m
$B_0$	współczynnik w równaniu (11) coefficient in Eq. (11)	$m^{(1-2\alpha_0)} s^{3\alpha_0}$
$B_b$	stała w równaniu (64) coefficient in Eq. (64)	$m/s^3$
$B, B_j$	szybkość „narodzin” agregatów “birth” rate of aggregates	różne
$C_a, C_r$	współczynniki w równaniach (62), (105) i (106) coefficients in Eqs. (62), (105) and (106)	różne
$C_{lep}$	wsp. proporcjonalności w równaniu (30) coefficient of proportionality in Eq. (30)	-
$d, d_a$	liniowy rozmiar cząstek i agregatów linear size of particles and aggregates	m, $\mu m$
$d_{c,p}, d_p$	początkowy rozmiar cząstek initial particle size	m, $\mu m$
$d_{c,32}, d_{32}$	średni rozmiar Sautera dla agregatów Sauter mean diameter of aggregates	m, $\mu m$
$d_{c,p,32}, d_{c,k,32}$	początkowy i końcowy rozmiar Sautera initial and final Sauter mean diameter	m, $\mu m$
$d_f$	masowy wymiar fraktalny agregatów mass fractal dimension of aggregates	-
$d_i, d_j, d_k$	rozmiar cząstek lub agregatów $i, j, k$ size of $i, j, k$ particles or aggregates	m, $\mu m$
$\bar{d}_i, \bar{d}_{c,i}$	średni rozmiar agregatów frakcji $i$ mean size of $i$ -class aggregates	m, $\mu m$
$d_{i,j}$	rozmiar średni typu $i, j$ mean size of the type $i, j$	m, $\mu m$
$d_{max}$	rozmiar agregatów największych w danym układzie the largest aggregates in the system	m, $\mu m$
$d_{m,o}, d_{m,w}$	średnice mieszadeł obrotowego i wiracyjnego diameters of the rotating and vibrating impellers, respectively	m
$d_{c,50}, d_{c,p,50}$	rozmiary medialne agregatów mean median sizes of aggregates	m, $\mu m$

$D, D_j$	szybkość „śmierci” agregatów “death” rate of aggregates	różne
$D_{zb}$	średnica zbiornika tank diameter	m
$D_0$	współczynnik dyfuzji diffusion coefficient	$m^2/s$
$e_0$	parametr funkcji rozpadu, poz. 5, tab. 2 breakage function parameter, row 5, tab. 2	-
$E(k)$	widmo energii turbulencji energy spectrum of turbulence	$m^3/s^2$
$E_p$	energia potencjalna potential energy	J
$f$	częstość drgań mieszadła wibracyjnego vibrating frequency of the vibrating impeller	1/s
$f_c$	funkcja celu w obliczeniach numerycznych objective function in numerical calculations	$m^3/m^3$
$f_\lambda$	wielkość funkcyjna w równaniu (36) special function in Eq. (36)	-
$F_b$	siła łącząca cząstki bonding force for particles	N
$g_a, g_r$	wykładniki w równaniach (62), (105) i (106) exponents in Eqs. (62), (105) and (106)	-
$G_m$	powierzchniowa szybkość wzrostu surface growth rate	różne
$h$	odległość mieszadła obrotowego od dna zbiornika distance between the rotating impeller and tank bottom	m
$h_c$	odległość między cząstkami distance between particles	m
$\Delta h$	krok obliczeń numerycznych step in numerical calculations	s
$H_c$	wysokość cieczy w zbiorniku liquid height in the tank	m
$i, j$	liczba cząstek w równaniach (45) i (46) number of particles in Eqs. (45) and (46)	-
$k$	liczba falowa, też: liczba próbek pobranych w jednej serii wave number, also: number of samples in one measurement run	1/m, -
$k_0$	liczba falowa odpowiadająca maksimum na wykresie funkcji $E(k)$ wave number corresponding to a maximum value in $E(k)$ plot	1/m
$k_K$	liczba falowa odpowiadająca mikroskali długości Kołmogorowa wave number corresponding to the Kolmogorov length microscale of turbulence	1/m
$k_c$	średnia liczba połączeń dla jednej cząstki average number of bonding for one particle	-
$k_L$	współczynnik uwzględniający budowę agregatu lacunarity	-
$k_v$	współczynnik kształtu agregatu shape factor of an aggregate	-
$k_g$	wykładnik w równaniu (18) exponent in Eq. (18)	-

$L$	liniowy rozmiar cząstek linear size of aggregates	m, $\mu m$
$L_e$	rozmiar największych wirów energetycznych size of the largest energy carrying vortices	m
$L_w$	rozmiar wirów eddy size	m
$m$	współczynnik w tab. 2 coefficient in tab. 2	-
$m_a$	masa agregatu mass of an aggregate	kg
$M_o, M_w$	moment obrotowy na wale mieszadła obrotowego i wibracyjnego torque on the shaft for the rotating and vibrating impellers	Nm
$n$	parametr w równaniach (12), (13), (15) i (16) parameter in Eqs. (12), (13), (15) and (16)	-
$n, n_a, n_e, n_i(t)$	liczba cząstek lub agregatów w jednostce objętości cieczy number of particles or aggregates in the unit volume of liquid	$1/m^3, 1/dm^3$
$n_i, n_j, n_k, n_{i \max}$	już dla agregatów $i, j, k$ oraz w największej klasie ziarnowej ditto for aggregates $i, j, k$ and in the largest size class	$1/m^3, 1/\mu m^3$
$n_{zm, i, j}$	zmierzona liczba agregatów w klasie $i$ oraz czasie $j$ measured number of $i$ -class aggregates in time $j$	$1/m^3, 1/dm^3$
$n_{obl, i, j}$	obliczona liczba agregatów w klasie $i$ oraz czasie $j$ calculated number of $i$ -class aggregates in time $j$	$1/m^3, 1/dm^3$
$n(x), n(v, t)$	gęstość populacji	różne
$n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t), n_K$	populacja gęstość	
$\mathbf{n}, \mathbf{n}^0$	wektory składu ziarnowego populacji agregatów PSD vectors	$1/m^3, 1/dm^3$
$N_m$	moc mieszania mixing power input	W
$N^0$	szybkość nukleacji nucleation rate	różne
$p$	częstość obrotów mieszadła rotating speed of the impeller	1/s
$Q_K$	natężenia przepływu przez granice układu flow rates across the system boundary	różne
$r, r_i, r_j$	promień cząstki lub agregatu, promienie cząstek $i$ oraz $j$ radius of particle or aggregate, radii of particles $i$ and $j$	m
$r_{ci}$	efektywny promień wychwytu effective capture radius	m
$r_o$	promień kulki radius of a sphere	m
$\mathbf{r}$	wektor współrzędnych wewnętrznych w RBP external coordinates vector in PBE	różne
$R$	współczynnik korelacji correlation coefficient	-
$s$	parametr charakteryzujący efektywną szybkość ścinania parameter characterising effective shear rate	-
$\langle s_\omega \rangle$	średnia lokalna wartość szybkości odkształceń ensemble average value of the rate of strain	1/s

$S_n$	współczynnik asymetrii skewness factor	-
$S_m$	skok śruby mieszadła śmigłowego pitch of the propeller	m
$t, t_j$	czas time	s, min
$t_B$	charakterystyczny czas dyfuzji Browna characteristic time of Brownian diffusion	s
$t_K$	mikroskala czasowa turbulencji Kołmogorowa Kolmogorov time microscale of turbulence	s
$t_r$	czas relaksacji relaxation time	s
$u, v$	objętość cząstki lub agregatu volume of a particle or aggregate	$m^3$
$u_i, v_i$	udział objętościowy agregatów w klasie $i$ volumetric concentration of $i$ -class aggregates	-
$\underline{u}$	wektor prędkości zmian parametru $\mathbf{r}$ vector of changes of the parameter $\mathbf{r}$	różne
$V_{c,i}$	objętość ciała stałego w agregatach volume of solid phase in aggregates	$m^3/m^3$
$V_{c,sum}$	całkowita objętość ciała stałego w agregatach total volume of solid phase in aggregates	$m^3/m^3$
$V_{fa}$	średnia objętość rozkładu fragmentów average volume of „daughter” distribution	$m^3$
$V_i$	średnia objętość agregatów w klasie $i$ average volume of $i$ -class aggregates	$m^3, dm^3$
$V_i, V_j$	objętość agregatów w klasach $i$ oraz $j$ volume of $i$ - and $j$ -class aggregates	$1/m^3, 1/dm^3$
$V_o$	objętość cząstki pierwotnej initial volume of a particle	$m^3, dm^3$
$V, V_{zb}$	objętość, objętość układu, objętość zbiornika volume, system volume, tank volume	$m^3$
$V_o, V_w$	objętość cieczy w zbiorniku z mieszadłem obrotowym lub wibracyjnym volume of liquid in the tank with rotating or vibrating impeller	$m^3$
$w, w_i, w_j, w_{c,i}$	prędkość ruchu cząstek velocity of particles	m/s
$\underline{w}_c$	wektor prędkości cząstek particle velocity vector	m/s
$\underline{w}$	wektor prędkości zmian parametru $\mathbf{x}$ vector of changes of the parameter $\mathbf{x}$	
$w_{RMS}$	średnia kwadratowa fluktuacji prędkości root-mean-square velocity fluctuation	m
$x$	odległość distance	m
$\mathbf{x}$	wektor współrzędnych zewnętrznych w RBP external coordinates vector in PBE	różne

$x_i, x_b$	udziały objętościowe obszaru mieszadła i obszaru poza mieszadłem volume fractions of impeller and bulk zones, respectively	-
$y$	kierunek normalny do trajektorii cząstki direction perpendicular to the particle trajectory	m
$Z_{i,j}$	częstość zderzeń w jednostce objętości cieczy collision frequency in the unit volume of liquid	$1/(m^3s)$

### Litery greckie

$\alpha$	wykładnik multifraktalny multifractal exponent	-
$\alpha_{ef}, \alpha_{ef, ij}$	współczynnik efektywności zderzeń collision efficiency factor	-
$\alpha_{max}$	maksymalna wartość współczynnika $\alpha_{ef}$ maximum value of $\alpha_{ef}$	-
$\alpha_0$	wykładnik w równaniu (4) exponent in Eq. (4)	-
$\beta_a, \beta_{a,ij}$	rdzeń agregacji aggregation kernel	$m^3/s$
$\beta_{a,0}$	parametr kinetyczny agregacji aggregation kinetic parameter	$1/s, 1/(m^{3/(d_f-1)}s)$
$\beta_r, \beta_{r,i}$	rdzeń rozpadu breakage kernel	$1/(m^3s)$
$\beta_{r,0}$	parametr kinetyczny rozpadu breakage kinetic parameter	$1/(m^3s), 1/(m^{9a/d_f}s)$
$\langle \dot{\gamma} \rangle$	średnia lokalna wartość szybkości ścinania ensemble average value of the shear rate	1/s
$\Gamma_{ij}$	funkcja określająca dystrybucję cząstek powstałych podczas rozpadu fragment distribution function, daughter distribution function	-
$\nabla$	operator Hamiltona (nabla) delta operator	-
$\delta_1, \delta_2$	stopień perforacji tarcz mieszadeł wibracyjnych perforation of the vibrating impeller discs	-
$\langle \varepsilon \rangle$	średnia lokalna szybkość dyssypacji energii ensemble average value of the energy dissipation rate	$m^2/s^3, W/kg$
$\overline{\langle \varepsilon \rangle}$	średnia globalna szybkość dyssypacji energii average overall value of the energy dissipation rate	$m^2/s^3, W/kg$
$\langle \varepsilon \rangle_b$	średnia wartość $\langle \varepsilon \rangle$ w obszarze poza mieszadłem average value of $\langle \varepsilon \rangle$ in the bulk zone	$m^2/s^3, W/kg$
$\langle \varepsilon \rangle_i$	średnia wartość $\langle \varepsilon \rangle$ w obszarze mieszadła average value of $\langle \varepsilon \rangle$ in the impeller zone	$m^2/s^3, W/kg$

$\varepsilon_{bi}$	krytyczna wartość $\langle \varepsilon \rangle$ dla rozpadu critical value of $\langle \varepsilon \rangle$ for breakage	$m^2/s^3, W/kg$
$\varepsilon_{ef}$	efektywna szybkości dyssypacji energii effective energy dissipation rate	$m^2/s^3, W/kg$
$\zeta$	potencjał dzeta zeta potential	mV
$\eta$	dynamiczny współczynnik lepkości dynamic coefficient of viscosity	Pa s
$\vartheta, \vartheta_i$	porowatość agregatu porosity of aggregates	-
$\kappa$	stała Debye'a-Hückela Debye-Hückel constant	1/m
$\lambda$	odwrotność liczby falowej turbulencji reciprocal of the turbulence wave number	m
$\lambda_b$	parametr w równaniu (65) parameter in Eq. (65)	-
$\lambda_K$	mikroskala turbulencji Kołmogorowa Kolmogorov microscale of turbulence	m
$\mu_j$	$j$ -ty moment gęstości populacji $j^{\text{th}}$ moment of the population density function	$m^j/m^3$
$\nu$	kinematyczny współczynnik lepkości cieczy liquid kinematic coefficient of viscosity	$m^2/s$
$\rho, \rho_c$	gęstość cieczy, gęstość ciała stałego solid phase density, liquid density	$kg/m^3$
$\langle \tau \rangle$	średnia lokalna wartość turbulentnych naprężeń stycznych ensamble average value of the shear stress caused by turbulence	Pa
$\sigma$	znormalizowany błąd obliczeń numerycznych normalized error of numerical calculations	-
$\sigma_{st,i}, \sigma_{st,śr}$	odchylenie standardowe obliczeń numerycznych dla jednej serii pomiarowej i jego wartość średnia dla kilku serii standard deviation of numerical calculations for one experimental run and its average value for a few runs	$kg/m^3$
$\sigma_f$	odchylenie standardowe rozkładu fragmentów standard deviation of „daughter” distribution	-
$\sigma_T$	wytrzymałość mechaniczna agregatów na rozciąganie aggregate tensile strength	Pa
$\varphi_c, \varphi_s$	stężenie ciała stałego i ZPC w cieczy concentration of solid phase and surfactant in liquid	$kg/m^3$
$\psi_T$	częstość rozpadu agregatów breakage frequency of aggregates	$m^3/s$
$\omega$	przepuszczalność agregatu aggregate permeability	-

### Moduły bezwymiarowe

$Eu_o = \frac{N_m}{\rho p^3 d_{m,o}^5}$	liczba mocy dla mieszadła obrotowego power number for rotating impeller
$Eu_w = \frac{N_m}{\rho (2\pi A f)^3 d_{m,w}^2}$	liczba mocy dla mieszadła wibracyjnego power number for vibrating impeller
$No_r = \frac{A_H}{6\pi\eta d^3 \langle \dot{\gamma} \rangle}$ lub $No_r = \frac{2A_H}{9\pi\eta d^3 \langle \dot{\gamma} \rangle}$	liczba przepływu flow number
$Pe = \frac{\langle s_w \rangle d_p^2}{4D_o}$	liczba Pecleta dla agregacji aggregation Peclet number
$\overline{Pe} = Pe \frac{1+0,5\kappa d_p}{(0,5\kappa d_p)^2}$	zmodyfikowana liczba Pecleta dla agregacji modified aggregation Peclet number
$Re_o = \frac{\rho p d_{m,o}^2}{\eta}$	liczba Reynoldsa mieszania dla mieszadła obrotowego Reynolds number for the rotating impeller
$Re_w = \frac{\rho (2\pi A f) d_{m,w}}{\eta}$	liczba Reynoldsa mieszania dla mieszadła wibracyjnego Reynolds number for the vibrating impeller
$Re_L = \frac{w_{RMS} L_e}{\nu}$	liczba Reynoldsa turbulencji turbulent Reynolds number

### Skróty oznaczeń

CFD	komputerowa dynamika płynów ( <i>computational fluid dynamics</i> )
DLCCA	agregacja skupisk limitowana dyfuzją ( <i>diffusion-limited cluster-cluster aggregation</i> )
DLVO teoria	pierwsze litery nazwisk autorów teorii (Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek)
IK	liczba klas
IP	liczba pomiarów
LALLS	małokątowe rozproszenie światła ( <i>low angle laser light scattering</i> )
MSMPR	typ krystalizatora ( <i>mixed-suspension mixed-product-removal</i> )
PSD	krzywa rozkładu ziarnowego cząstek ( <i>particle size distribution</i> )
RBP	równanie bilansu populacji ( <i>PBE – population balance equation</i> )
UCL	University College London
ZPC	związek powierzchniowo czynny, surfaktant
2D, 3D	powierzchnia dwuwymiarowa, przestrzeń trójwymiarowa

## 1. WPROWADZENIE

Procesy powstawania i rozpadu agregatów ciała stałego w cieczy należą do jednych z bardziej złożonych zjawisk spotykanych w przyrodzie i technice. Są one szczególnie skomplikowane, w sytuacji gdy ciecz znajduje się w ruchu burzliwym. Zawiesiny cząstek ciała stałego w cieczy spotka się w operacjach jednostkowych różnych gałęzi przemysłu chemicznego, spożywczego, farmaceutycznego, kosmetycznego, hutniczego, w biotechnologii, przeróbce kopalni, energetyce, oczyszczaniu ścieków, ochronie środowiska, medycynie i inżynierii materiałowej, np.: w mieszaniu, krystalizacji, flotacji, fluidyzacji, sedymentacji, ługowaniu, precypitacji, reakcjach chemicznych heterogenicznych, polimeryzacji, filtracji w układzie ciało stałe – ciecz i transporcie zawiesin [7,27, 37, 40, 64, 66,86,87,89,92,109,119,123,130,135,142,144,165,166,181,182, 182, 185, 189,190, 204, 205, 211,215-217,219,222,226,228,232,242,247]. Biorą one także udział w procesach naturalnych występujących w przyrodzie żywej i nieożywionej, np.: sedymentacji osadów rzecznych i morskich, zjawiskach atmosferycznych, czy przepływach płynów ustrojowych w organizmach [12,31,44,58,90,103,125,184]. Powszechność występowania zjawisk agregacji i rozpadu w tak różnorodnych branżach przemysłu i dziedzinach życia upoważnia do stwierdzenia, że zasługują one na pełne poznanie i precyzyjny opis. Podstawowe właściwości fazy rozproszonej, takie jak: kształt, rozmiary i porowatość agregatów, ich rozkład ziarnowy oraz wytrzymałość mechaniczna, mają istotne znaczenie nie tylko dla przebiegu określonej operacji przemysłowej (np. ze względu na wymagania aparaturowe czy nakłady energetyczne), ale także decydują o walorach i jakości produktu końcowego, np. o konsystencji oraz barwie produktów spożywczych lub kosmetyków, czystości i szybkości rozpuszczania się leków, właściwościach farb, klejów i środków czystości. Bez względu na to, czy faza rozproszona będzie wchodzić w skład produktu końcowego, czy stanowi niepożądane zanieczyszczenie i musi być usunięta, struktura, charakter powierzchni i własności fizykochemiczne cząstek są ważne dla przebiegu określonej operacji technologicznej. Podobnie stan fazy rozpraszającej, parametry hydrodynamiczne przepływu, charakter powierzchni cząstek czy skład roztworu wpływają na przebieg procesów oraz cechy agregatów ciała stałego. Możliwość nawet przybliżonego przewidywania wielkości, kształtu i wytrzymałości mechanicznej zawieszonych w cieczy agregatów jest niezwykle istotna i atrakcyjna z punktu widzenia technologii.



## 2. OMÓWIENIE STANU WIEDZY

Mechanizmy rządzące oddziaływaniem pomiędzy cząstkami ciała stałego oraz ciałem stałym a cieczą są przedmiotem badań teoretycznych i doświadczalnych już od kilkudziesięciu lat [1,4,8,12,15,17,20,23,29,31,34,37-43,46,52,55,56,59-61,63,64,67-69,71-73,76,77,82,86-95,103,105-107,109-112,114-123,128,131,133-141,144,147,149-151,154,159-161,164-167,176-179,181,184-190,193,194,196,198,201-205,207-210,212-214,216,217,219,222,227,228,231-233,236,238-240,244-249]. Szereg prac badawczych zajmujących się zachowaniem układów ciało stałe – gaz, ciecz – ciecz czy też ciecz – gaz, szczególnie dotyczących opisu układu rozproszonego [2,5,25,30,49,50,54,57,75,100,104,113,145,171,174,191-194,196,234,241], ze względu na istniejące analogie, również wykorzystywano w zagadnieniach układu ciało stałe – ciecz. Badania nad mechanizmami rządzącymi agregacją i rozpadem cząstek ciała stałego zawieszonych w cieczy, zapoczątkowane przez Smoluchowskiego [209] na początku XX wieku, są wciąż rozwijane zarówno w zakresie studiów teoretycznych, jak i doświadczalnych. Można spotkać prace zajmujące się samą agregacją [1,12,20,23,34,36,39,41,43,50,55,56,63,67,68,71,72,76,77,82,88,90-95,97,100,105,106,110,111,116,120-122,125,131,134,136,140,145,150,159,161,164,171,190,193-195,198,207,212,219,228,233,236,239,247,248], lub samym rozpadem [4,14,17,46,82,86,115,133,144,176,213,222,226,227,244,249,245], jak również takie, które traktują oba te procesy łącznie, zwykle wykorzystując równania bilansu populacji [23,29,37,40,45,50,59-61,64,73,87,103,109,113,117,119,123,128,135,137,138,141,149,151,154,176-179,181,185-189,197,201-203,205,210,214,216,231,232,234,238,246]. Tematyka badawcza jest bardzo szeroka i obejmuje między innymi tak odległe dziedziny, jak krystalizację [16,34,39,67,92,103,114,123,154,160,165,187,189,204,222,238,244,245], oczyszczanie ścieków i uzdatnianie wody [7,19,37,40,64,96,109,176,185,188,190,247,252], precypitację i zachowanie układów reagujących chemicznie [27,28,33,45,68,87,119,154,166,181,187,208,215,217] czy też procesy związane z materiałami czynnymi biologicznie [14,15,29,31,46,87,89,135,166,181,182,184,187,216,226]. W pracach zajmujących się strukturą i wytrzymałością mechaniczną agregatów wykorzystuje się coraz częściej geometrię fraktalną [15,17,36,41,51,53,63,64,73,74,76,78,88,90,91,97,100,109,119,124,126,134,152,153,159,195,198,199,202,207,213,235,240,248], a w celu lepszego zrozumienia mechanizmów zachodzących procesów najczęściej rozpatruje się je w powiązaniu z hydrodynamiką przepływu otaczającej cieczy [8,14,22-31,35,48,55,56,65,73,105,106,108,

115,128,131,140,150,164,184,205,226]. Pomimo to w opisach procesów agregacji i rozpadu wciąż istnieją luki i rozbieżności, będące inspiracją do podjęcia badań w tej dziedzinie.

Agregacja jest zwykle skutkiem efektywnych zderzeń między cząstkami w układach destabilizowanych, przy czym destabilizacja może być osiągana w różny sposób. Zgodnie z teorią DLVO (Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek) w procesie koagulacji destabilizację wywołuje wprowadzenie do zawiesiny prostych elektrolitów, powodujących rozładowanie elektrostatycznej warstwy dyfuzyjnej, podczas gdy w procesie flokulacji adsorpcja wielkocząsteczkowych, powierzchniowo czynnych związków na powierzchni ciała stałego sprzyja łączeniu przez mostkowanie [10,11,13,20,23,55,72,77,92-95,109,116,119,121,142,164,211,219,228,242,252]. W pracy posłużono się terminem agregacja, będącym połączeniem obu tych procesów. Do łączenia cząstek może dojść na skutek zderzeń, podczas których równocześnie została pokonana bariera energetyczna sił wzajemnego odpychania. Aby mogło dojść do zderzenia i połączenia cząstek ciała stałego zawieszonych w cieczy, muszą być spełnione także warunki wynikające z charakteru oddziaływań między fazami ciekłą i stałą. Zagadnieniem tym zajmuje się kinetyka agregacji. Według kryteriów kinetyki agregację można podzielić na perykinetyczną i ortokinetyczną. Agregacja perykinetyczna dotyczy cząstek na tyle małych, że można obserwować wśród nich ruchy Browna. W przypadku agregacji ortokinetycznej decydujące znaczenie odgrywają ruchy cieczy. Umowną granicę pomiędzy tymi dwoma rodzajami agregacji określa minimalna wielkość agregujących cząstek, określana zwykle jako  $1 \mu\text{m}$  [20,93,228]. Innym kryterium określającym rodzaj agregacji jest wartość liczby Pecleta, którą można zdefiniować następująco [161]:

$$Pe = \frac{\langle s_{\omega} \rangle d_p^2}{4D_0} \quad (1)$$

gdzie  $\langle s_{\omega} \rangle$  jest średnią lokalną wartością szybkości odkształceń,  $d_p$  minimalnym rozmiarem agregujących cząstek, a  $D_0$  - współczynnikiem dyfuzji. Dla  $Pe > 2$  agregację uznaje się za ortokinetyczną [161]. Kryterium to nie jest jednak całkiem ściśle i dlatego wprowadzono ostatnio zmodyfikowaną liczbę Pecleta [161]:

$$\overline{Pe} = Pe \frac{1 + 0,5 \kappa d_p}{(0,5 \kappa d_p)^2} \quad (2)$$

będącą iloczynem liczby Pe w postaci klasycznej i współczynnika poprawkowego, w którym występuje stała Debye'a-Hückela -  $\kappa$ . Według tego kryterium wartość  $\overline{Pe} = 1$  mieści się pośrodku zakresu przejściowego między agregacją pery- i ortokinetyczną.

W przedstawionej pracy zajęto się przypadkiem agregacji ortokinetycznej. Zachowanie się cieczy w ruchu burzliwym można opisać w sposób uproszczony, wykorzystując teorię lokalnej izotropii turbulencji Kołmogorowa [132]. Poniżej tzw. mikroskali Kołmogorowa (stanowiącej jedną z ważniejszych skal długości w teorii ruchu turbulentnego) określonej według zależności [65,132,169]:

$$\lambda_K = \left( \frac{v^3}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^{1/4} \quad (3)$$

deformacja płynu, prowadząca do dyssypacji energii, wyrażona przez składowe tensora deformacji, może być interpretowana jako działanie dwóch rodzajów naprężeń: stycznych powodujących ścinanie i normalnych odpowiedzialnych za rozciąganie i ściskanie. Wzajemna relacja wielkości wirów i cząstek decyduje natomiast o zachowaniu się ciała stałego. Większe wiry porywają cząstkę i przy zbliżonych gęstościach obu faz nie powodują praktycznie żadnego ruchu względnego cieczy i cząstek ciała stałego. Wiry o wielkości zbliżonej do wielkości cząstek lub mniejsze działają na powierzchnię cząstek, wywołując ich obroty i przyspieszenia, które prowadzą do zderzeń i agregacji lub do deformacji i rozpadu [228].

Należy zaznaczyć, że opis ten dotyczy cząstek i agregatów o rozmiarach rzędu  $(1 \div 150) \mu\text{m}$ , które nawet dla intensywnego mieszania spełniają warunek  $d < 5,2 \lambda_K$  [27], wystarczający dla rozpatrywania w praktyce tzw. lepkościowego podzakresu dyssypacji energii. Trzeba także dodać, że przy stosunkowo niewysokich stężeniach ciała stałego ( $\varphi_c < 2 \div 4$ )  $\text{kg/m}^3$ ) można przyjąć, że decydujące znaczenie mają oddziaływania ruchu turbulentnego cieczy na ciało stałe.

Charakter oddziaływań między cząstkami i agregatami ciała stałego a cieczą można także analizować w oparciu o porównanie tzw. czasu relaksacji, czyli czasu potrzebnego na ustabilizowanie się ruchu cząstek po zmianie prędkości przepływu cieczy, określonym dla cząstek kulistych w zakresie Stokesa zależnością [57]:

$$t_r = \frac{(\rho_c + \rho/2)d^2}{18\nu} \quad (4)$$

z mikroskalą czasową Kołmogorowa [65]:

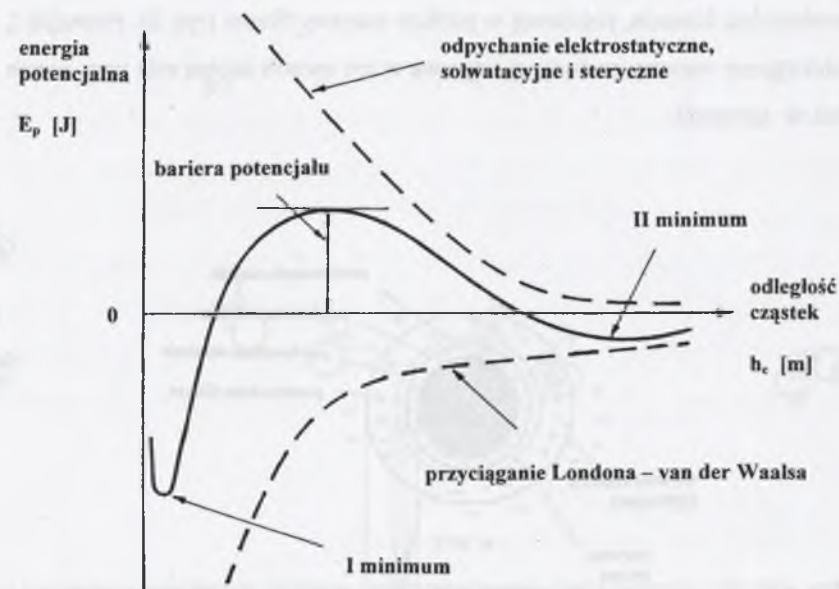
$$t_K = \left( \frac{\nu}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^{1/2} \quad (5)$$

oraz charakterystycznym czasem dyfuzji Browna [145]:

$$t_B = \frac{d^2}{D_0} \quad (6)$$

Uważa się, że dla  $t_r \ll t_K$  i  $t_B \ll t_K$  dyfuzja Browna decyduje o częstości zderzeń, czyli występuje mechanizm perykinetyczny, a dla  $t_r \ll t_K$  i  $t_B \gg t_K$  o częstości kolizji decyduje deformacja płynu, a więc mechanizm ma charakter ortokinetyczny [28]. Powyższa klasyfikacja uwzględnia już bezwładność cząstek.

Przebieg zachodzących zjawisk można w uproszczeniu przedstawić w podany poniżej sposób. Zawieszone w cieczy pierwotne cząstki ciała stałego na skutek kolizji wywołanych burzliwym ruchem cieczy (mówiąc ściślej ruchem wirów o rozmiarach zbliżonych do rozmiarów cząstek) łączą się w coraz większe agregaty.



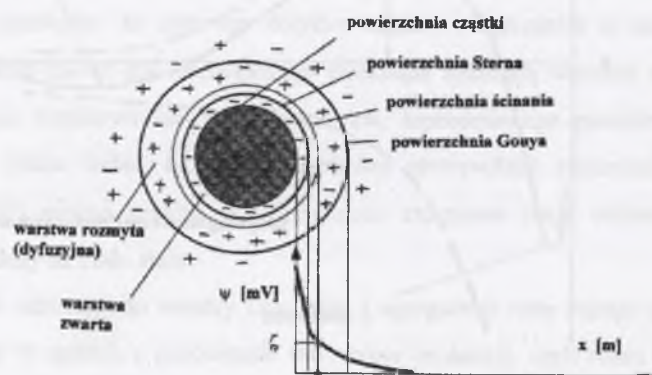
Rys. 1. Poglądowa zależność energii oddziaływania między dwiema cząstkami kulistymi od ich wzajemnej odległości według zmodyfikowanej teorii DLVO (wg [20])

Fig. 1. Schematic dependency of interaction energy between two spherical particles versus their mutual distance according to the modified DLVO theory (acc. [20])

Proces agregacji ma charakter złożony. Pierwszym, niezbędnym warunkiem jest obniżenie bariery potencjału energetycznego, wywołane przez dodanie do zawiesiny elektrolitu lub związku powierzchniowo czynnego (ZPC). Połączenie może nastąpić, jeśli bariera ta zostanie pokonana. Na rys. 1 przedstawiono poglądowo wypadkową energię

potencjalną oddziaływania między dwiema cząstkami kulistymi w zależności od ich wzajemnej odległości, zgodnie z powszechnie obowiązującą zmodyfikowaną teorią DLVO [10,13,20,119,211,228].

Oddziaływanie takie jest wypadkową sił przyciągających Londona-van der Waalsa i sił odpychających, na które składają się siły elektryczne warstwy podwójnej, solwatacja oraz efekty steryczne [10,11,20,93,94,211,228]. Na rys. 2 pokazano rozkład potencjału elektrycznego wokół naładowanej cząstki kulistej znajdującej się w roztworze elektrolitu. Zgodnie z modelem Sterna wokół cząstki można wyróżnić warstwę zwartą (adsorpcyjną) oraz warstwę rozmytą (dyfuzyjną). Wartość potencjału na granicy między obu warstwami zwykle przyjmuje się jako równą w przybliżeniu potencjałowi elektrokinetycznemu  $\zeta$ , występującemu na powierzchni ścinania, położonej w pobliżu warstwy Sterna (rys. 2). Potencjał  $\zeta$  opisujący siły elektryczne warstwy podwójnej odgrywa w ten sposób istotną rolę przy ocenie zdolności cząstek do agregacji.



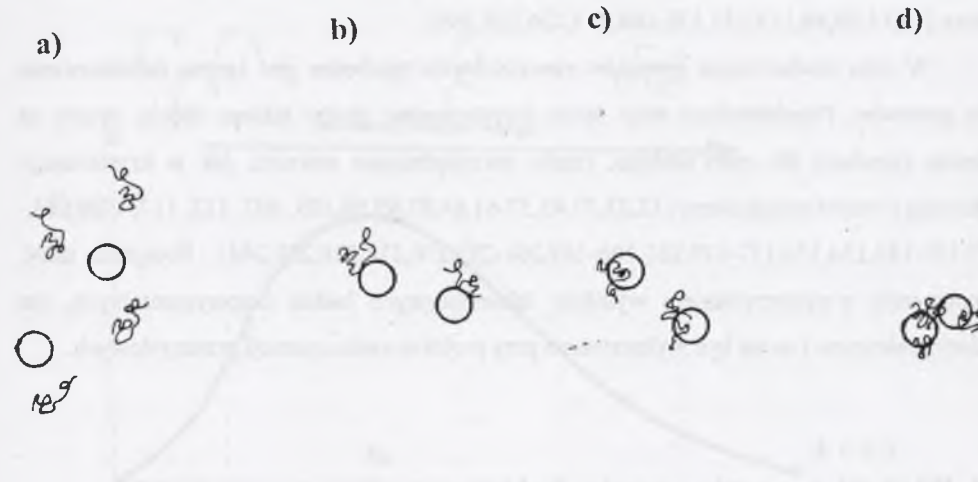
Rys. 2. Schematyczne przedstawienie zmian wielkości potencjału elektrycznego  $\psi$  w zależności od odległości od powierzchni naładowanej cząstki kulistej zanurzonej w roztworze elektrolitu (wg [13])

Fig. 2. Sketch of changes in electric potential  $\psi$  with the distance from a charged spherical particle surface in electrolyte solution (acc. [13])

Do połączenia dwóch cząstek może dojść, gdy odległość między nimi znajdzie się w pobliżu tzw. I lub II minimum energetycznego (rys.1). Pierwsze minimum, prowadzące do trwałych agregatów (tzw. studnia potencjału) praktycznie nie wchodzi w rachubę dla cząstek większych od  $1 \mu\text{m}$ . W obszarze II minimum powstają agregaty znacznie słabsze, o odwracalnym charakterze połączenia. Aby obniżyć barierę potencjału tak, aby wystąpiło

II minimum, do zawiesiny dodaje się w odpowiednim stężeniu (zwykle określanym doświadczalnie dla danego przypadku) hydrolizujące sole nieorganiczne, jak np.: siarczan glinu –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , glinian sodu  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , siarczan żelaza (II) –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , siarczan żelaza (III) –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , chlorek żelaza (III) –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [7].

Drugim podstawowym mechanizmem jest tworzenie mostków (*bridging*) z cząstek polimerów wchodzących w skład wielkocząsteczkowych ZPC. Proces ten jest zwykle czterostopniowy, a jego przypuszczalny, przybliżony przebieg dla cząstek kulistych przedstawiono na rys. 3 [13,20,92-94].



Rys. 3. Schemat mechanizmu powstawania agregatów metodą mostkowania (kulki oznaczają ciało stałe, węzły to polimerowy związek powierzchniowo czynny): a) mieszanie, b) adsorpcja, c) rekonformacja łańcuchów, d) agregacja (wg [94])

Fig. 3. Bridging mechanism during aggregation (spheres denote solid phase while wavy lines - polymeric surfactant): a) mixing, b) adsorption, c) reconfiguration of chains, d) aggregation (acc. [94])

W pierwszym etapie następuje wymieszanie cząstek ciała stałego i związku powierzchniowo czynnego. W etapie drugim cząstki związku powierzchniowo czynnego są adsorbowane na powierzchni cząstek ciała stałego, a w trzecim następuje zmiana ułożenia cząstek polimerów (rekonformacja), zmierzająca do konfiguracji równowagowej. Po trzecim etapie cząstki są już przygotowane na to, aby w rezultacie kolizji doszło do agregacji, która jest etapem czwartym. W praktyce przemysłowej najczęściej stosuje się flokulanty, będące pochodnymi kwasu akrylowego, np.: ZPC z grup Rokrysol, Gigtar, Magnafloc, Zetag, Prestol,

Percol i Nalco [7,250-252]. Warto zauważyć, że wielkocząsteczkowe ZPC powodują również obniżenie bariery potencjału.

Agregacji często towarzyszy rozpad i dlatego w celu identyfikacji odpowiednich mechanizmów wygodnie jest badania nad tymi procesami prowadzić oddzielnie [13,17,20,34, 41,43,55,56,63,69,71,76,77,82,86,88,92,94,95,105,106,110,115,121, 131, 134, 140, 144, 150, 159,164,212,219,222,228,233,247,248] i tak też zostały one opisane w przedstawionej pracy. Ograniczono się do omówienia agregacji ortokinetycznej, czyli takiej, w której o połączeniu cząstek decyduje ruch cieczy (bez względu na to czy jest to ruch laminarny lub turbulentny), a termiczne ruchy Browna, odgrywające decydującą rolę w agregacji perykinetycznej, są do pominięcia [55,56,93,106,121,122,212,232]. W studiach nad rozpadem ujęto przede wszystkim prace, które wiązały wielkość agregatów z hydrodynamiką przepływu otaczającej cieczy [14,15,29,86,115,133,176,184,213,226,228,249].

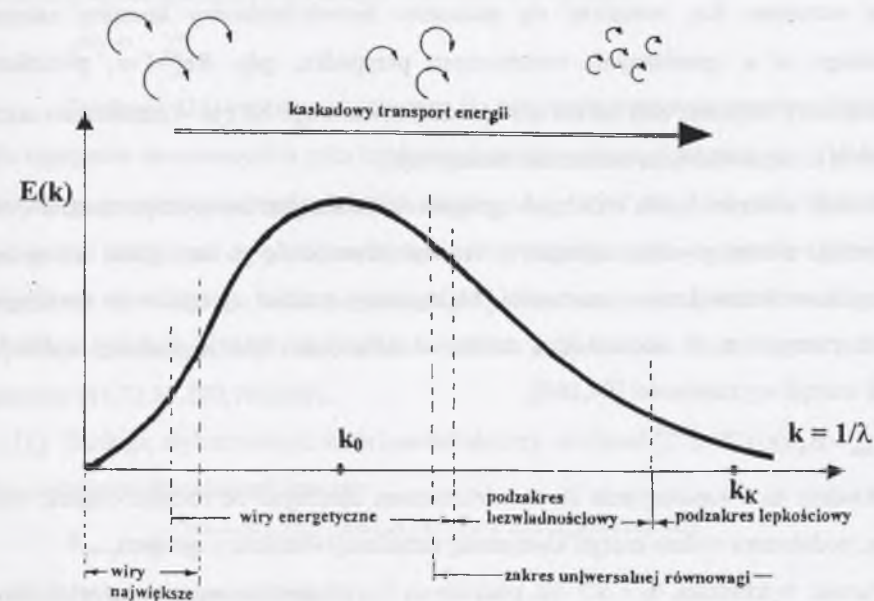
W celu modelowania procesów rzeczywistych niezbędne jest łączne potraktowanie obu procesów. Przedstawiono więc także dotychczasowe próby takiego ujęcia, oparte na bilansie populacji dla ciała stałego, często uwzględniające również, jak w krystalizacji, nukleację i wzrost molekularny [12,23,37,45,57-61,64,87,89,90,103, 107, 112, 117, 118, 123, 137-139,149,154,176,177-179,181,186-189,201-203,210,214,216,238,244]. Podejście takie, w połączeniu z wykorzystaniem wyników laboratoryjnych badań eksperymentalnych, ma walory praktyczne i może być wykorzystane przy projektowaniu operacji przemysłowych.

## 2.1. Wielkość agregatów, wymiar fraktalny

Wielkość powstających agregatów zależy od ich wytrzymałości mechanicznej w warunkach przeciwstawnych oddziaływań sił wiążących różnej natury oraz sił hydrodynamicznych powodujących ich rozpad. Zgodnie z teorią kaskadowego transportu energii w ruchu burzliwym Kołmogorowa-Obuchowa [65,132,169] energia ruchu turbulentnego jest przekazywana od wirów największych (określonych rozmiarami mieszań) do najmniejszych (określonych dyssypacją energii i lepkością cieczy), a następnie jest zamieniana w energię wewnętrzną, która może przejawiać się w postaci wydzielonego ciepła. Na rys. 4 przedstawiono widmo energii kinetycznej turbulencji w zależności od liczby falowej  $\lambda$ , zdefiniowanej jako odwrotność wielkości wirów w burzliwym ruchu cieczy.  $E(k)$  określa rozkład kinetycznej energii turbulencji w trójwymiarowej przestrzeni liczb falowych jako funkcję modułu wektora liczb falowych -  $k$  [65]. Przy dostatecznie dużej charakterystycznej

dla danego przepływu liczbie Reynoldsa istnieje tzw. zakres uniwersalnej równowagi, w którym widmowa funkcja gęstości kinetycznej energii turbulencji zależy wyłącznie od lepkości płynu oraz szybkości dyssypacji energii w cieczy, a wielkość wirów nie zależy od parametrów globalnego ruchu cieczy. W zakresie tym wyróżnia się dwa podobzary skali długości [13,27,65,108]:

- bezwładnościowy, w którym przepływ energii odbywa się od wirów większych do mniejszych, a w dynamicznych oddziaływaniach ruchu burzliwego lepkość płynu nie ma znaczenia i można ją pominąć,
- lepkościowy, w którym przepływ energii może kończyć się jej zamianą na ciepło, a decydujące znaczenie ma lepkość płynu.



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie widma energii kinetycznej turbulencji w zależności od liczby falowej wirów (wg [108])

Fig. 4. Spectrum of turbulent kinetic energy versus the wave number (acc. [108])

Oba zakresy rozdziela liczba falowa o wartości [27]:

$$k_k \cong 0,192 \left( \frac{1}{\lambda_k} \right) \quad (7)$$

co odpowiada wirom o rozmiarach:

$$L_w \cong 5,2 \lambda_K \quad (8)$$

gdzie  $\lambda_K$  jest mikroskalą burzliwości Kołmogorowa. W zagadnieniach praktycznych możliwe jest także przyjęcie innej granicy podzakresu lepkościowego, np. według Delichatsiosa [57]:

$$L_w \cong 10 \lambda_K \quad (9)$$

Sprawa jest jednak dyskusyjna i obecnie większość badaczy przychyliła się do precyzyjniej wyznaczonej wartości granicznej podanej zależnością (8). Wielkość obu podzakresów zależy od liczby Reynoldsa turbulencji, określonej jako:

$$Re_L = \frac{w_{RMS} L_e}{\nu} \quad (10)$$

gdzie  $w_{RMS}$  jest średnią kwadratową fluktuacji prędkości, a  $L_e$  - rozmiarem największych wirów energetycznych.

Ze wzrostem  $Re_L$  rozszerza się podzakres bezwładnościowy kosztem zakresu lepkościowego, a w granicznym, teoretycznym przypadku, gdy  $Re_L \rightarrow \infty$ , podzakres bezwładnościowy obejmuje cały zakres uniwersalnej równowagi. Na rys. 4 zaznaczono także liczbę falową  $k_0$  odpowiadającą maksimum funkcji  $E(k)$ .

Rozmiar maksymalnych, stabilnych agregatów, chociaż jest istotnym parametrem, nie daje informacji o całej populacji agregatów, ale wykorzystuje się go tam, gdzie nie można uzyskać opisu w formie krzywej ziarnowej. Maksymalny rozmiar agregatów w burzliwym przepływie cieczy (np. w mieszalniku) można określić jako funkcję średniej szybkości dyssypacji energii wg zależności [94,164]:

$$d_{max} = B_0 (\langle \epsilon \rangle)^{-\alpha_0} \quad (11)$$

gdzie wykładnik  $\alpha_0$  i współczynnik  $B_0$  są wielkościami zależnymi od rodzaju cząstek, typu flokulantu, podobszaru widma energii kinetycznej turbulencji i struktury agregatu.

Wartość wykładnika  $\alpha_0 = 5/2$  dla podzakresu bezwładnościowego wyznaczyli Tomi i Bagster [231], a dla zakresu lepkościowego Thomas [227] uzyskał  $\alpha_0 = 1/2$ . Mühle [164] podaje, że zwykle przyjmuje on wartości w przedziale  $\alpha_0 = 0,15 \div 0,75$ , a Gregory [94] -  $\alpha_0 = 0,2 \div 0,4$ .

Sonntag i Russel [213] oraz Kusters (cyt. w [27]), przyjmując za Parkerem i wsp. [176], że agregaty rozpadają się, gdy naprężenia burzliwe są większe od ich granicznej wytrzymałości mechanicznej (*limiting material strength*), znaleźli z porównania naprężeń maksymalny, stabilny rozmiar agregatów w formie następujących zależności: dla podzakresu bezwładnościowego:

$$d_{max} \sim \langle \epsilon \rangle^{-2/[3n(3-d_f)+2]} \quad (12)$$

oraz dla podzakresu lepkościowego:

$$d_{max} \sim [\rho \eta \langle \epsilon \rangle]^{-1/[2n(3-d_f)]} \quad (13)$$

gdzie  $d_f$  jest to wymiar fraktalny agregatów (zwykle  $d_f = 1,6 \div 2,6$  [13,27]), a parametr  $n$  przyjmuje się najczęściej jako równy w przybliżeniu 2,5 [13,27]. Dla powyższych wartości otrzymuje się wykładniki w zależnościach (12) i (13) równe odpowiednio:  $(-0,16) \div (-0,40)$  i  $(-0,14) \div (-0,50)$ .

Wykorzystując związek między wytrzymałością mechaniczną agregatu a działającymi na niego naprężeniami wywołanymi burzliwym ruchem cieczy w chwili rozpadu, Ayazi Shamlou i wsp. [17] otrzymali zależność między średnim rozmiarem agregatów a średnią globalną szybkością dyssypacji energii w zawieszynie w postaci:

$$d_{max}^{3d_f-1} \sim \overline{\langle \epsilon \rangle} \quad (14)$$

Zależność (14) została wykorzystana do obliczenia masowego wymiaru fraktalnego  $d_f$  dla agregatów utworzonych z pyłu kredowego (średni rozmiar Sautera  $d_{c,p,32} = 10,6 \mu m$ ) oraz dwóch grup monodispersyjnych kulek lateksu ( $d_{c,p} = 10,2 \mu m$  i  $3,3 \mu m$ ). Otrzymano: dla agregatów kredowych  $d_f = 2,02$ , a dla agregatów z lateksu odpowiednio  $d_f = 1,91$  dla kulek większych i  $d_f = 1,85$  dla kulek mniejszych [17]. Obliczone w ten sposób wartości masowego wymiaru fraktalnego były zbliżone do wyników otrzymanych i cytowanych przez innych autorów [41,73,97,109,198,202].

Bałydga, wykorzystując model multifraktalny, otrzymał [27]:

dla podzakresu bezwładnościowego:

$$d_{max} \sim \rho^{-3/[2\alpha+n(3-d_f)]} \langle \epsilon \rangle^{-2/[2\alpha+3n(3-d_f)]} L_e^{-[2(1-\alpha)]/[2\alpha+3n(3-d_f)]} \quad (15)$$

i dla podzakresu lepkościowego:

$$d_{max} \sim [\rho \eta \langle \epsilon \rangle]^{-1/[2n(3-d_f)]} \left( \frac{\lambda_K}{L_e} \right)^{[2(1-\alpha)]/[n(3-d_f)(\alpha+3)]} \quad (16)$$

gdzie  $\lambda_K$  jest mikroskalą burzliwości Kołmogorowa,  $L_e$  - wielkością największych wirów energetycznych,  $\alpha$  - wykładnikiem multifraktalnym, a  $\eta$  i  $\rho$  odpowiednio - dynamicznym współczynnikiem lepkości i gęstością cieczy.

W ten sposób maksymalny rozmiar agregatów zależy również od skali układu. Dla  $n \cong 2,5$ ,  $d_f \cong 2,5$  i  $\alpha \cong 1/3$  otrzymuje się wartość wykładnika przy  $\langle \epsilon \rangle$  w zależności (16) równą  $(-0,48)$ , co zostało potwierdzone wynikami doświadczeń. Tambo i Hozumi [224] otrzymali

wartość tego wykładnika w zakresie  $(-0,33) \div (-0,38)$ , a Tomi i Bagster [232] równą  $(-0,49)$ , przy czym ci ostatni stosowali jako rozmiar agregatów średni rozmiar Sautera  $d_{32}$ . Podsumowując, można stwierdzić, że klasyczna teoria turbulencji Kołmogorowa, rozszerzona o ujęcie wpływu zjawiska intermittenencji, lepiej opisuje, poprzez uwzględnienie skali układu, wiele zagadnień inżynierii chemicznej, w których mają miejsce przepływy turbulენტne.

Występujący w zależnościach (12) ÷ (16) wymiar fraktalny agregatów  $d_f$  zasługuje na osobne omówienie. Wraz z rozwojem teorii chaosu i nauki o fraktalach pojawiły się możliwości jakościowo odmiennego opisu układów o zachowaniu nieliniowym, a w szczególności wielu procesów inżynierii chemicznej, takich jak np.: reakcje chemiczne szczególnie w układach heterogenicznych, procesy wzrostu (np. w krystalizacji), dyfuzja w materiałach porowatych, procesy adsorpcji, burzliwe przepływy płynów czy też mieszanie z udziałem jednej lub więcej faz [5,12,26,27,29,85,97,111,126,140,159,180,195,199,207,228,235,240]. Opisujące ruch burzliwy płynu lepkiego (układ dyssypatywny, nieliniowy i dynamiczny) równania Naviera-Stokesa są równaniami deterministycznymi, jednak ich rozwiązania przejawiają charakter chaotyczny. Rozwiązania te tworzą tzw. dziwny atraktor (tj. obszar, do którego dążą asymptotycznie trajektorie rozwiązań w przestrzeni fazowej), który może być opisany w kategoriach geometrii fraktalnej. Dlatego ruch turbulენტny cieczy może być traktowany jako proces chaotyczny, a struktury, które pozostawia po swoim przebiegu, np. wieloskalowe wiry, można opisać stosując pojęcia geometrii fraktalnej [27,35,51,53,78,85,119,159,173,180,195,207,239,240].

Należy jednak wyraźnie odróżnić geometię fraktalną dziwnych atraktorów od wymiaru fraktalnego opisującego strukturę powstających agregatów. Wprowadzenie pojęcia "fraktal" przez Mandelbrota [152,153] na początku lat osiemdziesiątych XX wieku pozwoliło inaczej spojrzeć na zjawisko agregacji. Okazało się, że agregaty ciała stałego w cieczy cechują się w większości przypadków niezmiennością strukturalną w stosunku do skali, w której są rozpatrywane, co upoważnia do traktowania ich jako obiektów fraktalnych. Pomiędzy masą agregatu a jego rozmiarem zachodzi wówczas związek [97,124,126,140,199]:

$$m_a \sim d^{d_f} \quad (17)$$

gdzie  $d_f$  jest masowym wymiarem fraktalnym, przyjmującym zwykle wartość mniejszą od wymiaru euklidesowego przestrzeni, w której znajduje się agregat, a więc  $d_f < 3$  dla fraktali w przestrzeni (3D) i  $d_f < 2$  dla fraktali na powierzchni (2D). Warto zauważyć, że zależność (17) obowiązuje tylko w pewnym zakresie rozmiarów agregatów zwanym zakresem fraktalności.

Wymiar fraktalny agregatów  $d_f$  może być wyznaczony przy użyciu wielu różnorodnych technik. Najbardziej znane metody to: analiza obrazu, metody geometryczne, pomiar metodą rozproszenia promieni rentgenowskich (*X-ray scattering*) lub małokątowego rozproszenia światła – LALLS (*law angle laser light scattering*), pomiar adsorpcji cząstek modelowych na badanej powierzchni, metody sedimentacyjne oraz metody oparte na związku niektórych własności fizycznych z wymiarem fraktalnym [5,17,88,124,126,159,180,198,199,207,235,239,240,248]. Przegląd badań doświadczalnych związanych z wyznaczaniem wymiaru fraktalnego agregatów przedstawiono m. in. w pracy [78]. Pierwsze badania w dziedzinie wzrostu fraktalnego związane były z hodowaniem kryształów w roztworach przesyconych. Couder i wsp. (cyt. w [235]) dla dendrytycznych kryształów bromku amonowego zastosowali metodę analizy obrazu pod mikroskopem i otrzymali  $d_f = 1,58$ . Wiele doświadczeń przeprowadzono z wodnymi roztworami koloidów złota, przy czym zbliżone do kulistych cząstki złota o średnicy około  $14,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$  otrzymywano w procesie redukcji  $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$  za pomocą cytrynianu sodowego, a agregację wywołymano dodatkiem pirydyny. Wymiar fraktalny wyznaczano ze związku między masą a wielkością agregatów, otrzymując  $d_f = 1,75$  (Weitz i Huang [239]) lub z zależności pomiędzy liczbą cząstek w skupisku a jego wielkością, otrzymując  $d_f = 1,77$  (Weitz i Oliveira [240]). Podobne wyniki ( $d_f = 1,60$  i  $1,66$ ) otrzymali Mitsushita i wsp. [159], badając proces agregacji kulek lateksu o rozmiarach  $85 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$  i  $109 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$  w wodzie, wywołany dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Kolejną grupę stanowiły badania agregacji koloidów krzemionkowych w wodzie pod wpływem soli. Schaefer i wsp. [198] wyznaczali wymiar fraktalny metodą optyczną z zależności między promieniem bezwładności a masą molową agregatu i otrzymali  $d_f = 2,12$ . Biggs i wsp. [36] dla prawie monodispersyjnych cząstek lateksu o rozmiarach początkowych  $0,165 \mu\text{m}$ , agregujących pod wpływem wielkocząsteczkowego, kationowego polielektrolitu otrzymali  $d_f = 1,64$ , stosując metodę LALLS. Bolle i wsp. [41] dla cząstek lateksu o rozmiarach  $0,481 \mu\text{m}$  i agregacji wywołanej dodatkiem  $\text{NaCl}$ , wykorzystując pomiary rozpraszania światła, otrzymali  $d_f = 1,75$ , Flesch i wsp. [73] dla agregatów z kulek lateksu o rozmiarach początkowych  $0,87 \mu\text{m}$  w obecności uwodnionego siarczanu glinu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  uzyskali  $d_f = 2,05$ , mierząc koncentrację objętościową cząstek na początku i na końcu agregacji, Gregory i Chung [98] dla agregatów z kaolinu w obecności azotanu wapnia i Percolu 63 połączyli pomiar mętności zawiesiny (*turbidity*), określanej metodą rozpraszania światła, z wymiarem fraktalnym agregatów w zakresie  $d_f = 1,75 \div 2,3$ , Klimpel i Hogg (cyt. w [109]) w procesie agregacji cząstek kwarcu o rozmiarach ok.  $1 \mu\text{m}$  pod wpływem niejonowego flokulantu polimerowego

otrzymali z pomiarów porowatości  $d_f = 1,7 \div 2,3$ . Zwykle otrzymuje się wartości  $d_f = 1,5 \div 2,5$ , przy czym wartości większe odpowiadają przestrzennie bardziej „upakowanej” strukturze agregatu, a niższe agregatom luźnym, o budowie otwartej. Vold [236] w obliczeniach symulacyjnych procesu agregacji otrzymała  $d_f = 2,32$ . Można stwierdzić, że masowy wymiar fraktalny opisuje w pewien specyficzny sposób strukturę agregatu, tj. im wielkość ta jest mniejsza, tym agregat ma budowę mniej spójną.

Już Sutherland [220] stwierdził, a późniejsze badania potwierdziły jego spostrzeżenie [219,225], że porowatość agregatów określonej populacji zależy od ich wielkości (im większy agregat, tym większa jego porowatość). Znalaziono związek pomiędzy porowatością agregatu utworzonego z kulistych cząstek pierwotnych o rozmiarach  $d_{c,p}$  a jego rozmiarem całkowitym  $d_a$  w postaci [164]:

$$1 - \vartheta \sim \left( \frac{d_{c,p}}{d_a} \right)^{k_\vartheta} \quad (18)$$

gdzie:  $\vartheta$  oznacza porowatość agregatu, a wykładnik  $k_\vartheta$  przyjmuje wartości z zakresu  $(1 \div 2/3)$ . Zbliżoną zależność między porowatością agregatów a ich rozmiarami uzyskano dla białka sojowego i kazeiny w badaniach nad procesami ich strącania i oczyszczania [216].

Korzystając z zależności definicyjnej fraktala masowego (17), można w prosty sposób znaleźć związek wykładnika  $k_\vartheta$  z wymiarem fraktalnym  $d_f$ :

$$1 - \vartheta \sim \left( \frac{d_{c,p}}{d_a} \right)^{3-d_f} \quad (19)$$

a tym samym zależność między porowatością agregatu a jego wymiarem fraktalnym. Z równań (18) i (19) wynika, że porowatość agregatów maleje wykładniczo ze wzrostem rozmiarów, co znalazło potwierdzenie doświadczalne. Oczywiście w praktyce minimalną wartość porowatości wyznacza maksymalny rozmiar agregatów, dla których określony jest wymiar fraktalny, czyli górna granica zakresu fraktalności.

Kluczowe znaczenie ma w tym kontekście zagadnienie wytrzymałości mechanicznej agregatów. Rumpf [191,192] zakładał stałą porowatość agregatów oraz kulisty kształt cząstek pierwotnych i otrzymał następującą zależność, opisującą wytrzymałość mechaniczną agregatów:

$$\sigma_r = \frac{9(1-\vartheta)}{8\pi d_{c,p}^2} k_c F_b \quad (20)$$

gdzie  $k_c$  jest średnią liczbą połączeń dla jednej cząstki, a  $F_b$  - siłą łączącą cząstki w punkcie kontaktu. Dla upakowania homogenicznego zachodzi:  $k_c \sim (1-\vartheta)^{1,2}$ , co zostało wykorzystane przy wyprowadzeniu zależności (14) [17].

W rzeczywistości opisywane zagadnienie wytrzymałości agregatów jest bardziej złożone, ponieważ charakter fraktalny agregatów pociąga za sobą zmienność ich porowatości (jak już stwierdzono wcześniej, rośnie ona ze wzrostem rozmiaru agregatu [224,225]). Struktura i mechaniczna wytrzymałość agregatów zależą także od szybkości procesu agregacji. Podczas agregacji zachodzącej z dużą szybkością powstają zwykle agregaty o luźnej strukturze i wysokiej porowatości, posiadające często łańcuchy czy rozgałęzienia. Przeciwnie dzieje się przy powolnej agregacji, gdyż cząstki tworzące agregat mają w tym wypadku możliwość przemieszczania się względem siebie w poszukiwaniu lepszego upakowania. Zagadnienie jest jednak skomplikowane z powodu trudności w wyodrębnieniu wpływu rozmaitych czynników decydujących o wytrzymałości (np. w agregacji typu mostków polimerowych masa cząsteczkowa i rodzaj zastosowanego związku powierzchniowo czynnego odgrywają znaczącą rolę [20,94,95]).

Dodatkową komplikacją jest możliwość zmiany wymiaru fraktalnego populacji agregatów  $d_f$  w trakcie procesu łączenia [134,202]. Selomulya i wsp. [202] stwierdzili wzrost  $d_f$  (a więc lepsze upakowanie cząstek pierwotnych w agregacie) wraz z postępem procesu agregacji, przy czym zmiany były bardziej widoczne dla mniejszych agregatów. Zjawisko to tłumaczyli restrukturyzacją agregatów wywołaną mieszaniami. Odmienne zachowanie zaobserwowali Kostoglou i Konstandopoulos [134], prowadząc obliczenia symulacyjne procesu koagulacji zachodzącej pod wpływem ruchów Browna – wraz ze wzrostem rozmiarów agregatów zmniejszał się ich wymiar fraktalny, dążąc od  $d_f \cong 2,5$  na początku procesu do wartości asymptotycznej wynoszącej  $d_f \cong 2$ . Wpływ parametrów fizykochemicznych i procesowych na ewolucję wymiaru fraktalnego w procesie równoczesnej aglomeracji i spiekania cząstek ciała stałego w gazie badali Artelt oraz wsp. [9] i stwierdzili, że zaproponowany przez nich model prowadzi do uzyskania dokładniejszych wyników po uwzględnieniu zmian wymiaru fraktalnego  $d_f$ .

## 2.2. Kinetyka agregacji ortokinetycznej

Pierwsze rozważania nad kinetyką agregacji ortokinetycznej przedstawił na początku XX wieku Smoluchowski [209]. Autor ten wyprowadził między innymi zależność opisującą

częstość zderzeń między cząstkami poruszającymi się wzdłuż linii prądu po liniach prostych w postaci:

$$Z_{i,j} = \frac{4}{3} n_i n_j \left| \frac{dw}{dy} \right| (r_i + r_j)^3 \quad (21)$$

gdzie  $\left| \frac{dw}{dy} \right|$  oznacza wartość bezwzględną gradientu prędkości.

Równanie (21) zostało wyprowadzone przy następujących założeniach upraszczających [27,145,209]:

- rozpatruje się dwie cząstki o kształcie kulistym i promieniach  $r_i$  i  $r_j$ ,
- przepływ płynu ma charakter laminarny, wyróżniający się stałym gradientem prędkości,
- pomija się wpływ bezwładności cząstek,
- wpływ dyfuzji Browna może być pominięty,
- oddziaływania między cząstkami nie powodują deformacji ich trajektorii, czyli cząstki poruszają się niezależnie od siebie.

Zgodnie z równaniem (21) do kolizji dochodzi, gdy środki ciężkości cząstek znajdują się względem siebie w odległości równej lub mniejszej od  $(r_i + r_j)$ . Na rys. 5 pokazano zachowanie dwóch agregujących cząstek zgodnie z modelem Smoluchowskiego [209]. Cechą charakterystyczną równania (21) jest to, że wzrost rozmiarów cząstek powoduje gwałtowny wzrost częstości zderzeń.

Przepływy turbulentyne są znacznie częściej spotykane w praktyce niż laminarne i dlatego znacznie ważniejsze jest przeanalizowanie mechanizmów agregacji cząstek zawieszonych w cieczy znajdującej się w ruchu turbulentnym. Rozważania ograniczono do cząstek znajdujących się w tzw. lepkościowym podzakresie dyssypacji energii, czyli tam, gdzie zachodzi:

$$(r_i + r_j) = \left( \frac{d_i + d_j}{2} \right) < \lambda_K \quad (22)$$

a  $\lambda_K$  jest mikroskalą burzliwości Kołmogorowa [65,132,169].

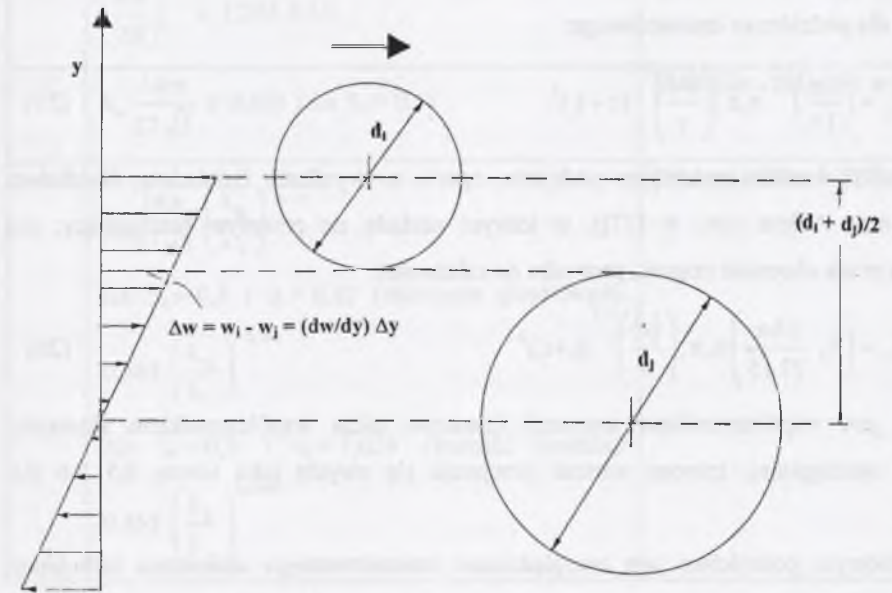
Cząstki takie, przy założeniu niewielkiej różnicy gęstości pomiędzy fazami ciekłą i stałą, poruszają się wraz z wirami ruchu turbulentnego, a kontakt między nimi ma miejsce w skali mniejszej od rozmiarów wirów. Camp i Stein [48] wprowadzili modyfikację

zależności (21), zastępując gradient prędkości  $\left| \frac{dw}{dy} \right|$  szybkością odkształceń  $\langle \dot{\gamma} \rangle$ , wyrażoną

zgodnie z interpretacją Kołmogorowa dla izotropowej turbulencji przez szybkość dyssypacji energii w jednostce masy płynu i otrzymali:

$$\left| \frac{dw}{dy} \right| \equiv \langle \dot{\gamma} \rangle \equiv \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right)^{1/2} \quad (23)$$

$$Z_{i,j} = \frac{4}{3} n_i n_j \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (24)$$



Rys. 5. Model agregacji ortokinetycznej dwóch cząstek kulistych wg Smoluchowskiego (cyt. w [94])  
Fig. 5. Model of the orthokinetic aggregation for two spheres according to Smoluchowski (in ref. [94])

Ze względów praktycznych wygodnie jest przekształcić równanie (24) opisujące częstość zderzeń między cząstkami do postaci opisującej zmianę całkowitej liczby cząstek pierwotnych przypadającą na jednostkę czasu oraz jednostkę objętości zawiesiny. Przyjmując monodispersyjny układ cząstek ( $r_i = r_j = d/2$ ,  $n = \sum n_i$ ), oraz uwzględniając, że każda kolizja prowadząca do powstania jednego agregatu jest liczona podwójnie, otrzymuje się:

$$\left( -\frac{dn}{dt} \right) = \frac{2}{3} n^2 \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right)^{1/2} d^3 \quad (25)$$



Należy zaznaczyć, że powyższa zależność obowiązuje w początkowym okresie agregacji ortokinetycznej [93,94,120]. Równanie (25) dzięki swojej niezwyklej prostocie oraz łatwości obliczenia średniej globalnej szybkości dyssypacji energii na podstawie mocy mieszania okazało się atrakcyjne dla praktyki w obliczeniach przybliżonych [93].

Saffman i Turner [193,194] stosując dokładniejszy rachunek (lecz pomijając zniekształcenia trajektorii ruchu cząstek) i opierając się na zależności wyprowadzonej przez Taylora:

$$\left| \frac{\partial w}{\partial y} \right| \cong \left( \frac{2 \langle \varepsilon \rangle}{15 \pi \nu} \right)^{1/2} \quad (26)$$

otrzymali dla podzakresu lepkościowego:

$$Z_{i,j} = \left( \frac{8\pi}{15} \right)^{1/2} n_i n_j \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (27)$$

Jeszcze bardziej precyzyjne podejście, oparte na wynikach Batchelora, Batchelora i Greena oraz Adlera (cyt. w [27]), w którym zakłada się przepływ rozciągający, nie zaburzony przez obecność cząstek, prowadzi do zależności:

$$Z_{i,j} = \left( S_a \frac{14\pi}{27\sqrt{5}} \right) n_i n_j \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (28)$$

gdzie  $S_a$  jest współczynnikiem asymetrii (zwanym także współczynnikiem skośności szybkości rozciągania), którego wartość przejmujemy się zwykle jako równą 0,5 lub 0,6 [27,161].

Kolejnym podejściem jest uwzględnienie intermittenentnego charakteru turbulencji w modelu multifrakalnym, z którego w połączeniu z równaniem (28) wynika następująca zależność [27]:

$$Z_{i,j} = \left( S_a \frac{14\pi}{27\sqrt{5}} \right) n_i n_j \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \left( \frac{\lambda_K}{L_e} \right)^{\frac{2(\alpha-1)}{\alpha+3}} \quad (29)$$

gdzie  $\lambda_K$  jest mikroskalą burzliwości Kołmogorowa,  $L_e$  - wielkością największych wirów energetycznych, a  $\alpha$  - wykładnikiem multifrakalnym.

Równania (24), (27), (28) i (29) można zapisać w jednolity sposób wprowadzając stałą proporcjonalności dla podzakresu lepkościowego  $C_{lep}$ :

$$Z_{i,j} = C_{lep} n_i n_j \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (30)$$

Wartości stałej  $C_{lep}$  dla rozpatrywanych przypadków zebrano w tabeli 1.

Tabela 1

Wartości  $C_{lep}$  w równaniu (30) dla różnych modeli agregacji ortokinetycznej w lepkościowym podzakresie burzliwości

Lp.	$C_{lep}$	Literatura
1.	$\frac{4}{3} \cong 1,33$	Smoluchowski [209], Camp i Stein [48]
2.	$\left( \frac{8\pi}{15} \right)^{1/2} \cong 1,294 \cong 1,3$	Saffman i Turner [193,194]
3.	$S_a \frac{14\pi}{27\sqrt{5}} \cong 0,365$ (dla $S_a = 0,5$ )	Batchelor i inni, cyt. w [27]
4.	$S_a \frac{14\pi}{27\sqrt{5}} \left( \frac{\lambda_K}{L_e} \right)^{\frac{2(\alpha-1)}{\alpha+3}}$ dla $S_a = 0,5$ i $\alpha = 0,12$ (zderzenia gwałtowne): $0,365 \left( \frac{\lambda_K}{L_e} \right)^{-0,564}$ dla $S_a = 0,5$ i $\alpha = 1,029$ (wartość średnia): $0,365 \left( \frac{\lambda_K}{L_e} \right)^{0,0295}$	Bałdyga i Bourne [27]

Wyniki badań eksperymentalnych różnią się jednak znacznie od wyników uzyskanych za pomocą zależności (30). Rozpatrując rzeczywiste zachowanie się cząstek podczas agregacji, należałoby uwzględnić oddziaływania międzycząstkowe reprezentujące wypadkową sił przyciągających van der Waals-Londona i elektrostatycznych sił odpychających warstwy podwójnej, wpływ sił hydrodynamicznych, a także oddziaływania innych cząstek. W celach korygujących wprowadza się współczynnik efektywności zderzeń (*collision efficiency factor*), zwany także efektywnością wychwytu (*capture efficiency*)  $\alpha_{ef}$  [233]. Wielkość ta reprezentuje wpływy, które nie są uwzględnione w przedstawionych wcześniej modelach. Zachowując postać modelu Smoluchowskiego z modyfikacją Campa i Steina, równanie (24) przybiera wówczas postać:

$$Z_{i,j} = \frac{4}{3} \alpha_{ef,i,j} n_i n_j \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (31)$$

Postępując podobnie, lecz wykorzystując model Saffmana i Turnera, Higashitani i wsp. [105,106] otrzymali:

$$Z_{i,j} = 1,294 \alpha_{ef,i,j} n_i n_j \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (32)$$

Wyznaczyli oni także teoretyczne wartości  $\alpha_{ef}$  dla agregacji cząstek mniejszych od mikroskali Kolmogorowa ( $d_p < \lambda_K$ ) i stwierdzili, że maleje ona ze wzrostem szybkości ścinania [105,106]. Wynik ten potwierdziły badania doświadczalne przeprowadzone przez de Boera i wsp. [55,56]. Teoretyczne wartości  $\alpha_{ef,i,j}$  maleją ze wzrostem różnicy rozmiarów agregujących cząstek oraz ze wzrostem szybkości ścinania. Zależność w formie równania (32) zalecają w obliczeniach częstości zderzeń Kusters i wsp. [140], otrzymując dla agregatów porowatych  $\alpha_{ef,i,j} \cong 0 \div 0,5$ . W zależności od rozpatrywanego układu i rodzaju agregacji wartości  $\alpha_{ef}$  mogą się znacznie różnić, np. Atteia [12] przyjmował w obliczeniach symulacyjnych  $\alpha_{ef} \cong 10^{-4} \div 0,1$ , a Gardner i wsp. [76]  $10^{-4}$  i  $2 \cdot 10^{-4}$ .

Reasumując, można stwierdzić, że zarówno model Smoluchowskiego, jak i dokładniejszy Saffmana i Turnera (przy założeniu  $\alpha_{ef} = 1$ ) dają zawyżone wartości częstości zderzeń, a więc i szybkości zmian liczby cząstek. Rozsądne wydaje się zalecenie Gregory'ego [93], który uważa, że w obliczeniach agregacji ortokinetycznej można przyjmować  $\alpha_{ef} = (0,1 \div 0,5)$ .

Uwzględnienie współczynnika efektywności zderzeń w zależności (30) pozwala na przedstawienie jej w postaci:

$$Z_{i,j} = C_{iep} \alpha_{ef,i,j} n_i n_j \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (33)$$

Pojawiły się także próby związania współczynnika efektywności zderzeń  $\alpha_{ef}$  z bezwymiarową liczbą przepływu  $No_r$ , reprezentującej stosunek sił van der Waalsa do sił hydrodynamicznych działających między zderzającymi się cząstkami, zdefiniowaną następująco:

$$No_r = \frac{2 A_H}{9 \pi \eta d^3 \langle \dot{\gamma} \rangle} \quad (34)$$

gdzie  $A_H$  oznacza stałą Hamakera.

Należy zauważyć, że zależność (34) pojawia się w tej formie u van de Vena i Masona [233], natomiast u Higashitani i wsp. [105] jej postać jest nieco inna:

$$No_r = \frac{A_H}{6 \pi \eta d^3 \langle \dot{\gamma} \rangle} \quad (35)$$

Dla cząstek kulistych o jednakowej średnicy van de Ven i Mason [233] podali związek między współczynnikiem efektywności zderzeń a liczbą przepływu w postaci:

$$\alpha_{ef} = f_\lambda (No_r)^{0,18} \quad (36)$$

gdzie  $f_\lambda$  jest pewną funkcją rozmiaru agregujących cząstek i charakterystycznej długości fali dla dyspersji, a liczba  $No_r$  jest zdefiniowana według zależności (34).

Opierając się na wynikach obliczeń teoretycznych podanych przez Higashitani i wsp. [105], Ayazi Shamlou i Titchener-Hooker [13] znaleźli związek:

$$\alpha_{ef} = 1,7 (No_r)^{0,35} \quad (37)$$

gdzie  $No_r$  ma postać jak w równaniu (35).

Taki sam wykładnik jak w równaniu (37) uzyskali dla przypadku prostego ścinania laminarnego Feke i Schowalter [71]. Ponieważ parametr  $\alpha_{ef}$  jest poprzez  $\langle \dot{\gamma} \rangle$  funkcją  $\langle \varepsilon \rangle$ , wpływa on na zależność szybkości agregacji od szybkości dyssypacji energii. Obniżenie wartości wykładnika przy  $\langle \varepsilon \rangle$  związane jest z uwzględnieniem działania sił van der Waalsa i sposobu deformacji płynu, które nie były brane pod uwagę w modelu Smoluchowskiego i jego późniejszych modyfikacjach przeprowadzonych przez Campa i Steina oraz Saffmana i Turnera. Dzięki temu wartości szybkości agregacji obliczone z wykorzystaniem współczynnika efektywności zderzeń są bliższe wynikom otrzymanym eksperymentalnie.

Równanie (36) zostało wykorzystane przez Gierczyckiego i Ayazi Shamlou [82] w uproszczonym modelu agregacji ortokinetycznej, w którym liniową szybkość wzrostu agregatów mieszczących się w lepkościowym podzakresie szybkości dyssypacji energii uzależniono od  $\langle \varepsilon \rangle$  zgodnie z zależnością:

$$\frac{d(d)}{dt} \sim \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{0,41} \quad (38)$$

W modelu założono ponadto, że cząstki mają jednakowe rozmiary, a kinetykę procesu agregacji można w przybliżeniu (okres początkowy) potraktować jako powstawanie tzw. „dubletów” (agregat składa się z dwóch cząstek pierwotnych). Weryfikacja doświadczalna zależności (38), przeprowadzona dla dwóch zestawów monodispersyjnych kulek lateksu

o wymiarach początkowych 3,3  $\mu\text{m}$  i 10,2  $\mu\text{m}$ , doprowadziła do wartości wykładnika równych odpowiednio 0,40 i 0,44 [82].

Zależność (33) można przedstawić nieco inaczej wprowadzając współczynnik częstości zderzeń, zwany też rdzeniem agregacji  $\beta_{a,i,j}$  (*aggregation kernel*), określony jako:

$$\beta_{a,i,j} = \alpha_{ef,i,j} C_{lep} \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (39)$$

Interpretacja fizyczna rdzenia agregacji jest związana z kinetyką procesu - im wyższa wartość  $\beta_{a,i,j}$  - tym szybciej przebiega proces. Zgodnie z propozycją Sastry'ego [196] rdzeń agregacji można przedstawić jako iloczyn dwóch wyrażeń, z których pierwsze, oznaczane jako  $\beta_{a,0}$  i nazywane parametrem kinetycznym agregacji, zależy od warunków prowadzenia procesu, a drugie jest funkcją rozmiarów łączących się cząstek. Prowadzi to do dwóch postaci wyrażenia  $\beta_{a,i,j}$ , a mianowicie obejmującej współczynnik efektywności zderzeń i z jego wyłączeniem:

$$\beta_{a,i,j} = \beta_{a,0} (r_i + r_j)^3 \quad (40)$$

$$\beta_{a,i,j} = \alpha_{ef,i,j} \beta_{a,0} (r_i + r_j)^3 \quad (41)$$

W wielu zagadnieniach praktycznych (np. w krystalizacji) korzystniej jest operować objętością agregatów, zamiast ich rozmiarem liniowym [189,197]. Równania (40) i (41) przybierają wówczas postać:

$$\beta_{a,i,j} = \beta_{a,0} (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^3 \quad (42)$$

$$\beta_{a,i,j} = \alpha_{ef,i,j} \beta_{a,0} (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^3 \quad (43)$$

Korzystając np. z modelu Saffmana i Turnera [193,194], przy założeniu  $\alpha_{ef} = 1$ , otrzymuje się często używaną w obliczeniach kinetyki agregacji zależność [37,214]:

$$\beta_{a,i,j} = 0,31 \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^3 \quad (44)$$

Pojawiły się też próby uwzględnienia struktury agregatów w wyrażeniach opisujących rdzeń agregacji. Typowy agregat jest ciałem porowatym o zmiennej porowatości i o mniej lub bardziej nieregularnym kształcie i może być w opisie geometrycznym potraktowany jako stochastyczny fraktal masowy. Podejście to umożliwiło wprowadzenie wymiaru fraktalnego w zależnościach opisujących rdzeń agregacji. Przy założeniu że połączenie zachodzi między

agregatami składającymi się z  $i$  oraz  $j$  jednakowych kulek o promieniu  $r_0$ , otrzymano [41,97,140]:

$$\beta_{a,i,j} = \alpha_{ef,i,j} C_{lep} \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} r_0^3 (i^{1/d_r} + j^{1/d_r})^3 \quad (45)$$

a wprowadzając współczynnik  $k_L$  uwzględniający budowę agregatów (*lacunarity*) [73]:

$$\beta_{a,i,j} = \alpha_{ef,i,j} C_{lep} k_L^{-3/d_r} \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} r_0^3 (i^{1/d_r} + j^{1/d_r})^3 \quad (46)$$

Uwzględnienie fraktalnej struktury agregatów w obliczeniach kinetycznych prowadzi do wyników przewidujących ich szybszy wzrost (większa szybkość agregacji), co jest konsekwencją wyższej wartości częstości zderzeń [97,140].

Dla agregatów fraktalnych zależność (45) można również przedstawić w postaci zawierającej parametr kinetyczny agregacji:

$$\beta_{a,i,j} = \beta_{a,0} r_0^3 (i^{1/d_r} + j^{1/d_r})^3 \quad (47)$$

lub operując objętościami:

$$\beta_{a,i,j} = \beta_{a,0} (v_i^{1/d_r} + v_j^{1/d_r})^3 \quad (48)$$

W modelach agregacji ortokinetycznej najczęściej wykorzystywana jest zależność (48). Du Gon Lee i wsp. [63] oraz Ducoste [64] stosowali ją w postaci:

$$\beta_{a,i,j} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} v_0^{(i-3/d_r)} (v_i^{1/d_r} + v_j^{1/d_r})^3 \quad (49)$$

gdzie  $v_0$  jest objętością pojedynczej cząstki przed agregacją. Dla  $d_r = 3$  zależność (49) ma formę zbliżoną do równania (44), otrzymanego z modelu Saffmana i Turnera [193,194].

Odmienne podejście reprezentuje przedstawiony przez Kustersa model [140], według którego agregat składa się z całkowicie przepuszczalnej skorupy i nieprzepuszczalnego rdzenia (*shell-core model*). W modelu tym wpływ przepływu cieczy przez porowatą skorupę jest uwzględniony we współczynniku efektywności zderzeń  $\alpha_{ef}$ . Współczynnik ten jest wyższy przy łączeniu się fraktalnych agregatów o jednakowych rozmiarach w porównaniu z agregatami w kształcie pełnych kul i nieprzepuszczalnymi. Według tego modelu, gdy łączą się agregaty o stosunku rozmiarów  $\leq 0,1$ , współczynnik  $\alpha_{ef}$  jest znacząco niższy i osiąga wartość zerową dla odpowiednio wysokiego współczynnika ekranowania Debye'a (*Debye's shielding ratio*), zdefiniowanego jako  $\left( \frac{r}{\sqrt{\omega}} \right)$ , gdzie  $\omega$  oznacza przepuszczalność agregatu,

a r jest jego zewnętrznym promieniem [140]. Model *shell-core* wykazuje dobrą zgodność z doświadczeniem, szczególnie w sytuacjach, gdy agregują cząstki znacznie różniące się rozmiarami [202].

Innego rodzaju, odmiennym jakościowo, podejściem jest uwzględnienie nierównomierności pola lokalnych wartości  $\langle \varepsilon \rangle$  [131,143]. Dla najczęściej spotykanego przypadku, tj. zbiornika z mieszadłem obrotowym, w którym średnią globalną szybkość dyssypacji energii  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  można obliczyć bezpośrednio z mocy mieszania [168,206,218]:

$$\overline{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{N_m}{\rho V_0} \quad (50)$$

lokalne wartości  $\langle \varepsilon \rangle$  w pobliżu końcówki mieszadła i w obszarach od niego oddalonych mogą różnić się nawet więcej niż pięćdziesięciokrotnie [24].

Turbulentny przepływ cieczy w mieszalniku ma charakter nieustalony również w skali makro z powodu okresowych fluktuacji wywołanych ruchem elementu mieszającego. Z tego powodu znalezienie rzeczywistego rozkładu wartości  $\langle \varepsilon \rangle$  jest sprawą trudną i prowadzi do rozbieżnych wyników [143]. Metody doświadczalne mają charakter pośredni i opierają się na punktowych pomiarach składowych fluktuacyjnych prędkości, na podstawie których oblicza się energię kinetyczną turbulencji, a następnie lokalną szybkość jej dyssypacji [47,143,223,]. W celu jakościowego opisu rozkładu lokalnych wartości  $\langle \varepsilon \rangle$  wykorzystuje się modele, w których obszar cieczy w zbiorniku dzieli się na dwa, trzy lub więcej podobszarów (modele dwu-, trzy- i wielostrefowe). Na rys. 6 pokazano podział objętości mieszanej cieczy na dwa obszary różniące się wielkością lokalnej wartości  $\langle \varepsilon \rangle$  (strefę mieszadła i strefę oddaloną) dla mieszalnika z mieszadłem turbinowym. W obszarze mieszadła zwykle wyodrębnia się jeszcze dodatkowo podobszar końca mieszadła [131,143].

Tambo i Hozumi [224], używając pojęcia efektywnej szybkości dyssypacji energii  $\varepsilon_{ef}$  w procesie agregacji, otrzymali dla mieszadeł łopatkowych zależność:

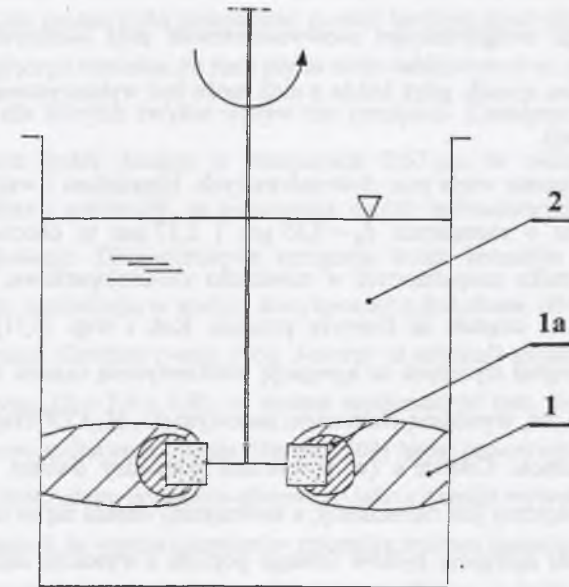
$$\varepsilon_{ef} = (0,10 \div 0,20) \overline{\langle \varepsilon \rangle} \quad (51)$$

Koh i wsp. [131] wychodząc z efektywnej szybkości ścinania uogólnili pojęcie efektywnej szybkości dyssypacji energii:

$$\varepsilon_{ef} = s^2 \overline{\langle \varepsilon \rangle} \quad (52)$$

gdzie s jest współczynnikiem zależnym od typu i geometrii mieszalnika (np. dla standardowych mieszadeł turbinowych i przy założeniu ciągłego rozkładu szybkości ścinania,

wartość ta wynosi 0,86 [131]). Tak obliczona wartość  $\varepsilon_{ef}$  może być wg Koha i wsp. [131] wykorzystana w obliczeniach kinetyki agregacji.



Rys. 6. Schematyczny podział mieszalnika na strefy o różnych lokalnych wartościach  $\langle \varepsilon \rangle$  dla mieszadła turbinowego: 1) obszar mieszadła, 1a) podobszar końca mieszadła, 2) obszar poza mieszadłem (obszar oddalony) (wg [131])

Fig. 6. Mixer zones with respect to local values of  $\langle \varepsilon \rangle$  for a turbine mixer: 1) impeller zone, 1a) impeller tip zone, 2) bulk zone (acc. [131])

Dla mieszalnika z mieszadłem turbinowym typu Rushtona i modelu dwustrefowego Okamoto i wsp. [170] podali zależność empiryczną, pozwalającą obliczyć wartości energii dyssypowanej dla modelu dwustrefowego:

w obszarze mieszadła:

$$\langle \varepsilon \rangle_i = 7,8 \overline{\langle \varepsilon \rangle} \left( \frac{d_m}{D_{zb}} \right)^{-1,38} \exp \left( -2,46 \frac{d_m}{D_{zb}} \right) \quad (53)$$

oraz w obszarze poza mieszadłem:

$$\langle \varepsilon \rangle_b = 0,9 \overline{\langle \varepsilon \rangle} \left( \frac{d_m}{D_{zb}} \right)^{1,1} \quad (54)$$

Wielkość obszarów można wyznaczyć z bilansu energetycznego:

$$\overline{\langle \varepsilon \rangle} = x_i \langle \varepsilon \rangle_i + x_b \langle \varepsilon \rangle_b \quad (55)$$

gdzie  $x_i$  i  $x_b$  są udziałami objętościowymi obu obszarów ( $x_i + x_b = 1$ ).

Obie koncepcje, tzn. pierwsza rozpatrująca częstość zderzeń między cząstkami i jej efektywność oraz druga uwzględniająca nierównomierność pola lokalnych wartości  $\langle \varepsilon \rangle$ , uzupełniają się w pewien sposób, gdyż każda z nich może być wykorzystana w obliczeniach kinetyki procesu agregacji.

Agregacji poświęcono wiele prac doświadczalnych. Higashitani i wsp. [106] uzyskali agregację kulek lateksu o rozmiarach  $d_p = 0,85 \mu\text{m}$  i  $2,17 \mu\text{m}$  w obecności roztworów wodnych KCl, w zbiorniku zaopatrzonym w mieszadło sześciopłatkowe, badając wpływ wzajemnych oddziaływań cząstek na kinetykę procesu. Koh i wsp. [131] zajmowali się wpływem rozkładu naprężeń stycznych na agregację ortokinetyczną cząstek szelitu ( $\text{CaWO}_4$ ) o rozmiarze  $d_{c,p,50} = 2,0 \mu\text{m}$ , wywołaną oleinianem sodowym ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ), w mieszalniku obrotowym i tzw. aparacie Couette'a (w przestrzeni pomiędzy dwoma współosiowymi walcami, z których zewnętrzny jest nieruchomy, a wewnętrzny obraca się ze stałą prędkością). Yuu i wsp. [249] badali agregację pyłków lotnego popiołu o wysokim stężeniu w wodzie ( $d_{c,p,50} = 2,9 \mu\text{m}$ ), wywołaną mieszaniem. Używając mieszalnika obrotowego, osiągnęli stan stacjonarny po około 15 minutach. Agregację cząstek kredy ( $d_{c,p,32} = 1,9 \div 34,2 \mu\text{m}$ ) w wodzie w obecności różnych flokulantów (heksanu, nafty, kwasu oleinowego i gliceryny) analizowali Bos i Zuiderweg [43]. Stwierdzili oni, że o maksymalnym rozmiarze agregatów decyduje przebieg procesu agregacji, za który jest odpowiedzialna średnia szybkość dyssypacji energii w zbiorniku. Akers i wsp. [4] wywoływali agregację cząstek lateksu ( $d_{c,p} \cong 0,97 \mu\text{m}$ ) w wodzie za pomocą NaCl i doszli do wniosku, że parametry hydrodynamiczne przepływu wpływają na strukturę i wytrzymałość powstających agregatów, a o średnim rozmiarze agregatów decyduje szybkość dyssypacji energii w cieczy. Kompleksowe badania agregacji monodispersyjnych kulek lateksu ( $d_{c,p} = 0,88 \mu\text{m}$ ) w wodzie destylowanej w obecności NaCl, zachodzącej na skutek oddziaływań ruchu burzliwego, prowadzili de Boer i wsp. [55,56]. Stwierdzili oni, że szybkość agregacji można uzależnić od średniej wartości szybkości dyssypacji energii w cieczy.

Przegląd różnych modeli agregacji ciała stałego w cieczy uwzględniających siły działające na cząstki, efekty ruchu płynu oraz bezwładności podał Bałdyga [23]. Wpływ parametrów hydrodynamicznych przepływu na agregację cząstek ciała stałego przeanalizowali

teoretycznie i porównali z wynikami przeprowadzonych symulacji komputerowych Melis i wsp. [161]. W pracy tej omówiono wpływ rozmiarów cząstek, siły jonowej i intensywności mieszania na szybkość agregacji. Zaproponowany model okazał się możliwy do wykorzystania w obszarze przejściowym między agregacją perykinetyczną a ortokinetyczną, czyli tam, gdzie nie można było zastosować modeli bardziej prostych. Autorzy pracy [161] doszli do interesującego wniosku, że ruch płynu może oddziaływać na agregację nawet bardzo małych cząstek, dla których zwykle wpływ ten pomijano. Csemesz [52] badał agregację monodispersyjnych kulek lateksu o rozmiarach  $0,67 \mu\text{m}$  w obecności metylocelulozy i poliwinylpirydyny i stwierdził, że mieszanina dwóch polimerowych ZPC może znacznie przyspieszyć flokulację. Długookresową agregację kulek hematytu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) o średnich rozmiarach  $70 \mu\text{m}$ , zachodzącą w wodzie destylowanej z dodatkami  $\text{HNO}_3$  i  $\text{NaNO}_3$ , dającymi  $\text{pH} = 5,0 \div 9,2$ , badali Gardner i wsp. [76]. Autorzy ci uzyskali stosunkowo niskie wartości wymiaru fraktalnego ( $d_f \cong 1,6 \div 1,9$ ), co można wytłumaczyć tym, że agregacja zachodziła według mechanizmu sedimentacyjnego. Ducoste [64] badał proces agregacji cząstek kaolinu w wodzie w obecności alunu potasowo-glinowego jako czynnika wywołującego destabilizację ( $\text{pH} = 8,0$ ) i stwierdził, że wzrost rozmiarów zbiornika wpływa hamująco na proces agregacji, tym bardziej im większe jest stężenie cząstek pierwotnych oraz stężenie ZPC.

Yan i Deng [247] badali agregację cząstek kredy i lateksu w obecności dwóch równocześnie działających ZPC (*dual-flocculant system*), z których jeden inicjował proces tworzenia dodatnio naładowanych „łat”, a drugi formował „mostki” pomiędzy cząstkami. W wykonanych doświadczeniach „mostki” z Percolu 172 łączyły „łaty” z krzemionki, uformowane na powierzchni cząstek z polistyrenu. Stwierdzono, że proces, w którym równocześnie działają dwa ZPC, jest znacznie bardziej efektywny od tradycyjnej agregacji w obecności jednego flokulantu.

### 2.3. Rozpad agregatów

Agregacji zwykle towarzyszy rozpad nowo powstałych agregatów i najczęściej bardzo trudno jest rozdzielić oba te procesy. W badaniach eksperymentalnych procesu rozpadu najwygodniej jest wybrać takie zachowanie zawiesiny, w którym dominuje proces rozpadu, a agregacja jest do pominięcia. Wśród sił działających na cząstkę agregatu decydujące znaczenie mają siły związane z dynamicznymi oddziaływaniami ruchu burzliwego oraz siły powierzchniowe wynikające z oporu ruchu. Każde z tych oddziaływań może mieć charakter

naprężeń zarówno stycznych, jak i normalnych. Siły powierzchniowe można praktycznie pominąć przy małych różnicach gęstości ciała stałego i cieczy.

Zgodnie z modelem Kołmogorowa, gdy cząstki znajdują się w lepkościowym podzakresie dyssypacji energii, decydujące znaczenie mają działające na nie naprężenia wywołane deformacją płynu określoną tensorem stanu odkształcenia w cieczy [13,31]. Dzięki temu możliwe jest założenie, że cząstki ciała stałego poruszające się zgodnie z ruchem wirów przepływu burzliwego poddane są działaniu sił wywołanych różnicą lokalnych prędkości cieczy po obu stronach cząstki, przy czym w warunkach rozwiniętego ruchu burzliwego parametry tego ruchu zależą przede wszystkim od szybkości dyssypacji energii w cieczy. Turbulentne naprężenia styczne można wyrazić przez szybkość ścinania:

$$\langle \tau \rangle = \eta \langle \dot{\gamma} \rangle \quad (56)$$

Zależność (56) prowadzi po uwzględnieniu równania (23) do postaci, w której występuje szybkość dyssypacji energii w cieczy:

$$\langle \tau \rangle = \eta \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right)^{1/2} \quad (57)$$

Lee i Brodkey [144] badając flokuły utworzone ze ścieru drzewnego zaobserwowali, że powyżej pewnej wartości naprężeń stycznych w cieczy dochodzi do rozpadu agregatów, przy czym agregaty słabsze i łatwiej ulegające deformacji dzielą się zwykle na kilka części o zbliżonej wielkości, podczas gdy twardsze przechodzą proces erozji powierzchniowej. Według tych autorów o rozmiarze agregatów decyduje ich wytrzymałość oraz intensywność turbulencji cieczy. Thomas [227] jako jeden z pierwszych prowadził badania nad kinetyką rozpadu, ograniczając się jednak do agregatów większych od mikroskali Kołmogorowa, przy rozpadzie których decydujące znaczenia mają naprężenia normalne. Parker i wsp. [176] wyróżnili erozję (powstające cząstki są bardzo małe w porównaniu z pierwotnym agregatem) oraz pęknięcie (powstające cząstki są niewiele mniejsze od pierwotnego agregatu) jako dwa główne mechanizmy rozpadu, przy czym oba mechanizmy analizowali dla dwóch podzakresów turbulencji, tj. bezwładnościowego i lepkościowego. Autorzy ci zaproponowali równanie opisujące szybkość erozji jako funkcję częstości rozpadu agregatów  $\psi_r$  w postaci:

$$\frac{dn_e}{dt} = \psi_r n_a n \quad (58)$$

gdzie  $n_e$  i  $n$  oznaczają odpowiednio liczbę cząstek pierwotnych oraz liczbę cząstek pierwotnych uwolnionych przez erozję, a  $n_a$  - liczbę metastabilnych agregatów, to znaczy takich, które są na tyle duże, że mogą być z nich erodowane cząstki pierwotne. W swoich

rozważaniach Parker i wsp. [176], a później Glasgow i Luecke [86], Hsu i Glasgow [115] oraz Ayazi Shamlou i Titchener-Hooker [13] opierali się na analizie widma energii kinetycznej turbulencji jako funkcji wielkości wirów tego ruchu. W przypadku obecności agregatów ciała stałego w cieczy część tej energii może być zamieniona na pracę mechaniczną, powodując agregację lub rozpad w zależności od własności i wielkości agregatów.

W badaniach doświadczalnych procesu rozpadu Glasgow i Luecke [86] użyli flokuł kaolinowo-polimerowych o rozmiarach (20 + 200)  $\mu\text{m}$  i wykazali, że szybkość rozpadu zależy od  $\langle \varepsilon \rangle$ , wytrzymałości i rozmiarów agregatów, a także parametrów fizycznych otaczającej cieczy. Brown i Glatz [46] badali rozpad agregatów białkowych otrzymanych w ekstrakcji płatków sojowych o rozmiarach (16+29)  $\mu\text{m}$  (mniejszych od skali Kołmogorowa), po dodaniu wodnego roztworu NaOH i doszli do wniosku, że szybkość rozpadu jest funkcją stężenia ciała stałego w cieczy. Ayazi Shamlou i Titchener-Hooker [13] oraz Ayazi Shamlou i wsp. [14] podjęli próbę wyrażenia szybkości rozpadu agregatów jako funkcję szybkości dyssypacji energii w środowisku ciekłym, w którym przebywają agregaty i otrzymali dla dostatecznie dużych agregatów o wielkości odpowiadającej wielkości wirów podzakresu bezwładnościowego:

$$\frac{dn_a}{dt} \sim \langle \varepsilon \rangle^2 \quad (59)$$

oraz dla agregatów w podzakresie lepkościowym:

$$\frac{dn_a}{dt} \sim \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu} \right) \quad (60)$$

Warto zauważyć, że w zależnościach (59) i (60) rozmiar agregatów, decydujący o przynależności do odpowiedniego podzakresu, został wyeliminowany przez wyrażenia zawierające  $\langle \varepsilon \rangle$ . Zależność (59) została potwierdzona wynikami badań rozpadu agregatów białkowych otrzymanych z mąki sojowej [15], a zależność (60) - badaniami nad rozpadem kryształów siarczanu potasowego [16].

Teoria Kołmogorowa zaniedbuje jednak gwałtowne fluktuacje szybkości dyssypacji energii. Niedogodność tę eliminuje opracowany przez Frischa i Parisiego (cyt. w [22,24]) model intermittenentnego pola burzliwości operujący wykładnikiem multifrakalnym  $\alpha$ , zmieniającym się w pewnych granicach, przy czym wartość tego wykładnika równa jedności odpowiada klasycznej teorii Kołmogorowa. Uwzględnienie intermittenencji wprowadza informację o skali układu, a jej wpływ jest istotny, w sytuacji gdy pojedyncze zdarzenia decydują o przebiegu procesu [27,31]. Model oparty na intermittenentnym polu burzliwości

został z powodzeniem wykorzystany przez Bałdygę i Bourne'a [25,26] oraz Bałdygę i Podgórską [30] do opisu rozpadu kropel w układach ciecz-ciecz, a ostatnio także w analizie procesu rozpadu agregatów komórek roślinnych w bioreaktorze (Bałdyga i wsp. [29]).

Podobnie jak dla agregacji, także przy określaniu szybkości rozpadu można wprowadzić współczynnik zwany rdzeniem agregacji  $\beta_{r,i}$  (*breakage kernel*). Najczęściej przyjmuje się, że wielkość ta zależy od objętości rozpadającego się agregatu, a dla agregatu  $i$  może być opisana zależnością potęgową [203,214]:

$$\beta_{r,i} = \beta_{r,0} v_i^a \quad (61)$$

gdzie:  $\beta_{r,0}$  jest parametrem kinetycznym rozpadu. Wykładnik "a" zwykle przyjmuje wartości od 5/3 (Synowiec i wsp. [222]), poprzez 1 (Lu i Spielman [149] oraz Hounslow i wsp. [113]), 0,7 (Patil i wsp. [179]) do 1/3 (Serra i Casamitjana [203], Spicer i Pratsinis [214] i Biggs i Lant [37]). W obliczeniach zakłada się często  $a = 1/3$ , gdyż wartość ta jest zgodna z rozważaniami teoretycznymi, w których szybkość rozpadu agregatu jest proporcjonalna do jego rozmiaru [40].

Parametr kinetyczny rozpadu  $\beta_{r,0}$  aproksymuje się zwykle funkcją o postaci [37,179,203,214]:

$$\beta_{r,0} = C_r \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{g_r} \quad (62)$$

Stała  $C_r$  zależy od własności fizycznych mediów i geometrii układu, a wykładnik  $g_r$  może przybierać wartości w szerokim przedziale, przy czym są one wyższe dla wyższych stężeń ciała stałego. Różne źródła podają  $g_r$  równe 0,225 (Biggs i Lant [37]), 0,34 (Serra i Casamitjana [203]), 0,80 (Spicer i Pratsinis [214]) oraz 0,99  $\pm$  2,81 (Patil i wsp. [179]).

Kusters (cyt. w [73,202]) zaproponował obliczanie szybkości rozpadu agregatów za pomocą zależności:

$$\beta_{r,i} = \left( \frac{4}{15\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{-\varepsilon_{bi}}{\langle \varepsilon \rangle} \right) \quad (63)$$

gdzie:  $\varepsilon_{bi}$  jest krytyczną wartością szybkości dyssypacji energii, przy której zachodzi rozpad.

Przedstawione zagadnienie ulega jeszcze większej komplikacji w przypadku agregatów o budowie fraktalnej, przy rozpadzie których nie jest zachowany warunek stałej objętości. Podobnie jak w przypadku agregacji, także szybkość rozpadu agregatów o budowie fraktalnej jest wyższa niż dla niefraktali. Wielkość  $\varepsilon_{bi}$  zwykle opisuje wzór:

$$\varepsilon_{bi} = \frac{B_b}{r_{ci}} \quad (64)$$

gdzie:  $B_b$  jest pewną stałą, a  $r_{ci}$  – efektywnym promieniem wychwytu (*effective capture radius*). Promień  $r_{ci}$  zależy od masowego wymiaru fraktalnego agregatów – im niższa jest wartość  $d_f$ , tym większy promień  $r_{ci}$ , mniejsza  $\varepsilon_{bi}$ , a tym samym większa szybkość rozpadu  $\beta_{r,i}$  [202].

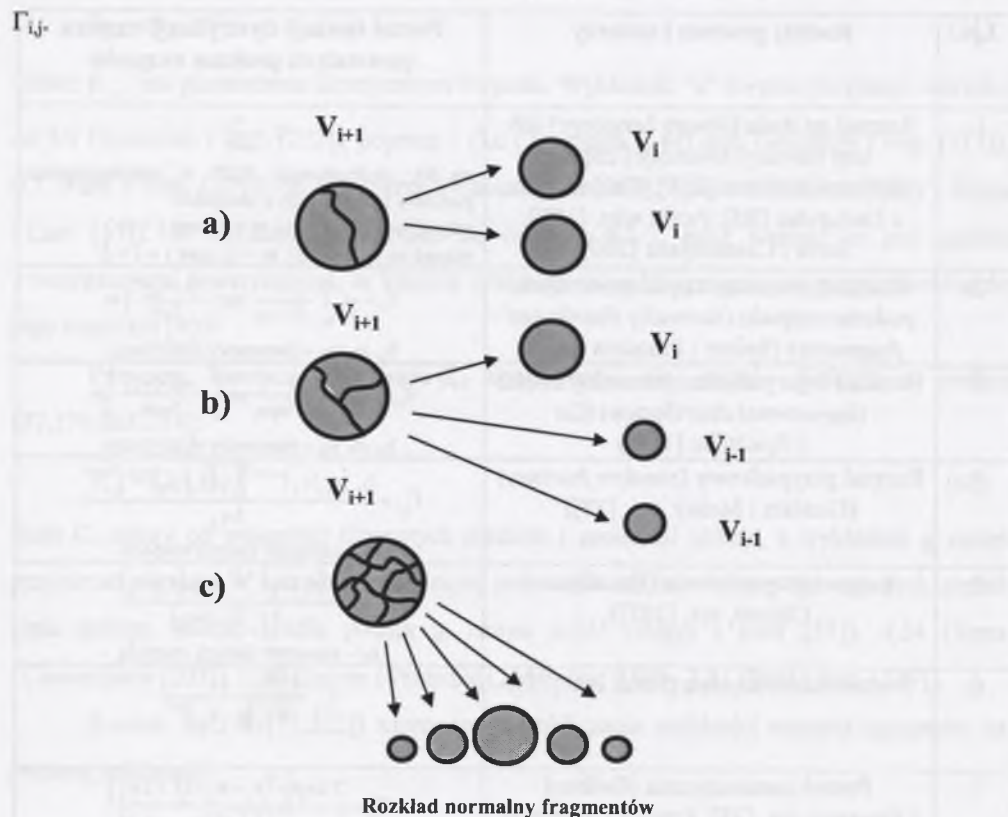
Tabela 2

Wybrane zależności opisujące funkcję dystrybucji cząstek powstałych podczas rozpadu  $\Gamma_{i,j}$

Lp.	Rodzaj procesu i autorzy	Postać funkcji dystrybucji cząstek powstałych podczas rozpadu
1.	Rozpad na dwie ( <i>binary breakage</i> ) lub trzy ( <i>ternary breakage</i> ) części (Spicer i Pratsinis [214], Coualaloglou i Tavlarides [50], Patil i wsp. [179], Serra i Casamitjana [203])	$\Gamma_{i,j} = \frac{v_i}{m v_j}$ np. dla dyskretyzacji RBP o współczynniku podziału klas równym 2 zachodzi: rozpad na dwie części: $m = 1$ , $\max j = i+1$ rozpad na trzy części: $m = 2$ , $\max j = i+2$
2.	Rozkład normalny części powstałych podczas rozpadu ( <i>normally distributed fragments</i> ) (Spicer i Pratsinis [214])	$\Gamma_{i,j} = \frac{v_i}{v_j} \frac{b_j}{b_i} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_f} \exp \left[ -\frac{(v_i - v_j)^2}{2\sigma_f^2} \right] dv$ $b_i, \sigma_f, v_{fa}$ – parametry dystrybucji
3.	Rozkład logarytmiczno-normalny części ( <i>log-normal distribution</i> ) (Lu i Spielman [149])	$\Gamma_{i,j} = \frac{v_i}{v_j} \frac{b_j}{b_i} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_f} \exp \left[ -\frac{\log(v_i/v_j)^2}{\log \sigma_f} \right] dv$ $b_i, \sigma_f, v_{fa}$ – parametry dystrybucji
4.	Rozpad przypadkowy ( <i>random fracture</i> ) (Gaudiin i Meloy, cyt. [38])	$\Gamma_{i,j} = \frac{b_0 (v_i/v_j)^{-5/3} [1 - (v_i/v_j)^{1/3}]^{b_0 - 1}}{3 v_j}$ $b_0$ – parametr funkcji rozpadu
5.	Rozpad przy mieleniu (Broadbent i Calcott, cyt. [107])	$\Gamma_{i,j} = \frac{(v_i/v_j)^{-2/3} \exp(v_i/v_j)}{3 v_j (1 - e_0)}$ $e_0$ – parametr funkcji rozpadu
6.	Postać matematyczna (Reid, cyt. [38])	$\Gamma_{i,j} = \frac{1}{3 v_j (v_i/v_j)^{5/3}}$
7.	Postać matematyczna (Gelbard i Peterson, cyt. [38], Pandya i Spielman [175])	$\Gamma_{i,j} = \frac{2 \exp \left[ -(v_i - v_j/2)^2 / 2\sigma_f^2 \right]}{\sqrt{2\pi} \sigma_f \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{v_j}{2\sqrt{2}\sigma_f} \right) \right]}$
8.	Cząstki lotnego popiołu (Gelbard i Peterson, cyt. [38])	$\Gamma_{i,j} = \frac{2(2b_0 + 1)(2v_i/v_j - 1)^{2b_0}}{v_j}$ $b_0$ – parametr funkcji rozpadu

Istotnym zagadnieniem podczas rozpadu jest sposób podziału agregatów. Najczęściej wyróżnia się dwa podstawowe mechanizmy pęknięcia agregatów: w pierwszym dominuje podział agregatu na dwie lub więcej części o porównywalnej wielkości, a w drugim powstaje

duża liczba bardzo małych w porównaniu z agregatem macierzystym cząstek (erozja). Pierwszy mechanizm jest charakterystyczny dla agregatów słabszych o mniejszej wytrzymałości mechanicznej i zwykle procesów częściowo odwracalnych, podczas gdy drugi dotyczy sytuacji, w której cząstki tworzące agregat są silnie związane, jak to ma miejsce np. dla substancji o budowie krystalicznej. W opisie matematycznym rozpadu wykorzystuje się funkcję określającą dystrybucję powstałych cząstek,  $\Gamma_{ij}$  (*fragment distribution function* lub *daughter distribution function*) [38,61,107,133]. W tabeli 2 zebrano niektóre postaci funkcji



Rys. 7. Modele mechanizmu rozpadu agregatu o objętości  $v_{i+1}$ : a) rozpad na dwie jednakowe części  $v_i$ , b) rozpad na trzy części:  $v_i$  oraz dwie  $v_{i-1}$ , c) rozpad na szereg części o rozkładzie normalnym objętości powstałych fragmentów

Fig. 7. Aggregate breakage models for the aggregate of a volume  $v_{i+1}$ : a) binary breakage into two equal fragments of volumes  $v_i$ , b) ternary breakage into three parts of volumes:  $v_i$ , and two  $v_{i-1}$ , c) normally distributed fragments

Najprostsza i najczęściej stosowana jest funkcja przedstawiona jako poz. 1 w tabeli 2, a szczególnie jej odmiana uwzględniająca rozpad agregatu na dwie części. Podejście takie jest

wygodne, gdy brak jest bliższych danych dotyczących typu rozpadu. W przypadku rozpadu, podczas którego z jednego agregatu powstaje większa liczba cząstek o różnych rozmiarach, możliwe jest zastosowanie funkcji rozkładu normalnego lub logarytmiczno-normalnego dla utworzonych fragmentów (poz. 2 i 3, tab. 2).

Występujące w funkcji  $\Gamma_{ij}$  odchylenie standardowe rozkładu powstających fragmentów określone jest zależnością:

$$\sigma_f = \frac{v_j}{\lambda_b} \quad (65)$$

Wartość  $\sigma_f$  jest zwykle dobierana z pewnego wąskiego zakresu, co ma wpływ na wybór pozostałych parametrów rozkładu, jak: graniczna objętość sekcji  $i - b$ , parametr szerokości funkcji dystrybucji -  $\lambda_b$  oraz średnia objętość rozkładu fragmentów -  $v_{fa}$ . Innego rodzaju podejściem jest arbitralny wybór matematycznej postaci funkcji rozpadu (np. poz. 6 i 7, tab. 2), czy też takie przyjęcie  $\Gamma_{ij}$ , które znajduje pewne uzasadnienie z fizykalnego punktu widzenia (poz. 4, 5 i 8, tab. 2). Sposoby rozpadu na dwie i trzy części oraz na części, których fragmenty tworzą rozkład normalny (poz. 1 i 2, tab. 2), pokazano schematycznie na rys. 7.

## 2.4. Równania bilansu populacji

Równanie wykorzystywane do opisu zachowania się cząstek ciała stałego lub kropelek cieczy (faza rozproszona), zawieszonych w cieczy lub gazie (faza rozpraszająca), które mogą podlegać różnym przemianom (jak np.: agregacji, rozpadowi, a w krystalizacji może również zachodzić wzrost molekularny i nukleacja), nosi nazwę bilansu populacji (RBP) (*population balance equation - PBE*).

W najbardziej ogólnej postaci RBP zostało podane przez Randolpha i Larsona [189]. Stosując metodę Lagrange'a (*micro-distributed PBE*) równanie bilansu populacji można przedstawić w formie [165]:

$$\frac{\partial n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot [\mathbf{w} n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)] - \nabla \cdot [\mathbf{u} n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)] + B - D \quad (66)$$

Równanie (66) interpretuje się jako równanie ciągłości w przestrzeni fazowej populacji cząstek [165,187,234]. Gęstość populacji  $n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ , w najbardziej ogólnym przypadku, jest funkcją zarówno współrzędnych zewnętrznych opisujących położenie -  $\mathbf{x}$ , jak i wewnętrznych związanych z właściwościami układu cząstek -  $\mathbf{r}$ . W równaniu (66)



występują dwa wyrażenia zawierające dywergencję i dwa tzw. wyrażenia „dyskretne”. Obecność dwóch wyrażeń zawierających symbol dywergencji wynika z rozróżnienia pomiędzy przestrzenią fizyczną a przestrzenią współrzędnych wewnętrznych. Pierwsze wyrażenie po prawej stronie równania (66) opisuje zmiany populacji cząstek w określonej objętości, zachodzące na skutek przepływu cząstek przez tę objętość z prędkością  $\underline{w}$ , natomiast wyrażenie drugie opisuje przemiany populacji związane ze zmianami współrzędnych wewnętrznych zachodzących z prędkością  $\underline{u}$  (jeśli np.  $\mathbf{r}$  reprezentuje rozmiar cząstki, to drugie wyrażenie przedstawia jej wzrost lub kurczenie się). Kolejne dwa wyrażenia reprezentują „narodziny” - B i „śmierć” - D cząstek, a więc nagłe pojawienie się lub zanik cząstek pewnej klasy rozmiarów i mają charakter procesów dyskretnych. Te dwa ostatnie wyrażenia są wykorzystywane do opisu agregacji i rozpadu cząstek zachodzących w różnych procesach.

W zastosowaniach inżynierskich wygodniej jest stosować metodę Eulera. Rozpatruje się wówczas układ dyspersyjny zamknięty w pewnej ograniczonej przestrzeni fizycznej, dla której zakłada się idealne wymieszanie. Wykorzystując procedurę uśrednienia dla zewnętrznej przestrzeni fazowej w pewnej objętości V, uwzględniając strumienie wpływające i wypływające z tej objętości, zmiany objętości, oraz zakładając, że jedyną współzrzedną wewnętrzną opisującą populację cząstek jest ich objętość, otrzymuje się makroskopowe równanie bilansu populacji (*macro-distributed PBE*) w formie [105,128,167]:

$$\frac{\partial n(\mathbf{v},t)}{\partial t} = -\nabla \cdot [\underline{u} n(\mathbf{v},t)] + \frac{d(\log V)}{dt} + B - D - \sum_k \frac{Q_k n_k}{V} \quad (67)$$

gdzie: V – objętość układu,  $Q_k$  – natężenie przepływu przez granice układu,  $n_k$  – gęstość populacji.

Rozpatrując wyłącznie agregację i rozpad, a pomijając procesy nukleacji, wzrostu molekularnego, powstawania i zaniku agregatów, oraz uwzględniając brak strumieni wpływających i wypływających, równanie (67) przybiera postać

$$\frac{\partial n(\mathbf{v},t)}{\partial t} = B - D \quad (68)$$

Stosując dla wyrażeń B i D o charakterze dyskretnym zasadę uśrednienia dla większej liczby cząstek (można je wówczas traktować jako funkcje ciągłe opisujące szybkość agregacji i rozpadu), otrzymuje się ciągłą postać RBP dla tego specyficznego przypadku:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{v},t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta_a(\mathbf{v}-\mathbf{u},\mathbf{u}) n(\mathbf{u},t) n(\mathbf{v}-\mathbf{u},t) d\mathbf{u} - \\ & - \int_0^v \beta_a(\mathbf{v},\mathbf{u}) n(\mathbf{v},t) n(\mathbf{u},t) d\mathbf{u} - \beta_r(\mathbf{v}) n(\mathbf{v},t) + \int_v^\infty \Gamma(\mathbf{v},\mathbf{u}) \beta_r(\mathbf{u}) n(\mathbf{u},t) d\mathbf{u} \quad (69) \end{aligned}$$

gdzie:  $\beta_a$  oznacza rdzeń agregacji,  $\beta_r$  – rdzeń rozpadu, a  $\Gamma$  jest funkcją dystrybucji rozpadu.

Dwa pierwsze wyrażenia po prawej stronie równania (69) opisują odpowiednio „narodziny” i „śmierć” wywołane agregacją, a dwa kolejne „śmierć” i „narodziny” wywołane rozpadem wśród agregatów występujących w określonym przedziale rozmiarów (ściślej: pierwsza całka po prawej stronie opisuje powstanie agregatów o objętości z przedziału  $(v, v+dv)$  na skutek połączenia się cząstek o objętościach  $u$  i  $(v-u)$ , druga całka określa zanikanie agregatów o objętości z przedziału  $(v, v+dv)$  na skutek ich łączenia z cząstkami o objętości  $u$ , trzeci wyraz opisuje zanik agregatów z przedziału  $(v, v+dv)$  na skutek ich rozpadu, a ostatnia całka powstawanie agregatów w przedziale  $(v, v+dv)$  na skutek rozpadu cząstek większych od  $v$ ). W równaniu (69) wyrażenie  $n(\mathbf{v},t)$  reprezentuje ciągłą funkcję gęstości rozkładu liczbowego objętości agregatów (jest to jedna z czterech możliwych form funkcji rozkładu gęstości populacji, z których pozostałe obejmują rozkład liczbowy rozmiarów, rozkład masowy rozmiarów i rozkład masowy objętości agregatów [189]). Z matematycznego punktu widzenia równanie RBP w formie ciągłej stanowi całkowe równanie Fredholma lub Volterry drugiego rzędu [187,237,243], a jego rozwiązanie analityczne jest zagadnieniem bardzo trudnym. Warto zauważyć, że występująca w całce spłotu równania (69) funkcja określana jako rdzeń agregacji,  $\beta_a$ , w polskojęzycznych tekstach matematycznych nosi nazwę „jądra” [243] (w języku angielskim słowa „rdzeń” i „jądro” tłumaczy się takim samym wyrazem *kernel*). W pracy postanowiono zachować określenie „rdzeń”, w odniesieniu do specyficznego przypadku równania bilansu populacji.

Stosując technikę podziału obszaru występowania agregatów na skończone przedziały, zawierające określone liczby cząstek, dla których można napisać równania bilansowe, uwzględniające przemieszczanie się agregatów między przedziałami, można otrzymać drugą podstawową formę RBP, czyli postać dyskretną. Dyskretyzacja równania (69) oznacza jego przeniesienie z ciągłej do dyskretniej przestrzeni stanu. Można to uzyskać poprzez scałkowanie tego równania w pewnym skończonym przedziale  $(v_i, v_{i+1})$ , co prowadzi do wyrażenia:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \int_v^{v_{i+1}} dv \int_0^v \beta_a(v-u, u) n(u, t) n(v-u, t) du - \\ & - \int_v^{v_{i+1}} n(v, t) dv \int_0^\infty \beta_a(v, u) n(u, t) du + \\ & + \int_v^{v_{i+1}} dv \int_0^v \beta_r(u) \Gamma(v, u) n(u, t) du - \int_v^{v_{i+1}} \beta_r(v) n(v, t) dv \end{aligned} \quad (70)$$

gdzie:  $n_i(t) = \int_v^{v_{i+1}} n(v, t) dv$  oznacza całkowitą liczbę cząstek w czasie  $t$  w jednostce objętości zawiesiny w przedziale  $(v_i, v_{i+1})$ .

Układ równań (70) jest niezamknięty, co jest spowodowane nakładaniem się stochastycznych procesów agregacji i rozpadu. Ramkrishna [187] twierdzi, że zamknięcie układu (70) jest możliwe, gdyby jego prawa strona była wyrażona w funkcji  $n_i(t)$ , a nie  $n(v, t)$ . Problemy zamknięcia pojawiają się w sytuacjach, gdy stosuje się zasadę uśredniania parametrów występujących w deterministycznych równaniach służących do opisu procesów stochastycznych (np. w uśrednionych równaniach Naviera-Stokesa zachodzi potrzeba wprowadzenia nowych wielkości, charakteryzujących lokalne więzi między pulsacjami prędkości, do czego służą różne modele turbulencji [99]).

Zastępując funkcję gęstości populacji odpowiednimi wyrażeniami opisującymi liczbę cząstek, RBP w formie dyskretnej dla przypadku równoczesnej agregacji i rozpadu dla agregatów z przedziału  $i$  przybiera postać:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{a,i-j,j} n_{i-j}(t) n_j(t) - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{a,i,j} n_i(t) n_j(t) - \\ & - \beta_{r,i} n_i(t) + \sum_{j=i+1}^{\infty} \Gamma_{i,j} \beta_{r,j} n_j(t) \end{aligned} \quad (71)$$

Dwa pierwsze wyrażenia po prawej stronie równania (71), podobnie jak w równaniu (69), opisują odpowiednio „narodziny” i „śmierć” wywołane agregacją, a dwa kolejne „śmierć” i „narodziny” wywołane rozpadem zachodzącym wśród agregatów  $n_i$ .

Bilans populacji przedstawił po raz pierwszy na początku XX wieku w formie dyskretnej Smoluchowski [209] przy rozpatrywaniu agregacji zarówno pery-, jak i ortokinetycznej. Równanie (25) z pkt. 2.2 opisuje kinetykę agregacji cząstek o jednakowych rozmiarach na początku procesu, a bardziej precyzyjnie - szybkość zaniku cząstek pierwotnych. Jeśli w układzie istnieją cząstki o rozmiarach  $i$  oraz  $j$ , których połączenie prowadzi do powstania agregatów  $k$ , to równanie opisujące szybkość tworzenia agregatów

$k$  (po pewnym czasie od chwili rozpoczęcia procesu) ma już bardziej złożoną postać [20,93,120]:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{6} \left| \frac{dw}{dy} \right| \left[ \frac{1}{2} \sum_{j=k-i}^{k-1} n_i n_j (d_i + d_j)^3 - n_k \sum_{i=1}^{\infty} n_i (d_i + d_k)^3 \right] \quad (72)$$

Człon pierwszy po prawej stronie równania (72) opisuje szybkość tworzenia agregatów  $k$  na skutek zderzeń pomiędzy agregatami  $i$  oraz  $j$  (człon ten jest podzielony przez 2, aby przy sumowaniu uniknąć liczenia podwójnie każdego połączenia), natomiast człon drugi podaje szybkość zanikania agregatów  $k$  na skutek zderzeń z innymi cząstkami czy agregatami. Należy zauważyć, że równanie (72) odnosi się do agregacji nieodwracalnej, gdyż nie zawiera członu ujmującego rozpad dopiero co powstałych agregatów. Korzystając z wcześniej wprowadzonego pojęcia rdzenia agregacji  $\beta_{a,i,j}$ , równanie (72) można przekształcić do postaci:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=k-i}^{k-1} \beta_{a,i,j} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{a,i,k} n_i \quad (73)$$

Różne postacie RBP były stosowane w opisie ilościowym różnych procesów w układach dyspersyjnych. RBP wykorzystywali: M'Kendric w modelowaniu rozprzestrzeniania się chorób zakaźnych (cyt. w [135]), Schumann [200] i Friedlander [75] w koalescencji aerozoli, Stockmayer [217] w polimeryzacji, Hulburt i Katz [117], Randolph i Larson [189], Frenklach [74], Marchal i wsp. [154], Hounslow i wsp. [114], Jones [123], Wójcik i Jones [244], McCoy [160] w krystalizacji, Sastry [196], Ouchiyama i Tanaka [174] oraz Adetayo i Ennis [2], Hounslow i wsp. [113], Hill i Ka M. Ng [107] w tabletyzacji i granulacji, Godin i wsp. [89] w procesie fermentacji, Krabben i wsp. [135] w badaniach nad wzrostem mikroorganizmów, Bałdyga i wsp. [29] w badaniach nad rozpadem komórek roślinnych, Atteia [12] w badaniach wód ze źródeł krasowych, Ducoste [64], Biggs i Lant [37] w oczyszczaniu wody i ścieków, Patil i wsp. [178,179] we flotacji, Hartel i Randolph [103] oraz Hounslow i wsp. [114] w badaniu procesu powstawania kamieni nerkowych, Wachi i Jones [238] w precypitacji. Dla przypadków, w których dominują procesy rozpadu, bilans populacji wykorzystano np. w badaniach nad rozpadem agregatów powstałych z białka mąki sojowej [46,166,181], czy badając deagregację flokuł kaolinowych w mieszalniku [115]. Uproszczoną postać równania bilansu populacji, w którym uwzględniono zarówno rozpad, jak i agregację podał Thomas [227]. Lu i Spielman [149] analizując proces rozpadu agregatów, jako jedni z pierwszych uwzględnili w pełnym bilansie populacji zachodzącą równocześnie reagregację, dla której przyjęli model Saffmana i Turnera. Glatz i wsp. [87] badając agregaty tworzące się podczas strącania białka stosowali bilans populacji w postaci uwzględniającej

zarówno agregację, jak i rozpad. Szczegółowy przegląd zastosowań równania bilansu populacji podali Ramkrishna [186,187] oraz Hidy i Brock [104].

Istnieje szereg mniej lub bardziej skomplikowanych metod całkowania RBP. W pewnych szczególnie prostych przypadkach RBP może być rozwiązane analitycznie, np. za pomocą transformacji Laplace'a [177]. Przypadki takie są jednak marginalne i zwykle nie odzwierciedlają rzeczywistych procesów. Dlatego stosuje się różne metody przybliżone [186–188], jak np. metodę momentów (*moment transforms method*), metodę elementów skończonych (*finite elements method*), metodę "ważonych resztek" (*weighted residuals method*), a w szczególności jej wariant zwany kolokacją ortogonalną (*orthogonal collocation*), oraz różne ich kombinacje, np. kolokację elementów skończonych (*collocation on finite elements*) [147], metody oparte na dyskretyzacji RBP (*discretization of population balance*), np. metodę klas (*method of classes*), metody sekcyjne (*sectional methods*) czy też metodę dyskretyzacji skupionej (*lumped discretization method*). Przy wyborze określonej metody niezwykle istotne znaczenie ma postać wyrażen opisujących kinetykę agregacji i rozpadu. W literaturze można znaleźć różne formy rdzenia agregacji -  $\beta_a$ , otrzymane na drodze teoretycznej lub doświadczalnej i wykorzystywane w opisie konkretnych procesów [2,103,104,238]. Bardziej znane postacie wyrażen opisujące rdzeń agregacji, odniesione do objętości łączących się cząstek, przedstawiono w tabeli 3.

Rdzenie agregacji podane w poz. 1–7,9 i 10 tabeli 3 posiadają silniejsze lub słabsze uzasadnienie fizyczne swojej postaci dla pewnych szczególnych przypadków agregacji (rdzeń z poz.4, który jest najczęściej używany, przedstawiono już wcześniej w pkt. 2.2 w równaniu (44)). Niestety, tylko dla rdzeni o postaci podanych w poz.1,11 i 12, a więc rdzeni: stałego, sumacyjnego i iloczynowego, RBP dla agregacji (według Smoluchowskiego) może być rozwiązane analitycznie (Falk i Schaer [68], Spounge, cyt. w [136]). Z tego też powodu te trzy ostatnie rdzenie są wykorzystywane jako wzorcowe w testowaniu metod symulacyjnych.

Wciąż otwarte pozostaje zagadnienie umiejętnego doboru rdzenia agregacji, który dla określonej, numerycznej metody całkowania RBP dawałby wyniki najbliższe doświadczalnym. Poniżej przedstawiono krótki przegląd bardziej znanych metod stosowanych w rozwiązywaniu RBP.

Wybrane zależności opisujące rdzeń agregacji  $\beta_a$ 

Lp.	Rodzaj procesu i autorzy	Postać wyrażenia opisującego rdzeń agregacji
1.	Rdzeń niezależny od rozmiarów (Smoluchowski [209], Saffman i Turner [193])	$\beta_{a,0}$
2.	Agregacja perykinetyczna – układ ciągły (Smoluchowski [209], cyt. [103,189,208])	$\beta_{a,0}(u^{1/3} + v^{1/3})(u^{-1/3} + v^{-1/3})$
3.	Agregacja perykinetyczna-układ molekularny (Friedlander [75])	$\beta_{a,0}(u^{1/3} + v^{1/3})^2(u^{-1} + v^{-1})^{1/2}$
4.	Agregacja ortokinetyczna – mechanizm dyfuzyjny, liniowy profil prędkości (Smoluchowski, cyt. [103], Low, cyt. [103,208], Saffman i Turner [193])	$\beta_{a,0}(u^{1/3} + v^{1/3})^3$ np. wg. Saffmana i Turnera: $\beta_{a,0} = 0,31 \left( \frac{\langle \varepsilon \rangle}{v} \right)^{1/2}$ - wg równ.(44)
5.	Agregacja ortokinetyczna –mechanizm dyfuzyjny, nieliniowy profil prędkości (Shiloh i wsp., cyt. [208] Tobin i wsp., cyt. [208])	$\beta_{a,0}(u^{1/3} + v^{1/3})^{7/3}$
6.	Agregacja ortokinetyczna –mechanizm inercyjny i osadzanie grawitacyjne dla $d_p < 50 \mu\text{m}$ (Levich, cyt. [104], Drake, cyt. [104,208], Schumann, cyt. [208])	$\beta_{a,0}(u^{1/3} + v^{1/3})^2  u^{2/3} - v^{2/3} $
7.	Osadzanie grawitacyjne dla $d_p > 50 \mu\text{m}$ (Berry, cyt. [103])	$\beta_{a,0}(u^{1/3} + v^{1/3})^2  u^{1/3} - v^{1/3} $
8.	Osadzanie grawitacyjne dla $d_p > 50 \mu\text{m}$ (Thompson, cyt. [34,104,208])	$\beta_{a,0} \frac{(u-v)^2}{u+v}$
9.	Rdzeń oparty na teorii kinetycznej (Schumann, cyt. [34,208])	$\bar{\beta}_{a,0} \frac{(u^{1/3} - v^{1/3})(uv)^{1/2}}{(u+v)^{3/2}}$
10.	Rdzeń uwzględniający oddziaływania elektrostatyczne między kroplami (Levin, cyt. [104])	$\beta_{a,0} \frac{v}{ u^{2/3} - v^{2/3} }$
11.	Rdzeń sumacyjny (Golovin oraz następcy cyt. [104], Kruis i wsp. [136], Falk i Schaer [68])	$\beta_{a,0}(u+v)$
12.	Rdzeń iloczynowy (Smit i wsp. [208], Kruis i wsp. [136], Falk i Schaer [68])	$\beta_{a,0}(uv)$

Bilans populacji z uwzględnieniem wzrostu (przy zachowaniu zasady McCabe'a, tzn. dla  $\frac{\partial G}{\partial L} = 0$ ) i nukleacji można zapisać w formie bilansu momentów (równanie (66))

pomnożone przez  $dL$  i scałkowane w granicach  $(0, \infty)$  [189]) w postaci:

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial t} + \frac{\partial (w_{ci} \mu_j)}{\partial x_i} = 0^j N^0 + j G_m \mu_{j-1} + B_j - D_j \quad (74)$$

gdzie:  $N^0$  jest szybkością nukleacji (dla  $L = 0$ ),  $G_m$  – powierzchniową szybkością wzrostu,  $B_j$  i  $D_j$  opisują „narodziny” i „śmierć” cząstek, a  $w_{ci}$  jest prędkością ruchu cząstek  $i$ . W metodzie momentów wprowadza się pojęcie momentów funkcji gęstości populacji  $\mu_j$ , zwykle zdefiniowanych następująco:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} L^j n(L) dL \quad (75)$$

gdzie:  $L$  jest rozmiarem liniowym cząstek. Dla  $j = 0, 1, 2, 3$  odpowiednie momenty posiadają interpretację fizyczną, a mianowicie:  $\mu_0$  oznacza liczbę cząstek w jednostce objętości zawiesiny, a  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  – są odpowiednio proporcjonalne do rozmiaru liniowego, powierzchni i objętości agregatów. Metoda ta pozwala na przedstawienie RBP w postaci układu równań różniczkowych zwyczajnych.

Metodę momentów wprowadzili po raz pierwszy Hulburt i Katz [117], wykorzystując ją do opisu agregacji i wzrostu cząstek oraz zaznaczając, że prowadzi ona do dokładnych rozwiązań tylko wtedy, gdy szybkość wzrostu cząstek jest niezależna od ich rozmiarów. Przeanalizowali oni prosty przypadek agregacji dla stałego rdzenia (tzw. przypadek „prymitywny”), dla którego równania bilansu w postaci momentów dla  $i = 0, 1, 2$  można zapisać w postaci:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -\frac{1}{2} \beta_a \mu_0^2 \quad (76)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = 0 \quad (77)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \beta_a \mu_1^2 \quad (78)$$

Równanie (78) wykorzystali Hollander i wsp. [111] w opisie agregacji stałordzeniowej ( $\beta_a = \text{const}$ ) do analizy wpływu warunków hydrodynamicznych w mieszalniku i jego rozmiarów na rdzeń agregacji. Pełny opis agregacji stałordzeniowej zachodzącej w mieszalniku można opisać następującym równaniem:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -\frac{1}{2} \beta_a(t) \mu_0^2 - \nabla \cdot (\mu_0 \bar{\mathbf{w}}_c) \quad (79)$$

gdzie:  $\bar{\mathbf{w}}_c$  oznacza wektor prędkości cząstek.

Z powodu łatwości transformacji równania bilansu populacji metoda momentów była stosowana w badaniach stanów nieustalonych krystalizatorów przemysłowych [189]. White i Hounslow [241] wykorzystali metodę momentów w modelowaniu rozkładu wielkości kropeł pary w przepływie z kondensacją oraz pokazali możliwość jej połączenia z narzędziami CFD (*computational fluid dynamics*). Hollander i wsp. [110] badali wpływ lokalnych warunków hydrodynamicznych w mieszalniku na agregację ortokinetyczną, wykorzystując metodę momentów w najprostszej formie do wyznaczania niezależnego od rozmiarów rdzenia agregacji. Frenklach [74] przedstawił metodę momentów z tzw. zamknięciem interpolacyjnym (*method of moments with interpolative closure*) w zastosowaniu do modelowania dynamiki populacji cząstek powstających przez nukleację, ulegających agregacji i wzrostowi powierzchniowemu. Diemer i Olson [59–61] zastosowali metodę momentów z wielomianowym zamknięciem interpolacyjnym (*polynomial interpolative closure rule*) dla procesów równoczesnej koagulacji i rozpadu, a także podali sposób rekonstrukcji rozkładu ziarnowego agregatów na podstawie wartości momentów. Metodę momentów wraz z własnym sposobem rekonstrukcji rozkładu cząstek przedstawili dla procesu precypitacji w polu przepływu burzliwego Bałdyga i Orciuch (cyt. w [60]). Falk i Schaer [68] stosując metodę funkcji gęstości prawdopodobieństwa (*probability density function*) połączoną z modelem mikromieszania i symulacjami typu Monte Carlo w badaniach precypitacji, wykorzystali metodę momentów do wyznaczania rozkładów populacji cząstek, przesylenia i stężeń reagentów. W sytuacjach gdy rdzeń agregacji ma skomplikowaną postać, dobre wyniki daje QMOM (*quadrature method of moments*), stosowana w zagadnieniach wzrostu molekularnego, agregacji, rozpadu, a także w dynamice aerozoli [155,156]. Chociaż metoda ta, podobnie jak wszystkie metody momentowe, nie prowadzi do dokładnego opisu rozkładów ziarnowych, to przy znajomości kilku momentów niższego rzędu pozwala na określenie kształtu rozkładów ziarnowych, co jest wystarczające w wielu aplikacjach [156].

Metoda elementów skończonych jest stosowana między innymi do rozwiązywania równań różniczkowych cząstkowych. Podstawową trudnością metody jest właściwy dobór funkcji próbnych w celu uzyskania efektywnych algorytmów obliczeniowych. Godin i wsp. [89] zastosowali metodę elementów skończonych Galerkiną do rozwiązania równań bilansu populacji komórek w symulacji procesu semiokresowej fermentacji typu *self-cycling*.

Obliczenia numeryczne doprowadziły do uzyskania profili wzrostu komórek zbliżonych do otrzymanych w doświadczeniach. Wójcik i Jones [245] przeanalizowali szereg schematów obliczeniowych stosowanych w metodzie elementów skończonych w celu określenia ewolucji rozkładu ziarnowego cząstek, dla procesów równoczesnej agregacji, rozpadu, wzrostu i nukleacji w krystalizatorze typu MSMPR (*mixed-suspension mixed-product-removal*). Odmianę metody elementów skończonych zwaną metodą objętości skończonych (*finite volume method*) wykorzystali Schuetz i Piesche [201] do rozwiązania równań bilansu populacji opisujących koagulację cząstek kwarcu w wodzie w obecności NaOH i CaCl<sub>2</sub>, zachodzącą w laboratoryjnym mieszalniku z mieszadłem turbinowym.

Inną metodą stosowaną przy rozwiązywaniu RBP jest metoda kolokacji ortogonalnej. Metoda ta polega na rozkładzie funkcji gęstości populacji na arbitralnie wybrane funkcje ortogonalne, co pozwala na transformację równania różniczkowego cząstkowego do układu równań różniczkowych liniowych zwyczajnych, który może być rozwiązany odpowiednim programem komputerowym. Chang i Wang (cyt. w [154]) stosowali z powodzeniem tę metodę wykorzystując wielomiany Legendre'a do rozwiązania RBP w krystalizacji. Metodę kolokacji ortogonalnej wykorzystali Kostoglou i wsp. [133] w badaniach procesu rozpadu. Liu i Cameron [147] stosowali opracowaną przez siebie odmianę metody kolokacji ortogonalnej (*wavelet-based orthogonal collocation*) przy rozwiązywaniu RBP dla przypadku równoczesnej agregacji, wzrostu i nukleacji. Wadą metod opartych na kolokacji ortogonalnej jest pewna dowolność w wyborze postaci funkcji ortogonalnej, jak również trudności obliczeniowe (długi czas obliczeń i konieczność korzystania ze specjalnych podprogramów).

W badaniach nad ewolucją populacji agregatów z wykorzystaniem bilansu populacji stosuje się również metody symulacyjne Monte Carlo [187]. Niewątpliwą korzyścią tego typu metod jest możliwość ich użycia w bardzo skomplikowanych, wielowymiarowych zagadnieniach, gdy czas i koszty klasycznych rozwiązań numerycznych przestają być opłacalne. Kruis i wsp. [136] stosowali metodę Monte Carlo bezpośredniej symulacji (*direct simulation Monte Carlo method*) do opisu układów rozproszonych, w których zachodziła agregacja (reagujące i koagulujące krople oraz nanoszenie warstwy cząstek mniejszych na większe przez agregację). Kostoglou i Konstandopoulos [134] badali proces koagulacji wywołanej ruchami Browna metodą symulacji Monte Carlo, a Kostoglou i wsp. [133] - procesy rozpadu, uzyskując zadowalające wyniki.

Kolejną grupę metod stanowią metody oparte na dyskretyzacji RBP populacji i połączone z numerycznym całkowaniem otrzymanego po dyskretyzacji układu równań

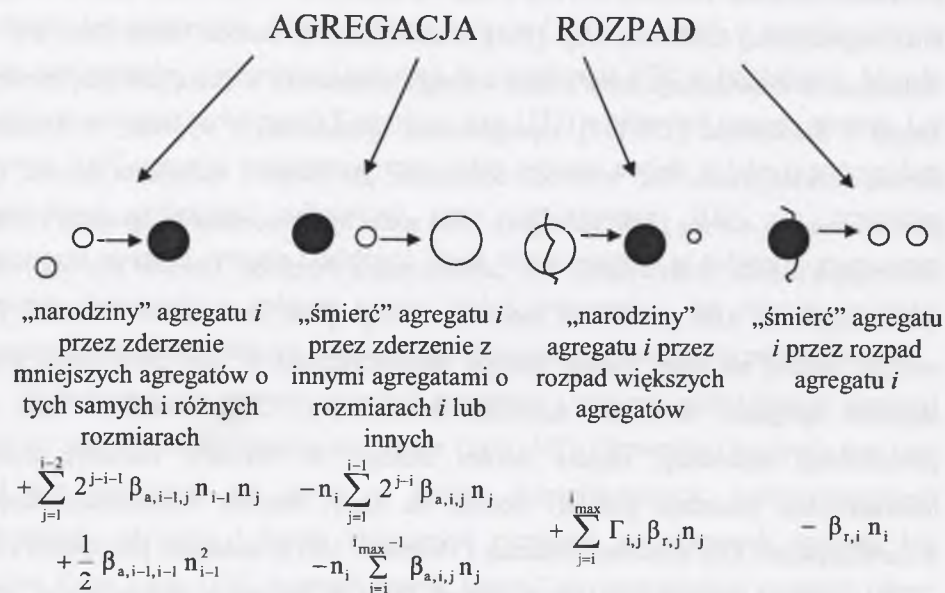
różniczkowych liniowych [188]. Wielu badaczy uważa, że metody te ze względu na prostotę oraz stały, szybki postęp w komputerowej technice obliczeniowej mają przewagę nad innymi (wymienionymi tutaj wcześniej) i są coraz częściej wykorzystywane w zagadnieniach praktycznych [178,187,202,214]. Marchal i wsp. [154] wykorzystali opracowaną przez siebie odmianę metody dyskretyzacji zwaną "metodą klas" (*method of classes*) do opisu krystalizacji kwasu adypinowego. Song i wsp. [210] opierając się na „metodzie klas” opracowali metodę rozdzielczo-analogową (*splitting + analog method*), którą zastosowali do rozwiązania RBP dla układu symulacyjnego kolumny pęcherzykowej. Badając procesy rozpadu, Kostoglou i wsp. [133] próbowali porównać metodę kolokacji ortogonalnej z metodą klas i stwierdzili, że z powodu trudności obliczeniowych, szczególnie w przypadku rdzeni rozpadu o skomplikowanej postaci, większe uzasadnienie posiada rozwiązywanie RBP za pomocą metody kolokacji. Porównanie metod Monte Carlo i dyskretyzacji przeprowadzili dla przypadku symulacji procesów wzrostu i rozpadu materiałów włóknistych (odpowiadających mikroorganizmom) Krabben i wsp. [135], stwierdzając, że metoda Monte Carlo jest dużo wolniejsza od dyskretyzacji, która z kolei wymaga komputera z większą pamięcią operacyjną. Kumar i Ramhrishna [137-139] zaproponowali uproszczoną i wygodną w obliczeniach metodę rozwiązywania RBP w dwóch odmianach: „ze stałym i ruchomym łączem” (*fixed pivot technique* i *moving pivot technique*), która może być stosowana do agregacji i rozpadu. Interesującą metodę dyskretyzacji, tzw. „dyskretyzację skupioną” (*lumped discrete method*) w rozwiązywaniu RBP przedstawił Hounslow i wsp. [114] oraz Spicer i Pratsinis [214], stosując podział na klasy według postępu geometrycznego, a więc podwojenie średniej objętości agregatów w dwóch sąsiednich klasach ( $v_{i+1} = 2 v_i$ ). Model ten jest coraz powszechniej stosowany, między innymi dlatego, że rozkłady ziarnowe mierzone doświadczalnie posiadają podobny podział na klasy. Metodę dyskretyzacji skupionej w rozwiązywaniu RBP stosowali: Bramley i Hounslow [45] w badaniach precypitacji cząstek mąki sojowej w obecności NaOH, Hounslow [112] w badaniach symulacyjnych procesu krystalizacji wykorzystując pakiet programowy SpeedUp, Hounslow i wsp. [114] w badaniach doświadczalnych nad krystalizacją jednowodnego szczawianu wapnia (stanowiącego główny składnik kamieni nerkowych), Hounslow i wsp. [113] w badaniach nad procesem granulacji przy wysokich szybkościach ścinania, Flesch i wsp. [73] dla agregacji cząstek polistyrenu tworzących agregaty fraktalne oraz Spicer i Pratsinis [214] dla równoczesnej agregacji i rozpadu cząstek polistyrenu. Nieco inną postać metody dyskretyzacji skupionej dla agregacji i rozpadu (inne podejście w opisie rozpadu) przedstawili Patil i wsp. [178,179]. Atteia [12]

wykorzystał model dyskretyzacji skupionej w nieco zmienionej postaci (zastosował uśrednienie średniego rozmiaru agregatów w klasach ziarnowych) w badaniach procesów agregacji zachodzących w wodach ze źródeł krasowych.

Równanie opisujące zmianę liczby agregatów w  $i$ -tej klasie ziarnowej, podane przez Hounslowa i wsp. [114] oraz Spicera i Pratsinisa [214] dla równoczesnej agregacji i rozpadu można zapisać w następującej postaci:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i-1} \beta_{a,i-1,j} n_{i-1} n_j + \frac{1}{2} \beta_{a,i-1,i-1} n_{i-1}^2 - n_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{a,i,j} n_j - n_i \sum_{j=1}^{\max-1} \beta_{a,i,j} n_j - \beta_{r,i} n_i + \sum_{j=1}^{\max} \Gamma_{i,j} \beta_{r,j} n_j \quad (80)$$

Szczegółowe znaczenie poszczególnych wyrażen znajdujących się po prawej stronie równania (80) pokazano na rys. 8.



Rys. 8. Schemat pokazujący procesy, którym podlegają agregaty klasy ziarnowej  $i$  zgodnie z modelem dyskretyzacji skupionej (wg [37])

Fig. 8. Sketch of  $i$ -class aggregates changes according to the lumped discrete model (acc. [37])

Model w postaci przedstawionej równaniem (80) wykorzystali Selomulya i wsp. [202] w badaniach agregacji ortokinetycznej cząstek polistyrenu z uwzględnieniem fraktalnej

struktury powstających agregatów oraz Biggs i Lant [37] w opisie flokulacji zachodzącej w złożu aktywnym w procesie oczyszczania ścieków. Podział na klasy dla modelu dyskretnego w przypadku agregatów o budowie fraktalnej i stałej wartości wymiaru fraktalnego  $d_f$  można opisać zależnością [91]:

$$d_i = d_0 (2^{i-1})^{1/d_f} \quad (81)$$

Równanie (81) rozwiązuje kwestię pojawiania się agregatów typu fraktalnego w odpowiedniej klasie, uwzględniając równocześnie zmiany porowatości wywołane zmianą rozmiarów (dla agregatów fraktalnych zachodzi np.:  $v_i + v_i < v_{i+1}$ ).

## 2.5. Podsumowanie stanu wiedzy

Przedstawiono rozważania teoretyczne i badania doświadczalne dotyczące agregacji ortokinetycznej cząstek ciała stałego zawieszonych w cieczy, poczynając od wyprzedzającego swoją epokę modelu Smoluchowskiego, po prowadzone w ostatnich latach prace wiążące model teoretyczny z obliczeniami symulacyjnymi. Przy omawianiu rozpadu agregatów i kropeł pokazano próby związania szybkości rozpadu z hydrodynamiką ruchu turbulentnego, poczynając od teorii Kołmogorowa, po opracowany przez Bałdygę model operujący intermittenentnym polem burzliwości. Omówiono związek między maksymalnym wymiarem agregatów i kropeł a średnią szybkością dyssypacji energii w cieczy oraz przedyskutowano możliwości wykorzystania geometrii fraktalnej jako użytecznego narzędzia matematycznego do opisu populacji agregatów. Podano różne postacie rdzenia agregacji jako parametru charakteryzującego szybkość procesu oraz omówiono podstawowe modele opisujące rozpad agregatów. Przedstawiono zastosowanie równań bilansu populacji, wywodzących się z procesu krystalizacji, do opisu procesów agregacji i rozpadu oraz pokazano podstawowe metody rozwiązań. Szczególny nacisk położono na metody numeryczne rozwiązywania RBP w postaci dyskretnej, które ostatnio są coraz chętniej stosowane.

Przegląd literatury skłania do wniosku, że obecnie wciąż brakuje względnie prostego modelu matematycznego opisującego złożone procesy równoczesnej agregacji i rozpadu zawieszonych w cieczy cząstek ciała stałego, opartego na równaniach bilansu populacji, uwzględniającego rzeczywistą strukturę agregatów oraz kinetykę obu procesów poprzez dobór odpowiednich postaci rdzeni agregacji i rozpadu, który posiadałby przy tym walory zastosowań praktycznych. Przedstawiona praca jest próbą wypełnienia tej luki.

### 3. CEL I ZAKRES PRACY

Problem badawczy pracy wiąże się z niezwykle istotną z punktu widzenia różnych technologii potrzebą przewidywania wielkości, rozkładu ziarnowego i trwałości agregatów ciała stałego zawieszonych w cieczy znajdującej się w ruchu burzliwym. Na podstawie przeglądu literatury przedmiotu sformułowano następujące cele pracy:

- Opracowanie modelu matematycznego opisującego ewolucję populacji agregatów w zawieszynie zachodzącą podczas jej burzliwego mieszania.
- Wykonanie doświadczeń laboratoryjnych kluczowych dla opisu kinetyki badanego procesu. Cel ten wymaga zaprojektowania instalacji badawczej, doboru mediów oraz opracowania metody pomiarów.
- Weryfikację modelu matematycznego w oparciu o wyniki badań eksperymentalnych. Cel ten wiąże się z założeniem fraktalnej struktury agregatów, co stanowi próbę uwzględnienia ich rzeczywistej budowy.
- Identyfikację mechanizmów zachodzących zjawisk na podstawie analizy własnych wyników doświadczalnych oraz ich porównanie z rezultatami dotychczasowych prac.
- Określenie wpływu stopnia turbulencji, wyrażonego przez średnią globalną szybkość dyssypacji energii w cieczy, na parametry kinetyczne agregacji i rozpadu.

W badaniach ograniczono się do rozpatrywania cząstek i agregatów o rozmiarach poniżej mikroskali Kolmogorowa ( $d < 5,2 \lambda_K$ ), lecz większych od cząstek podlegających termicznym ruchom Browna (dla cieczy zbliżonej własnościami do wody jest to zakres w przybliżeniu równy  $d = 1 \div 150 \mu\text{m}$ ). Weryfikacja modelu matematycznego wiąże się z numerycznym rozwiązaniem układu równań bilansu populacji w oparciu o specjalnie opracowany algorytm obliczeniowy.

### 4. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU

Do opisu zmian populacji agregatów zachodzącej w czasie mieszania wykorzystano model oparty na metodzie dyskretyzacji skupionej, połączonej z odpowiednimi założeniami dotyczącymi kinetyki procesu i struktury agregatów. Strukturę agregatów uwzględniono na dwa różne sposoby:

- w modelu zwanym dalej niefraktalnym agregaty mają charakter obiektów niefraktalnych, o porowatości stałej w całym zakresie rozmiarów,
- w modelu zwanym dalej fraktalnym agregaty mają charakter fraktali masowych, a ich porowatość zmienia się zgodnie z prawem samopodobieństwa (równ.(19), pkt. 2.1), przy czym charakterystyczny wymiar fraktalny  $d_f$  jest stały w całym zakresie rozmiarów.

Podejście drugie jest próbą uwzględnienia rzeczywistej budowy agregatów, gdyż ich zmienna porowatość została potwierdzona eksperymentalnie i może być opisana masowym wymiarem fraktalnym [164,220]. Oczywiście i tutaj występuje uproszczenie polegające na założeniu stałej wartości  $d_f$  w całym zakresie rozmiarów, podczas gdy zachodzące podczas agregacji procesy restrukturyzacji i konformacji powodują, że populacja agregatów ma prawdopodobnie charakter multifraktalny [9,202]. W pracy zrezygnowano z określenia zmian  $d_f$ , zakładając, że przyjęcie średniej wartości wymiaru fraktalnego rekompensuje te zmiany w sposób wystarczający dla dokładności obliczeń oraz pozwala na uniknięcie zbytnich komplikacji i niepewności uzyskanych wyników. Wspólne dla obu podejść są następujące merytoryczne założenia upraszczające:

- w układzie zachodzi wyłącznie agregacja cząstek pierwotnych i agregatów oraz rozpad agregatów (cząstki pierwotne cechują się taką wytrzymałością mechaniczną, że nie ulegają rozbiciu),
- rozpad ma charakter podziału na dwie części o jednakowej wielkości,
- całkowita masa ciała stałego tworzącego agregaty jest zachowana podczas całego przebiegu procesu.

Kolejna grupa założeń merytorycznych jest odmienna w obu modelach. W modelu niefraktalnym:

- rdzeń agregacji przyjęto zgodnie z równaniem  $\beta_{a,i,j} = \beta_{a,0} (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^3$ ,

- rdzeń rozpadu określa równanie  $\beta_{r,j} = \beta_{r,0} v_i^a$ , a parametr „a” może przyjmować wartości równe 1/5, 1/4, 1/3.

W modelu fraktalnym:

- rdzeń agregacji przyjęto zgodnie z równaniem  $\beta_{a,i,j} = \beta_{a,0} (v_i^{1/d_f} + v_j^{1/d_f})^3$ ,
- rdzeń rozpadu określa równanie  $\beta_{r,j} = \beta_{r,0} v_i^{3a/d_f}$ , a parametr „a”, podobnie jak poprzednio, może przyjmować wartości równe 1/5, 1/4, 1/3.

W obu modelach uzależniono rdzenie agregacji i rozpadu od rozmiarów agregatów oraz ich struktury, nie uwzględniono natomiast wpływu lokalnych warunków przepływu w mieszalniku, natury sił odpowiedzialnych za agregację i rozpad, a także kompozycji zawiesiny. Osobnego wyjaśnienia wymaga założenie rozpadu na dwie części. Zarówno obserwacje mikroskopowe, jak również charakter zmian krzywych rozkładu ziarnowego (przesunięcie krzywych przy zachowanym kształcie) potwierdzały mechanizm rozpadu przez pęknięcie, wykluczając erozję. Uznano, że przyjęte uproszczenie, chociaż może prowadzić do nieco większych błędów obliczeniowych, jest dopuszczalne i nie powoduje istotnej deformacji otrzymanych rozwiązań.

Kolejna grupa założeń dotyczy sposobu dyskretyzacji RBP. W przyjętej metodzie dyskretyzacji skupionej (pkt. 2.4) zmianę liczby agregatów w  $i$ -tej klasie ziarnowej dla równoczesnej agregacji i rozpadu można zapisać w postaci [114,202,214]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i-1} \beta_{a,i-1,j} n_{i-1} n_j + \frac{1}{2} \beta_{a,i-1,i-1} n_{i-1}^2 - n_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{a,i,j} n_j - n_i \sum_{j=1}^{\max} \beta_{a,i,j} n_j - \beta_{r,i} n_i + \sum_{j=1}^{\max} \Gamma_{i,j} \beta_{r,j} n_j \quad (82)$$

Założono, że siatka dyskretyzacji ma charakter geometryczny, a w jednej klasie występują agregaty o jednakowym rozmiarze równym arytmetycznej średniej granicznych rozmiarów tej klasy. Zgodnie z założonym rozpadem agregatów na dwie części o jednakowej wielkości funkcja dystrybucji rozpadu przybiera postać:  $\Gamma_{i,j} = 2$ .

Współczynnik zwiększenia siatki dyskretyzacji jest odmienny w obu modelach. W modelu niefraktalnym wynosi on  $2^{1/3}$ , co prowadzi do zależności między średnimi rozmiarami sąsiednich klas ziarnowych  $i+1$  oraz  $i$  w postaci:

$$\bar{d}_{i+1} = 2^{1/3} \bar{d}_i \quad (83)$$

W modelu fraktalnym natomiast współczynnik zwiększenia wynosi  $2^{1/d_f}$ , dając:

$$\bar{d}_{i+1} = 2^{1/d_f} \bar{d}_i \quad (84)$$

Wykorzystując równanie (82) oraz przyjęte założenia merytoryczne wspólne dla obu modeli, RBP można przedstawić w postaci układu nieliniowych równań różniczkowych zwyczajnych:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_1}{dt} = - \sum_{j=1}^{\max-1} \beta_{a,1,j} n_j + 2 \beta_{r,2} n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{2} \beta_{a,1,1} n_1^2 - n_2 2^{j-i} \beta_{a,2,1} n_1 - n_2 \sum_{j=2}^{\max-1} \beta_{a,1,j} n_j + 2 \beta_{r,3} n_3 - \beta_{r,2} n_2 \\ \vdots \\ \frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i-1} \beta_{a,i-1,j} n_{i-1} n_j + \frac{1}{2} \beta_{a,i-1,i-1} n_{i-1}^2 - n_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{a,i,j} n_j + \\ - n_i \sum_{j=1}^{\max-1} \beta_{a,i,j} n_j + 2 \beta_{r,i+1} n_{i+1} - \beta_{r,i} n_i \\ \vdots \\ \frac{dn_{\max}}{dt} = \sum_{j=1}^{\max-2} 2^{j-\max-1} \beta_{a,\max-1,j} n_{\max-1} n_j + \frac{1}{2} \beta_{a,\max-1,\max-1} n_{\max-1}^2 - \beta_{r,\max} n_{\max} \end{array} \right. \quad (85)$$

Warunki początkowe dane są składem ziarnowym na początku procesu w czasie  $t = 0$ , tj. wektorem:

$$\mathbf{n}^0 = \left\{ \begin{array}{l} n_1^0 \\ n_2^0 \\ \vdots \\ n_i^0 \\ \vdots \\ n_{\max}^0 \end{array} \right\} \quad (86)$$

Rozwiązanie układu równań (85) z warunkiem początkowym (86), czyli znalezienie zmian wartości wektora  $\mathbf{n}$  w funkcji czasu, można uzyskać na drodze obliczeń numerycznych.



## 5. BADANIA DOŚWIADCZALNE

W przedstawionej pracy w weryfikacji modelu matematycznego procesu wykorzystano wyniki eksperymentów przeprowadzonych w ówczesnym Department of Chemical and Biochemical Engineering, UCL w Londynie w latach 1994÷1995 w ramach projektu badawczego UK EPSRC GR/54955 pt.: „Particle Break-up in Turbulent Liquid Flow Fields”, jak również rezultaty doświadczeń wykonanych w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w latach 2001÷2003 w ramach projektu badawczego KBN nr 7 T09C 014 21 pt.: „Eksperymentalna identyfikacja mechanizmów agregacji i rozpadu cząstek ciała stałego w turbulentnym środowisku ciekłym i ich matematyczne ujęcie”.

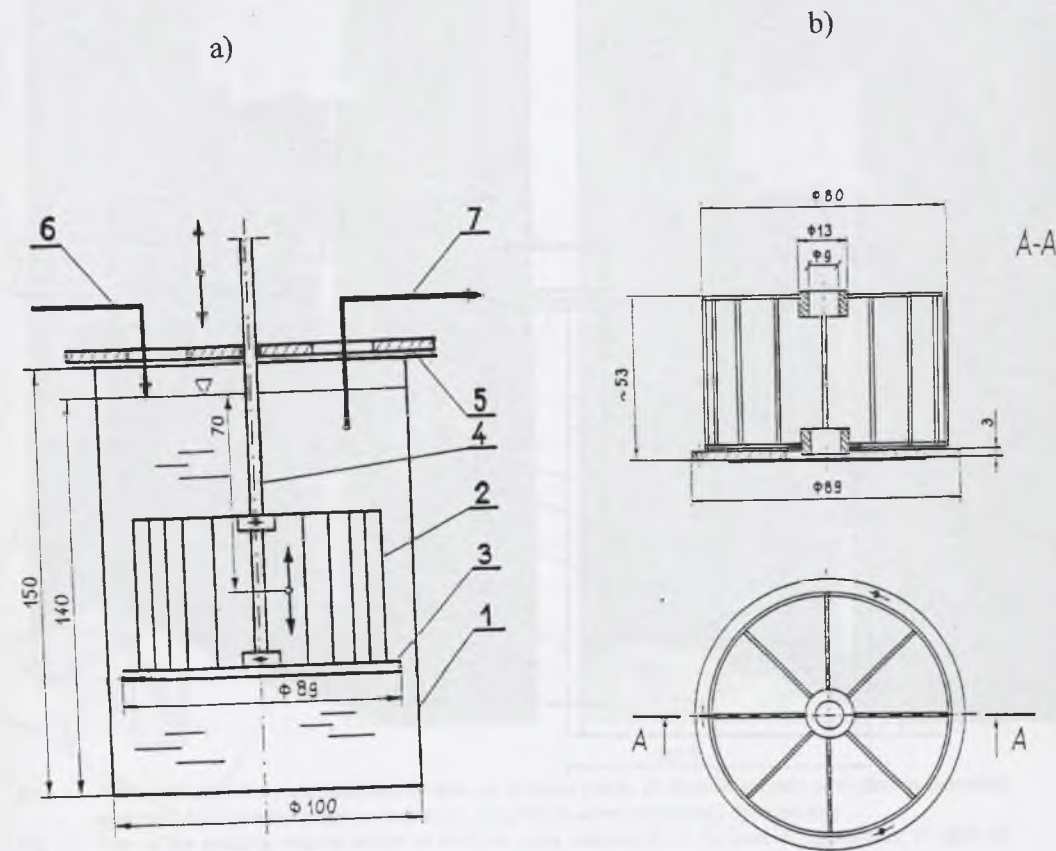
### 5.1. Aparatura pomiarowa

Badania doświadczalne wykonano na dwóch instalacjach laboratoryjnych zaprojektowanych przez autora pracy, składających się:

- z pojedynczego mieszalnika wyposażonego w wymienne mieszadła: jedno wibracyjne w postaci pełnej tarczy i jedno obrotowe typu turbinowego o pochylonych łopatkach. Instalacja pracowała w Food Processing Laboratory, UCL w Londynie i w dalszej części opracowania ze względów porządkowych będzie nazywana instalacją mniejszą,
- z dwóch mieszalników wyposażonych w wymienne mieszadła: dwa wibracyjne o pojedynczych perforowanych tarczach różnej wielkości i dwa obrotowe typu turbinowego o łopatkach prostych i śmigłowego. Instalacja pracowała w laboratorium Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Śląskiej w Gliwicach i w dalszej części opracowania będzie nazywana instalacją większą.

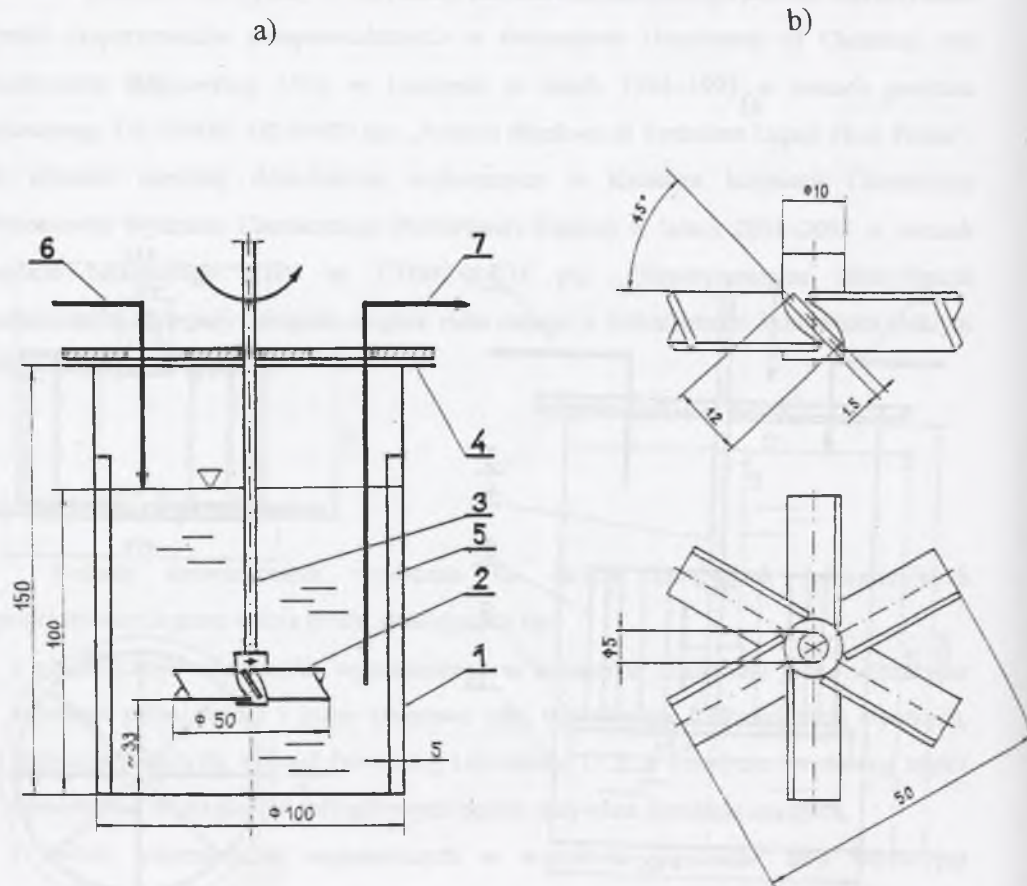
#### Instalacja mniejsza

Instalację mniejszą przedstawiono schematycznie na rys. 9 i 10. Podstawowym elementem instalacji był cylindryczny zbiornik o pojemności  $V_{zb} = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  i średnicy wewnętrznej  $D_{zb} = 0,100 \text{ m}$ , zaopatrzony w cztery przegrody (w przypadku mieszalnika obrotowego) oraz dwa wymienne mieszadła.



Rys. 9. Schemat mieszalnika z mieszadłem wibracyjnym: a) mieszalnik wibracyjny: 1–zbiornik, 2–konstrukcja podtrzymująca krążek, 3–krążek, 4–wał, 5–pokrywa, 6–doprowadzenie mediów, 7–pobieranie próbek; b) mieszadło wibracyjne

Fig. 9. Scheme of the vibromixer: a) vibromixer: 1–tank, 2–disc support, 3–disc, 4–shaft, 5–cover, 6–media feed, 7–drawing of samples; b) vibrating impeller

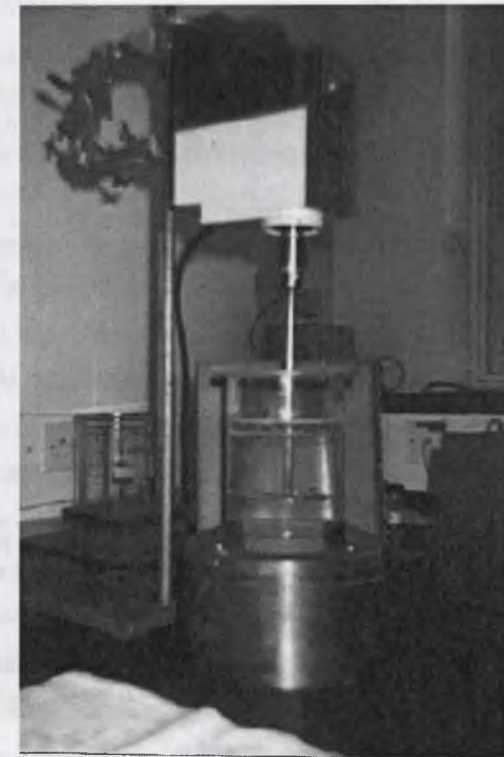


Rys. 10. Schemat mieszalnika z mieszadłem obrotowym: a) mieszalnik obrotowy: 1–zbiornik, 2–mieszadło, 3–wał, 4–pokrywa, 5–przegroda, 6–doprowadzenie mediów, 7–pobieranie próbek; b) mieszadło obrotowe

Fig. 10. Scheme of the rotating mixer: a) rotating mixer: 1–tank, 2–stirrer, 3–shaft, 4–cover, 5–baffle, 6–media feed, 7–drawing of samples; b) stirrer

a)

b)



Rys. 11. Widok mieszalnika z mieszadłem obrotowym w czasie pracy: a) zawiesina kredy w wodzie na początku agregacji; b) zawiesina kredy w wodzie po osiągnięciu stanu równowagi dynamicznej

Fig. 11. View of the working rotating mixer: a) chalk in water suspension on the inset of aggregation; b) chalk in water suspension while achieving a dynamic equilibrium state

Jedno z nich stanowiło mieszadło wibracyjne w postaci pełnego pojedynczego dysku o średnicy  $d_{m,w} = 0,089$  m, osadzone na wale i wykonujące ruch posuwisto-zwrotny. Drugie było mieszadłem obrotowym w postaci otwartej turbinki o sześciu pochylonych łopatkach i średnicy  $d_{m,o} = 0,050$  m. Widok mieszalnika z mieszadłem obrotowym podczas pracy przedstawiono na rys. 11. Szczegółowe dane dotyczące geometrii mieszalnika i mieszadeł podano w tabeli 4. Mieszadło wibracyjne było osadzone w specjalnej klatce z cienkich prętów stalowych w celu wzmocnienia konstrukcji.

Tabela 4

Parametry geometryczne i procesowe instalacji mniejszej oraz własności mediów

### Instalacja pomiarowa

#### Zbiornik z mieszadłem obrotowym:

otwarta turbinka; 6 łopatek; pochylenie łopatek  $45^\circ$ ;  $d_{m,o} = 0,050$  m;  $d_{m,o}/D_{zb} = 0,5$ ;  $H_c/D_{zb} = 1$ ;  $h/D_{zb} = 0,333$ ;  $V_{c,o} = 0,785 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>;  $D_{zb} = 0,1$  m; 4 przegrody;  $B/D_{zb} = 0,05$ ;  $Eu_o = 1,72$

#### Zbiornik z mieszadłem wibracyjnym:

pełny krążek metalowy;  $d_{m,w} = 0,089$  m;  $d_{m,w}/D_{zb} = 0,89$ ;  $H_c/D_{zb} = 1,4$ ;  $b = 0,003$  m;  $V_{c,w} = 1,100 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>;  $D_{zb} = 0,1$  m; bez przegród;  $Eu_w = 7,68$

#### Analizator cząstek

laserowy analizator cząstek typu Malvern 3600Ec

### Media doświadczalne

#### Ciecz:

woda destylowana; filtrowana przez przegrodę o wymiarach otworów  $0,1 \mu\text{m}$ ; zdejonizowana; temp.  $\cong 20^\circ\text{C}$ ; pH zawiesiny po dodaniu surfaktantu:  $7 \div 9$

#### Związek powierzchniowo czynny:

ZETAG 63 (polimerowy surfaktant kationowy);  $\varphi_s = 0,12 \cdot 10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup> i  $0,23 \cdot 10^{-3}$  kg/kg w odniesieniu do ciała stałego

#### Ciało stałe:

(1) cząsteczki kredy strącanej;  $d_{c,p,32} = 10,6 \mu\text{m}$ ;  $\rho_c = 2750$  kg/m<sup>3</sup>;  $\varphi_c = 0,5$  kg/kg;  $\varphi_s = 0,23 \cdot 10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>  $d_{c,32} = (10,6 \div 89,0) \mu\text{m}$   
 (2) kulki lateksu;  $d_{c,p} = 3,3 \mu\text{m}$ ;  $\rho_c = 1050$  kg/m<sup>3</sup>;  $\varphi_c = 0,5$  kg/m<sup>3</sup>;  $\varphi_s = 0,12 \cdot 10^{-3}$  kg/kg;  $d_{c,32} = (3,3 \div 51,4) \mu\text{m}$   
 (3) kulki lateksu;  $d_{c,p} = 10,2 \mu\text{m}$ ;  $\rho_c = 1050$  kg/m<sup>3</sup>;  $\varphi_c = 0,5$  kg/m<sup>3</sup>;  $\varphi_s = 0,12 \cdot 10^{-3}$  kg/kg;  $d_{c,32} = (10,2 \div 69,6) \mu\text{m}$

### Parametry procesowe

$p = (2,67 \div 13,33)$  1/s;  $Re_o \cong 6700 \div 33\ 300$ ;  $f = (1,00 \div 6,67)$  1/s;  
 $A = 0,015; 0,025; 0,035$  m;  $Re_w \cong 4900 \div 27\ 800$ ;  $\langle \varepsilon \rangle \cong (0,013 \div 1,676)$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>

Amplitudę drgań mieszadła zmieniano przez odpowiednią zmianę odległości ramienia korbowodu, z którym połączony był wał mieszadła. Zastosowanie dwóch różnych typów mieszadeł stworzyło możliwość porównania układów o odmiennych polach prędkości i hydrodynamicie przepływu cieczy. Badania doświadczalne procesów agregacji i rozpadu ciał stałych zawieszonych w cieczy zdecydowano się przeprowadzić w mieszalnikach obrotowym i wibracyjnym, z uwagi na możliwość łatwego określenia i regulacji średniej szybkości dyssypacji energii oraz biorąc pod uwagę względy aplikacyjne, tj. powszechne stosowanie zbiorników z mieszadłami w praktyce przemysłowej. Chcąc uniknąć sedymentacji, zrezygnowano z aparatu typu Couette'a, w którym ciecz przepływa pomiędzy dwoma współśrodkowymi cylindrami. Wielkość zbiornika pomiarowego dobrano jako typową w laboratoryjnej aparaturze dla tego rodzaju badań [3,128,131,249].

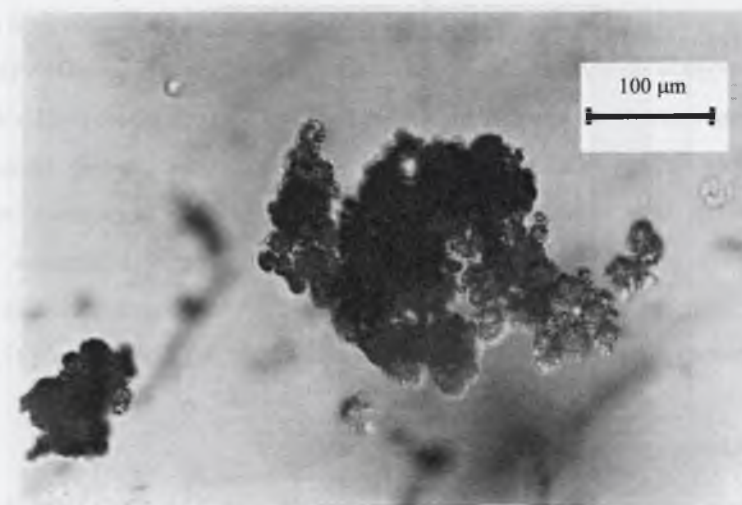
Mieszadła napędzane były wielofunkcyjnym silnikiem typu Heidolph RZR 2101 (Heidolph Instruments GmbH), który został wybrany po przeanalizowaniu różnych metod pomiaru mocy mieszania [168,218]. Silnik ten umożliwiał pomiar momentu obrotowego na wale oraz pomiar i ciągłą regulację częstości obrotów.

Przy doborze mediów, tzn. fazy rozpraszającej i rozproszonej oraz związku powierzchniowo czynnego, kierowano się celem badań oraz doświadczeniami innych autorów opisanymi w literaturze przedmiotu [4,43,55,56,93,95,98,106,122]. Jako cieczy użyto wody destylowanej, pozbawionej uprzednio jonów i cząstek o wymiarach większych od  $0,1 \mu\text{m}$ . Jako ciało stałe wybrano do badań monodispersyjne kulki lateksu (*Copolymer Microspheres Latex*) w dwóch rozmiarach  $d_{c,p} = 10,2 \mu\text{m}$  i  $3,3 \mu\text{m}$  (Duke Scientific Corp.) oraz pył kredowy o średnim rozmiarze Sautera  $d_{c,p,32} \cong 10,6 \mu\text{m}$  (BDH Merck Ltd.). Użyte materiały są powszechnie stosowane jako ciało stałe w modelowych badaniach zawiesin [41–43,55,56,106,122,162]. Dodatkowymi korzyściami wynikającymi z użycia kulek lateksu jest ich kształt, jednakowa średnica i gęstość zbliżona do gęstości wody, podczas gdy polidispersyjna kreda odpowiada bardziej ciałom stałym spotykanym w praktyce przemysłowej. W celu ograniczenia wzajemnych oddziaływań cząstek ciała stałego, a także biorąc pod uwagę koszt kulek z lateksu, ograniczono się do niewysokiego stężenia fazy stałej ( $\varphi_c = 0,5$  kg/m<sup>3</sup>). Odpowiednią ilość kredy odmierzano standardową wagą analityczną (np. dla mieszadła obrotowego i  $\varphi_c = 0,5$  kg/m<sup>3</sup> było to 0,393 g), a kulki lateksu odmierzano kalibrowaną pipetą z pojemników o objętości 15 ml, zawierających zawiesinę kulek w specjalnym roztworze o stężeniu 10 % mas. ( $10,2 \mu\text{m}$ ) i 2,5% mas. ( $3,3 \mu\text{m}$ ), np. dla

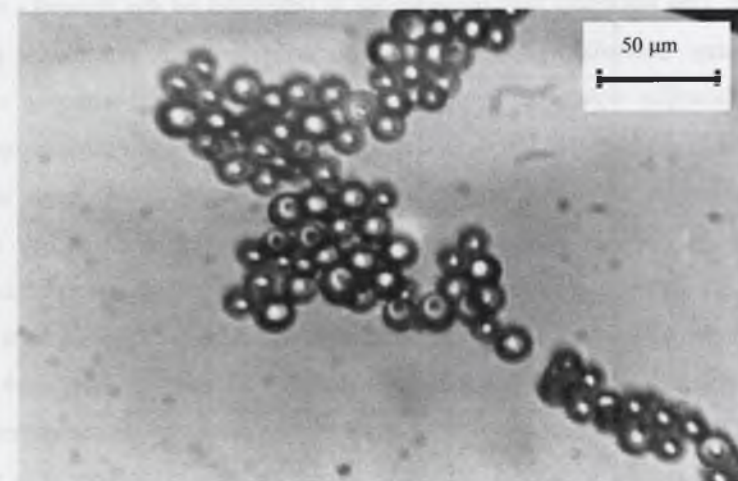
mieszadła obrotowego,  $d_{c,p} = 3,3 \mu\text{m}$  i  $\varphi_c = 0,5 \text{ kg/m}^3$  było to 15,72 ml roztworu, a więc nieco więcej niż jeden pojemnik.

Agregację uzyskiwano dzięki dodatkowi określonej ilości związku powierzchniowo czynnego. Łączenie cząstek ma miejsce, gdy następuje częściowa neutralizacja elektrycznej warstwy podwójnej na powierzchni cząstek lub substancja powierzchniowo czynna wiąże cząstki tworząc mostki, co zostało szerzej opisane w rozdziale 2. W wyniku konsultacji z profesorem J. Gregorym (Department of Civil Engineering, UCL [96]) wzięto pod uwagę trzy wielkocząsteczkowe polimerowe flokulanty kationowe stosowane przy oczyszczaniu ścieków: ZETAG 63, SUPER FLOC C492 i PERCOL 63, których działanie jest jednocześnie mostkujące i neutralizujące [96,98,185,252]. Po wstępnych próbach wybrano związek powierzchniowo czynny o nazwie handlowej ZETAG 63 (Allied Colloids Ltd.), należący do grupy flokulantów typu ZETAG (ZETAG 48, 63, 64, 92). Jest to syntetyczny, wielkocząsteczkowy, kationowy związek poliakryloamidowy o średniej wartości ładunku, stosowany na skalę przemysłową jako flokulant w procesach sedimentacji, aeracji, filtracji i w oczyszczaniu ścieków (filtry próżniowe, prasy filtracyjne, flotacja osadu czynnego etc.) [250,251]. Zalecany zakres pH przy stosowaniu ZETAGU 63 wynosi  $\text{pH} = 4 \div 9$ . Przyjęto następujące stężenia związku powierzchniowo czynnego:  $\varphi_s = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$  i  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$  w odniesieniu do ciała stałego (pierwsza wartość była z powodzeniem stosowana w badaniach agregacji kaolinu w wodzie [95,96]). Podczas prowadzenia badań dodawany on był w postaci odpowiednio przygotowanego roztworu (0,1 g kryształków ZETAGU zwilżonych 3 ml metanolu wymieszanych z 100 ml wody destylowanej), w ilości pozwalającej uzyskać założone stężenia (dla mieszadła obrotowego przy  $\varphi_c = 0,5 \text{ kg/m}^3$  i  $\varphi_s = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$  było to 0,09 ml roztworu).

Próbki zawiesiny były pobierane z mieszalnika w strefie mieszadła za pomocą laboratoryjnej pipety o poszerzonym otworze wlotowym [221]. Dla wybranych próbek wykonano fotografie mikroskopowe (mikroskop typu Vickers) powstających agregatów (rys.12 i 13). Kluczowym problemem w pomiarach była analiza próbek zawiesiny pobranych w różnych stadiach procesu agregacji i rozpadu w celu otrzymania krzywych ziarnowych i charakterystycznych średnich rozmiarów populacji. Wykorzystano w tym celu helowo-neonowy laserowy analizator cząstek typu Malvern 3600Ec (Malvern Instruments, Malvern) [70,119,162]. Urządzenie składało się z trzech podstawowych części: źródła światła laserowego, układu soczewek wraz z celką pomiarową i detektorem oraz komputera sterującego typu Olivetti M21.



Rys. 12. Agregat kredowy utworzony w mieszalniku wibracyjnym  
Fig. 12. Chalk aggregate formed in the vibromixer

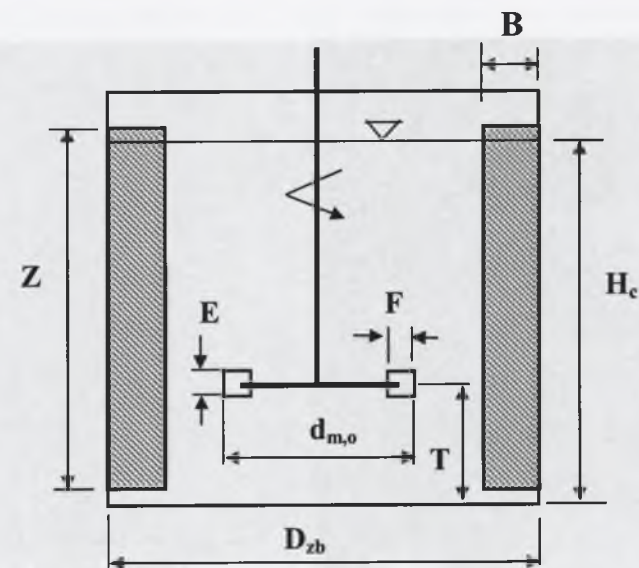


Rys. 13. Agregat z kulek lateksu o średnicy początkowej  $10,2 \mu\text{m}$  utworzony w mieszalniku obrotowym  
Fig. 13. Latex aggregate consisting of monodisperse  $10.2 \mu\text{m}$  primary particles and formed in the rotating mixer

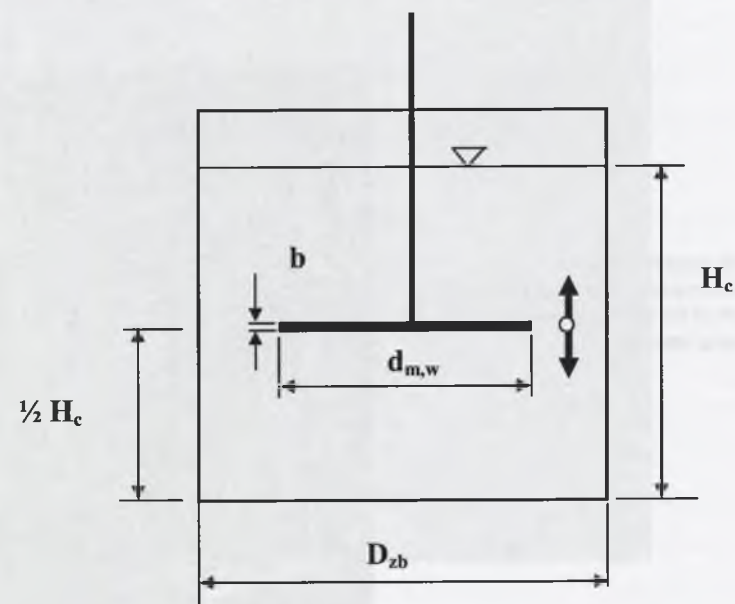
Zasada pracy oparta jest na zjawisku rozproszenia (dyfrakcja Fraunhofera) skupionej wiązki światła (laser He-Ne, długość fali 632,8 nm), przy przejściu przez zawieszoną cząstkę ciała stałego wypełniającą celkę pomiarową. Rozkład energii na pierścieniowym detektorze jest punktem wyjścia do wyznaczenia rozkładu ziarnowego populacji agregatów (histogramu i krzywej kumulacyjnej) oraz szeregu średnich rozmiarów typu  $d_{i,j}$ , gdzie:  $i = (1 \div 4)$  oznacza wymiar licznika funkcji definicyjnej, a  $j = (0 \div 3)$  jej mianownik (np.  $d_{32}$  oznacza średni rozmiar Sautera). Urządzenie pozwalało na badanie cząstek o rozmiarach w zakresie  $(1,2 \div 564) \mu\text{m}$  i pomimo pewnych niedogodności (konieczność delikatnego mieszania zawiesziny w celce pomiarowej w celu uniknięcia sedymentacji oraz założenie kulistego kształtu agregatów) jest powszechnie stosowane w analizie cząstek ciała stałego [37,70,242].

#### Instalacja większa

Instalację większą przedstawiono schematycznie na rys. 14 i 15. Jej podstawowym elementem były dwa cylindryczne zbiorniki o pojemności  $V_{zb} = 5,60 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  każdy, o średnicy wewnętrznej  $D_{zb} = 0,190 \text{ m}$ . Jeden ze zbiorników współpracował z mieszadłami obrotowymi, a drugi z wibracyjnymi. Mieszadła obrotowe stanowiły: otwarta, stalowa, dyskowa turbina o sześciu prostych łopatkach i średnicy  $d_{m,o} = 0,080 \text{ m}$  oraz mieszadło śmigłowe trójłopatkowe typu śruby okrętowej wykonane również ze stali, o średnicy  $d_{m,o} = 0,067 \text{ m}$ . Oba mieszadła były umieszczone w odległości od dna zbiornika równej  $1/3$  wysokości cieczy. Zbiornik wyposażony był w cztery jednakowe, prostokątne przegrody. Mieszadła wibracyjne wykonane były jako perforowane tarcze z tworzywa sztucznego o średnicach  $d_{m,w} = 0,170$  i  $0,120 \text{ m}$ , zamocowane na końcu wału wykonującego ruch posuwisto-zwrotny o określonej amplitudzie względem punktu położonego w połowie wysokości cieczy. Stopień perforacji tarcz wynosił odpowiednio  $\delta = 16,6\%$  dla tarczy większej i  $20,1\%$  dla tarczy mniejszej. Perforację stanowiły jednakowe otwory rozmieszczone na koncentrycznych okręgach. Amplituda ruchu mieszadła wibracyjnego była stała we wszystkich pomiarach i wynosiła  $A = 0,06 \text{ m}$ . Widok obu zestawów pomiarowych pokazano na rys. 16 i 17, a mieszadeł na rys. 18 i 19. Podstawowe parametry geometryczne układów pomiarowych zestawiono w tabeli 5. Mieszadła napędzane były, podobnie jak w przypadku instalacji mniejszej, dwoma silnikami prądu stałego typu Heidolph RZR 2102 control (Heidolph Instruments GmbH), lecz nowszej generacji.



Rys. 14. Schemat zbiornika z mieszadłem turbinowym i przegrodami  
Fig. 14. Scheme of the rotating mixer with baffles



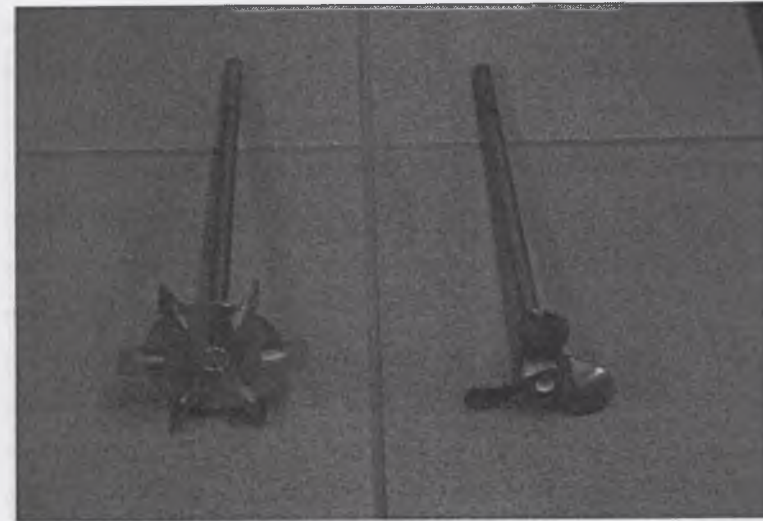
Rys. 15. Schemat zbiornika z mieszadłem wibracyjnym  
Fig. 15. Scheme of the tank with rotating impeller



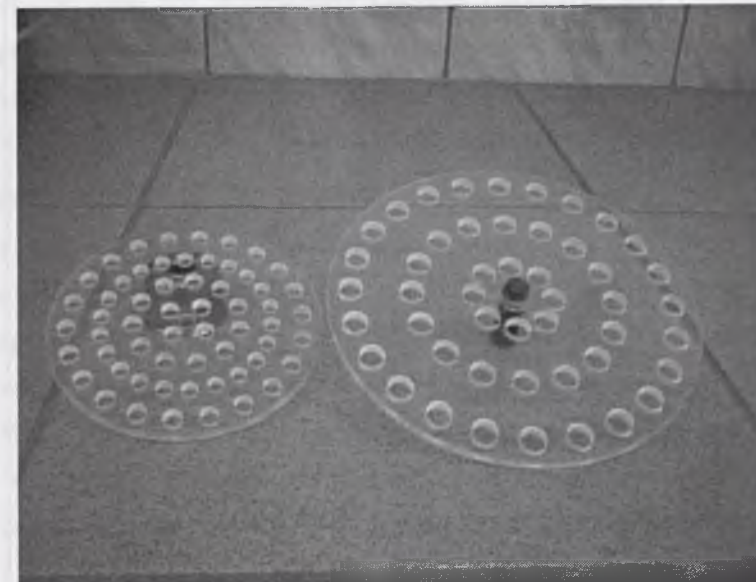
Rys. 16. Widok zestawu do badań  
z wykorzystaniem mieszadła turbinowego  
Fig. 16. A view of the laboratory set-up with the  
rotating impeller



Rys. 17. Widok zestawu do badań  
z wykorzystaniem mieszadła wibracyjnego  
Fig. 17. A view of the laboratory set-up with the  
vibrating impeller



Rys. 18. Widok mieszadeł turbinowego i śmigłowego stosowanych w badaniach  
Fig. 18. A view of the turbine and propeller impellers used in experiments



Rys. 19. Widok tarcz mieszadeł wibracyjnych stosowanych w badaniach  
Fig. 19. A view of the vibrating discs used in experiments

Tabela 5

Parametry geometryczne i procesowe instalacji większej oraz własności mediów

**Instalacja pomiarowa****Zbiornik z mieszadłami obrotowymi (oznaczenia jak na rys.14):**

- (1) otwarta turbinka; 6 prostych łopatek;  $d_{m,o} = 0,080$  m;  $d_{m,o}/D_{zb} = 0,42$ ;  
 $b \cong 0,002$  m;  $E/d_m = 1/4$ ;  $F/d_m = 1/5$ ;  $Eu_o = 4,47$   
 (2) mieszadło śmigłowe trójkątowe;  $d_{m,o} = 0,067$  m;  $d_{m,o}/D_{zb} = 0,35$ ;  
 $S_m/d_{m,o} \cong 1,8$ ;  $Eu_o = 1,61$   
 zbiornik cylindryczny z przegrodami o płaskim dnie;  $H_c/D_{zb} = 1$ ;  $V_{c,o} = 5,39 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>;  
 $D_{zb} = 0,190$  m;  $T/H_c = 1/3$ ; 4 przegrody;  $B/D_{zb} = 0,05$ ;  $Z/D_{zb} \cong 1$

**Zbiornik z mieszadłami wibracyjnymi (oznaczenia jak na rys.15):**

- (1) perforowany krążek z tworzywa sztucznego;  $d_{m,w} = 0,170$  m;  $b \cong 0,005$  m;  
 $d_{m,w}/D_{zb} \cong 0,89$ ;  $\delta = 16,6\%$ ;  $A = 0,06$ ;  $Eu_w = 4,06$   
 (2) perforowany krążek z tworzywa sztucznego;  $d_{m,w} = 0,120$  m;  $b \cong 0,003$  m;  
 $d_{m,w}/D_{zb} \cong 0,63$ ;  $\delta = 20,1\%$ ;  $A = 0,06$ ;  $Eu_w = 1,46$   
 zbiornik cylindryczny bez przegród o płaskim dnie;  $H_c/D_{zb} = 0,8$ ;  $V_{c,w} = 4,3 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>;  
 $D_{zb} = 0,190$  m

**Analizator cząstek**

laserowy analizator cząstek typu Analysette 22, Fritsch GmbH

**Media doświadczalne****Ciecz:**woda destylowana; temp.  $\cong 20^\circ\text{C}$ ; pH zawiesiny po dodaniu surfaktantu:  $8,5 \div 9,0$ **Związek powierzchniowo czynny:**ZETAG 63 (polimerowy surfaktant kationowy);  
 $\varphi_s = 0,23 \cdot 10^{-3}$  kg/kg w odniesieniu do ciała stałego**Ciało stałe:**

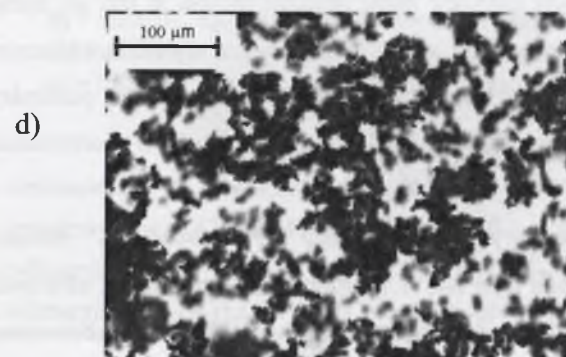
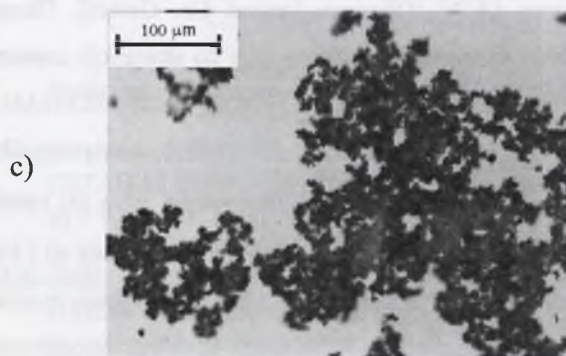
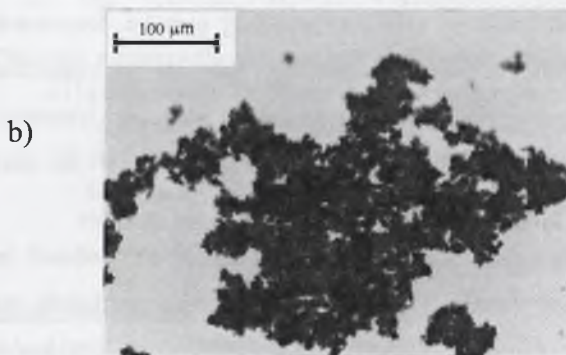
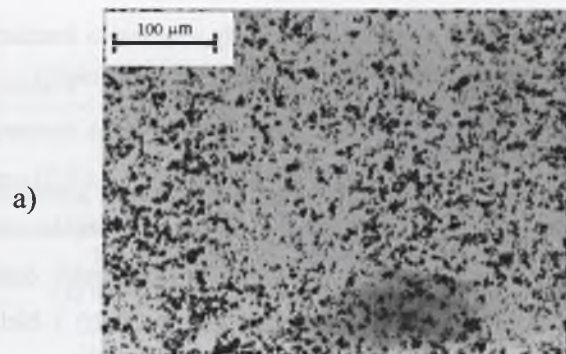
- (1) cząsteczki kredy strącanej;  $d_{c,p,32} \cong 2,5 \cdot 10^{-6}$  m;  $\rho_c = 2750$  kg/m<sup>3</sup>;  
 $\varphi_c = 4$  kg/m<sup>3</sup>;  $\varphi_s = 0,23 \cdot 10^{-3}$  kg/kg;  $d_{c,32} = (2,5 \div 35,9)$   $\mu\text{m}$   
 (2) kulki lateksu;  $d_{c,p} = (10,5 \pm 0,2)$   $\mu\text{m}$ ;  $\rho_c = 1050$  kg/m<sup>3</sup>;  $\varphi_c = 0,73$  kg/m<sup>3</sup>;  
 $\varphi_s = 0,23 \cdot 10^{-3}$  kg/kg;  $d_{c,32} = (10,5 \div 149,4)$   $\mu\text{m}$   
 (3) kulki lateksu;  $d_{c,p} = (15,2 \pm 0,2)$   $\mu\text{m}$ ;  $\rho_c = 1050$  kg/m<sup>3</sup>;  $\varphi_c = 0,73$  kg/m<sup>3</sup>;  
 $\varphi_s = 0,23 \cdot 10^{-3}$  kg/kg;  $d_{c,32} = (15,2 \div 111,3)$   $\mu\text{m}$

**Parametry procesowe**m. turbinowe:  $p = (2,45 \div 9,37)$  1/s;  $Re_o \cong 15680 \div 59970$ ;  $\langle \varepsilon \rangle \cong (0,04 \div 2,25)$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>m. śmigłowe:  $p = (4,63 \div 15,47)$  1/s;  $Re_o \cong 20780 \div 69440$ ;  $\langle \varepsilon \rangle \cong (0,04 \div 1,50)$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>m. wibracyjne (1):  $f = (0,60 \div 1,16)$  1/s;  $Re_w \cong 38450 \div 74340$ ;  $\langle \varepsilon \rangle \cong (0,32 \div 2,25)$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>m. wibracyjne (2):  $f = (1,07 \div 1,97)$  1/s;  $Re_w \cong 48400 \div 89120$ ;  $\langle \varepsilon \rangle \cong (0,32 \div 2,00)$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>

Jako cieczy użyto wody destylowanej, a jako ciała stałego kredy strącanej o średnim rozmiarze Sautera  $d_{c,p,32} \cong 2,5$   $\mu\text{m}$  (Wytwórnia Farb Suchych i Pigmentów "Malwa" w Sośnicowicach k. Gliwic). W badaniach porównawczych zastosowano również testową zawiesinę monodispersyjnych kulek lateksu o średnicach  $d_{c,p} = (10,5 \pm 0,2)$   $\mu\text{m}$  i  $(15,2 \pm 0,2)$   $\mu\text{m}$  (BS-Partikel GmbH). Przy doborze mediów kierowano się doświadczeniami innych badaczy, wynikami własnych, wcześniej przeprowadzonych eksperymentów oraz zachowaniem zawiesiny. Oprócz kredy rozważano użycie bieli tytanowej (TiO<sub>2</sub>) i bieli cynkowej (ZnO) – materiały te zostały jednak odrzucone z powodu gorszej współpracy z wybranym związkiem powierzchniowo czynnym oraz zbyt wysokiej gęstości. Stosowane podczas badań substancje chemiczne zarówno organiczne, jak i nieorganiczne charakteryzowały się bądź niską toksycznością, bądź na tyle małym stężeniem (metanol zwilżający ZPC), że po zakończeniu badań były bezpośrednio odprowadzane do sieci kanalizacyjnej.

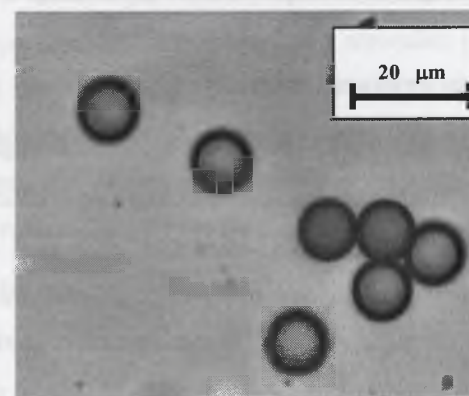
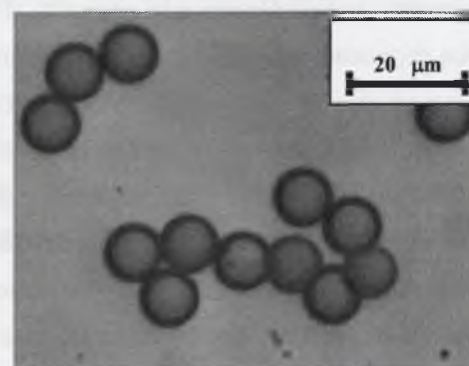
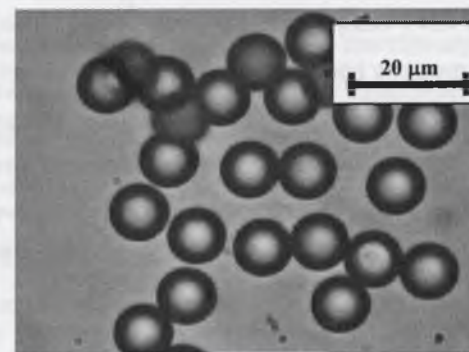
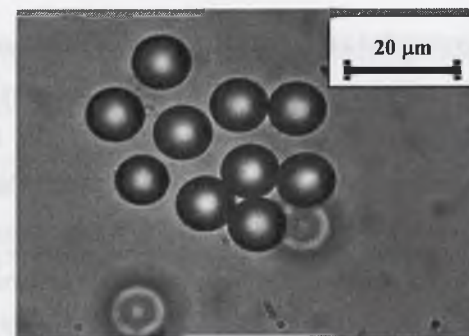
W badaniach zastosowano ten sam związek powierzchniowo czynny co w testach na instalacji mniejszej, czyli przedstawiony wcześniej ZETAG 63. Podobnie wyglądało też pobieranie próbek zawiesiny z mieszalnika. Wybrane próbki zawiesiny agregatów obserwowano pod mikroskopem Olympus CH30 (Olympus Optical Co. GmbH). Obraz pobierano i skanowano przy wykorzystaniu programu komputerowego do akwizycji, analizy i archiwizacji obrazu DP-Soft (Olympus Optical Co. GmbH) za pomocą kamery IKEGAMI ICD 803P z adaptacją do mikroskopu. Mikroskopowe fotografie próbek zawiesiny dla przykładowej serii pomiarowej ( $\langle \varepsilon \rangle = 1,50$  W/kg) dla kredy pokazano na rys. 20, a dla kulek z lateksu na rys. 21. Na obu rysunkach widać postępującą agregację na fotografiach a) i b), a następnie rozpad na fotografiach c) i d). Zarówno cząstki kredy, jak i kulki lateksu tworzą agregaty o otwartej strukturze, z widocznymi „gałęziami”. W fotografiach kulek zastosowano większe powiększenie i wybrano mniejsze agregaty, chcąc pokazać sposób, w jaki się łączą. Widać, że kulki stykają się bezpośrednio ze sobą, a cząstki ZPC nie są wyraźnie widoczne. W agregatach kredowych drobniejsze cząstki wypełniają częściowo przestrzeń pomiędzy cząstkami większymi, co prowadzi do bardziej upakowanej struktury w porównaniu z kulkami.

Sprawdzające, wyrywkowe pomiary pH zawiesiny prowadzono za pomocą standardowego pH-metru laboratoryjnego typu N-517 (Metatronik, Mera Elwro), elektrodą typu OSH-10-00 (Wytwórnia Czujników Fizykochemicznych METRON), cechowaną roztworem buforowym Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (PPH „POCH” SA).



Rys. 20. Obrazy mikroskopowe próbek agregatów kredowych; mieszało turbinowe,  $\langle \epsilon \rangle = 1,50$  W/kg:  
 a) cząstki kredy przed dodaniem ZPC (0 min),  
 b) agregaty po 30 min,  
 c) agregaty po 50 min,  
 d) agregaty po 90 min

Fig. 20. Microscopic photos of chalk aggregates; turbine impeller,  $\langle \epsilon \rangle = 1.50$  W/kg:  
 a) before supplying surfactant (0 min),  
 b) aggregates after 30 min,  
 c) aggregates after 50 min,  
 d) aggregates after 90 min



Rys. 21. Obrazy mikroskopowe próbek agregatów z kulek lateksu o średnicy  $d_{c,p} = 10,5$  μm; mieszało turbinowe,  $\langle \epsilon \rangle = 1,50$  W/kg:  
 a) cząstki przed dodaniem ZPC (0 min),  
 b) agregaty po 30 min,  
 c) agregaty po 100 min,  
 d) agregaty po 120 min

Fig. 21. Microscopic photos of latex spheres of  $d_{c,p} = 10.5$  μm; turbine impeller,  $\langle \epsilon \rangle = 1.50$  W/kg:  
 e) before supplying surfactant (0 min),  
 f) aggregates after 30 min,  
 g) aggregates after 100 min,  
 h) aggregates after 120 min



Pomiar składu ziarnowego wykonywany był za pomocą laserowego analizatora cząstek Analysette 22 (Fritsch GmbH), pracującego w oparciu o zasadę dyfrakcji Fraunhofera lub Mia przy wykorzystaniu światła lasera He-Ne o długości fali równej 632,8 nm. Przyrząd umożliwiał określenie rozkładu ziarnowego pobranych próbek w dwóch zakresach pomiarowych od 0,1 μm do 25 μm i od 10 μm do 1250 μm oraz wyznaczenie charakterystycznych średnich rozmiarów populacji agregatów w próbce (np. rozmiaru Sautera  $d_{32}$ ). Urządzenie wyposażone jest w dwa układy celkowe: stałą minicelkę (celkę do pomiaru próbek o maksymalnej objętości ok. 0,5 ml) i celkę większą – przepływową. Zastosowany w drugim przypadku obieg zawiesiny wymuszony pompą groził destrukcją pobranych próbek agregatów. W związku z tym zdecydowano się wprowadzić modyfikację polegającą na wywołaniu grawitacyjnego przepływu badanej zawiesiny, bez zastosowania urządzenia przetłaczającego. Do tego celu wykorzystano zestaw dwóch naczyń połączonych, „wpiętych” za pomocą wężyków polietylenowych do celki pomiarowej analizatora. Przepływ grawitacyjny wywołany za pomocą takiego układu zapewniał dobre wymieszanie analizowanej próbki oraz równoczesne uniknięcie rozbijania testowanych agregatów.

## 5.2. Metoda badawcza

W podrozdziale tym przedstawiono trzy zagadnienia integralnie związane z prawidłowym prowadzeniem badań eksperymentalnych procesów agregacji i rozpadu:

- wyznaczenie średniej globalnej szybkości dyssypacji energii w mieszalniku,
- zapewnienie stanu zawieszenia cząstek ciała stałego w cieczy,
- destabilizację zawiesiny prowadzącą do agregacji i rozpadu cząstek ciała stałego.

### Wyznaczenie średniej globalnej szybkości dyssypacji energii w mieszalniku

Ocenę stopnia burzliwości cieczy w mieszalniku oparto na wartości średniej globalnej szybkości dyssypacji energii  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$ . Założenie takie jest wygodne i dopuszczalne w obliczeniach przybliżonych [73,179]. Obliczenie średniej globalnej szybkości dyssypacji energii w zbiorniku wiązało się z wyznaczeniem liczb mocy dla poszczególnych mieszadeł. Zagadnienie to jest dość dobrze zbadane dla mieszadeł obrotowych. Zgodnie z przebiegiem charakterystyk mocy, w zakresie przepływu burzliwego, czyli dla  $Re_o > 10\ 000$  (w praktyce już dla  $Re_o > 4000$ ), wartość liczby mocy  $Eu_o$  jest w przybliżeniu stała i charakterystyczna dla

danego typu mieszadła [102,172,218]. Uwzględniając wzory definicyjne  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  i  $Eu_o$ , otrzymuje się wygodną w dalszych pomiarach zależność:

$$\overline{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{Eu_o \rho^3 d_{m,o}^5}{V_{c,o}} \quad (87)$$

przy czym liczbę Reynoldsa dla mieszadeł obrotowych określa się następująco:

$$Re_o = \frac{\rho \rho d_{m,o}^2}{\eta} \quad (88)$$

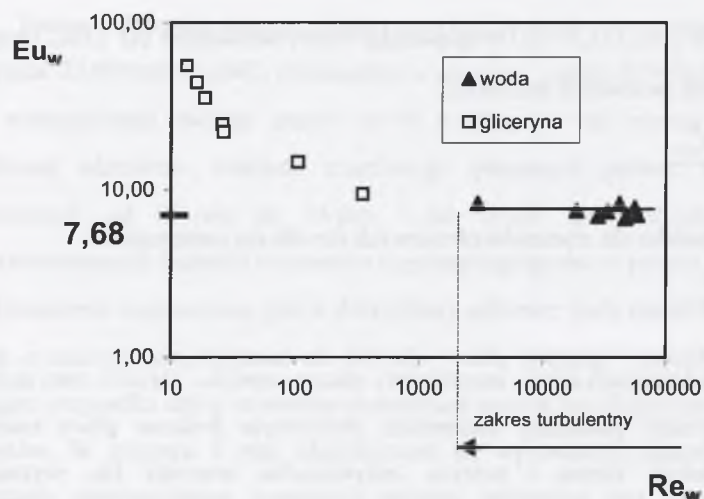
Zastosowane w obu instalacjach silniki umożliwiały odczyt częstości obrotów oraz momentu obrotowego jako różnicy pomiędzy momentem obrotowym podczas pracy mieszadła w zbiorniku napełnionym cieczą i pustym. Indywidualne wartości  $Eu_o$  wyznaczano z zależności:

$$Eu_o = \frac{2 \pi M_o}{\rho \rho d_{m,o}^5} \quad (89)$$

Pomiary wykonywano przy różnych częstościach obrotów, a liczbę mocy  $Eu_o$  dla danego mieszadła obliczano jako wartość średnią. Otrzymane w ten sposób wartości  $Eu_o$  dla trzech stosowanych w badaniach mieszadeł obrotowych podano w tabelach 4 i 5.

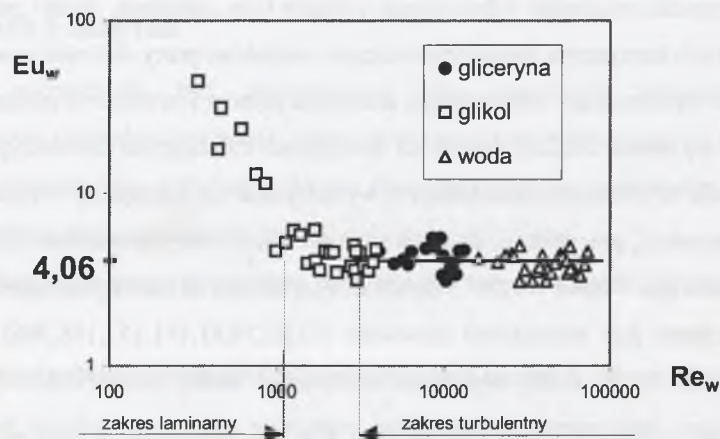
Dla przypadku mieszadła wibracyjnego sytuacja była odmienna. Warto zauważyć, że mieszadła te dzięki korzystnym hydrodynamicznym warunkom pracy doskonale nadają się do łagodnego, lecz wystarczająco intensywnego mieszania płynów i zawiesin w procesach, gdzie nie dopuszcza się nawet lokalnie dużych sił ścinających działających destrukcyjnie (np. na organizmy żywe). W przemyśle mieszalniki te wykorzystuje się najczęściej w biotechnologii, w procesach ekstrakcji, precypitacji, do wytwarzania emulsji oraz prowadzenia różnorodnych reakcji w układzie gaz – ciecz [19,101,158,163,229]. Pomimo to liczba prac zajmujących się tego typu aparatami jest stosunkowo niewielka [62,62,79,81,101,157,158,206]. Brak jest również zgodności co do formy wyrażenia opisującego liczbę mocy [158,230] i dlatego w przedstawionym opracowaniu wykorzystano wyrażenie oparte na definicji liczby mocy określonej jako stosunek sił ciśnienia statycznego w cieczy do sił ciśnienia dynamicznego wywołanych ruchem mieszadła:

$$Eu_w = \frac{N_m}{\rho (2 \pi A f)^3 d_{m,w}^2} \quad (90)$$



Rys. 22. Krzywa mocy dla mieszadła wibracyjnego jednokrążkowego pełnego o średnicy  $d_{m,w} = 0,089$  m, instalacja mniejsza ( $Eu_w = 7,68$ )

Fig. 22. Power curve for the solid-disc vibrating impeller of diameter  $d_{m,w} = 0,089$  m, smaller experimental set-up ( $Eu_w = 7.68$ )



Rys. 23. Krzywa mocy dla mieszadła wibracyjnego jednokrążkowego perforowanego o średnicy  $d_{m,w} = 0,170$  m, instalacja większa ( $Eu_w = 4,06$ )

Fig. 23. Power curve for the perforated-disc vibrating impeller of diameter  $d_{m,w} = 0,170$  m, greater experimental set-up ( $Eu_w = 4.06$ )

Wyrażenie (90) ma postać zbliżoną do podanych przez Tojo i wsp. [230] oraz Sierżputowskiego i Dobrzańskiego [206]. Liczbę  $Re_w$  zdefiniowano jak u Tojo i wsp. [230]:

$$Re_w = \frac{\rho (2\pi A f) d_{m,w}}{\eta} \quad (91)$$

Podobnie jak dla mieszalnika obrotowego otrzymuje się:

$$\overline{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{Eu_w (2\pi A f)^3 d_{m,w}^2}{V_{c,w}} \quad (92)$$

Z uwagi na sinusoidalną zmienność prędkości ruchu krążka mieszającego konieczne było uśrednienie chwilowych wartości momentu obrotowego, a następnie obliczenie uśrednionych w czasie wartości liczby mocy z zależności:

$$Eu_w = \frac{M_w}{\rho A^3 (2\pi f)^2 d_{m,w}^2} \quad (93)$$

Okazało się, że dla  $Re_w > 3000$  (w praktyce zakres ten obejmuje jeszcze niższe wartości  $Re_w$  i przyjmowany jest  $Re_w > 100$  [148]) występuje przepływ burzliwy, a wartość  $Eu_w$  jest stała. Wielkości liczb mocy w zakresie burzliwym dla obu mieszadeł wibracyjnych obliczono jako wartość średnią i ujęto w tabelach 4 i 5. Zagadnieniom związanym z mieszadłami wyposażonymi w mieszadła wibracyjne poświęcono więcej uwagi w odrębnych publikacjach [17,79,80,148]. Na rys. 22 pokazano przebieg krzywej mocy dla mieszadła wibracyjnego pracującego w instalacji mniejszej, a na rys. 23 – dla mieszadła wibracyjnego o średnicy  $d_{m,w} = 0,170$  m pracującego w instalacji większej.

#### Warunki dla stanu zawieszenia cząstek ciała stałego w cieczy

Istotnym zagadnieniem było określenie minimalnej częstości obrotów mieszadła turbinowego lub częstości drgań mieszadła wibracyjnego ze względu na sedymentację agregatów na dnie zbiornika pomiarowego. Wielkości te określono doświadczalnie dla wszystkich stosowanych mieszadeł. W instalacji mniejszej dla największych agregatów i mieszadła turbinowego otrzymano  $p \cong 1,67$  1/s, a dla mieszadeł wibracyjnych i najmniejszej amplitudy drgań -  $f \cong 1,33$  1/s, co odpowiadało  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} \cong 0,003$   $m^2/s^3$  i  $0,004$   $m^2/s^3$ . Ponieważ wartości te były znacznie niższe od stosowanych w badaniach, więc nie występowało niebezpieczeństwo sedymentacji agregatów. W instalacji większej dla wszystkich rodzajów mieszadeł przeprowadzono badania testowe zawiesiny agregatów kredowych, na podstawie których stwierdzono, że graniczne wartości częstości obrotów (w przypadku mieszadeł:

turbinowego i śmigłowego) oraz drgań (w przypadku obu dysków mieszadła wibracyjnego) są znacznie niższe od częstości minimalnych stosowanych w pomiarach (tab. 5).

Zjawisko "zawieszenia" cząstek ciała stałego w zawiesinie (*just-suspension condition*), chociaż dość dobrze poznane dla mieszadeł obrotowych [18,21,127,253], nie zostało jak dotąd zbadane dla mieszadeł wibracyjnych. Skłoniło to autora pracy do przeprowadzenia dodatkowych badań dla wibromieszalników mających na celu znalezienie sposobu obliczania granicznej częstości ruchu elementu mieszającego odpowiadającej zaistnieniu stanu "zawieszenia" cząstek ciała stałego w zawiesinie. Zagadnienia te przedstawiono w odrębnych publikacjach [80,83,84].

### Destabilizacja zawiesiny prowadząca do agregacji i rozpadu cząstek ciała stałego

Sposób prowadzenia pomiarów na instalacji mniejszej i większej był podobny. W przypadku instalacji mniejszej przed rozpoczęciem cyklu pomiarowego przy ustalonej, stosunkowo niskiej wartości szybkości dyssypacji energii do zbiornika zawierającego wodę destylowaną wlewano uprzednio odmierzoną ilość ZPC (dla kredy było to  $\varphi_s = 0,23 \cdot 10^{-3}$  kg/kg, a dla lateksu -  $\varphi_s = 0,12 \cdot 10^{-3}$  kg/kg w odniesieniu do ciała stałego). Następnie, po dokładnym wymieszaniu, dozowano cząsteczki ciała stałego w odpowiednio dobranym stężeniu (to samo stężenie dla kredy i lateksu równe  $\varphi_c = 0,5$  kg/m<sup>3</sup>) i rozpoczynano doświadczenie. Obecność związku powierzchniowo czynnego powodowała zarówno obniżenie bariery energetycznej, jak też tworzenie mostków łączących cząstki, co prowadziło do powstania względnie trwałych, w danych warunkach hydrodynamicznych, agregatów. Jeden cykl pomiarów w przypadku kredy składał się z dwóch etapów (agregacja i rozpad), a w przypadku obu lateksów była to tylko agregacja:

- W etapie pierwszym z przeważającą agregacją, dla stosunkowo niskich wartości średniej globalnej szybkości dyssypacji energii (dla kredy  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 0,086$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>, dla obu lateksów  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 0,013 \div 0,486$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>), pobierano 4 próbki zawiesiny po 8 ml każda. Poboru próbek dokonywano specjalną kalibrowaną pipetą o poszerzonym otworze (aby uniknąć wpływu sposobu pobierania próbek na strukturę agregatów [221]) w ustalonych odstępach czasu, tj. po  $t = 1, 5, 10$  i 30 min. Długość tego etapu była uwarunkowana osiągnięciem stanu zbliżonego do dynamicznej równowagi, w którym brak było widocznych zmian składu ziarnowego agregatów w pobranych próbkach. Wstępne pomiary pozwoliły ustalić czas tego etapu na 30 min. Warto nadmienić, że proces agregacji można było obserwować

nieuzbrojonym okiem, gdyż cząstka o wymiarze kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$  była już widoczna. W miarę upływu czasu ustępowało zmętnienie zawiesiny i pojawiały się agregaty.

- Etap drugi, z przeważającym rozpadem dopiero co powstałych agregatów (tylko dla kredy), przy wyższych wartościach średniej globalnej szybkości dyssypacji energii, ( $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 0,215 \div 1,676$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>) trwał również 30 min. Przejście pomiędzy etapami miało charakter zmiany skokowej. Długość tego etapu była uwarunkowana również osiągnięciem stanu dynamicznej równowagi. W etapie tym pobierano 3 próbki zawiesiny po czasie  $t = 35, 40$  i 60 min, licząc od początku pomiaru.

Dodatkowo dla niektórych serii dla kredy wprowadzano trzeci etap, nazwany etapem powtórnej agregacji (rys. 27, pkt 6.1), w którym  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  przyjmowała skokowo wartość z etapu pierwszego. W etapie tym pobierano trzy próbki po czasie  $t = 65, 70$  i 90 min. Pomiar ten służył wyłącznie do sprawdzenia stopnia odwracalności procesu. Podobnie, dla niektórych serii lateksu wprowadzano etap drugi, w którym wartość  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  wzrastała skokowo o około 1 m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>, prowadząc do rozpadu agregatów. Na skutek pobierania próbek objętość zawiesiny zmniejszała się w dwóch pierwszych etapach: dla kredy (7 próbek) o  $5,1 \div 7,1\%$ , a dla lateksów (4 próbki) o  $3,6 \div 5,1\%$ , w zależności od rodzaju mieszadła. Wynikający stąd błąd przy określaniu wartości  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  uznano za dopuszczalny. W celu uzyskania opisu populacji powstających agregatów próbki badano w laserowym analizatorze cząstek typu Malvern 3600Ec, stosując procedurę MASTER. Rozcieńczalnikiem w celce pomiarowej była woda destylowana. Przed przystąpieniem do pomiarów właściwych okazało się niezbędne wykonanie szeregu serii próbnych, pozwalających ocenić poprawność dobranych zakresów parametrów procesowych oraz powtarzalność i dokładność zastosowanej metody. Przeprowadzono pomiary sprawdzające dla innych stężeń ciała stałego w cieczy, tj. przy  $\varphi_c = 1,0, 1,5$  oraz  $2,0$  kg/m<sup>3</sup>, a więc wyższych od stosowanych w pomiarach właściwych. Podobne pomiary przeprowadzono na instalacji większej, rozszerzając ich zakres do  $\varphi_c = 4,0$  kg/m<sup>3</sup>. W przebadanym zakresie nie zaobserwowano wpływu stężenia  $\varphi_c$  na kształt krzywych rozkładu ziarnowego. Można to wyjaśnić zbyt niskimi wartościami tych stężeń, aby mogły one wpływać znacząco na kinetykę procesu. Obserwowano również zmiany zachodzące w próbkach związane z czasem ich przechowywania i stwierdzono, że pomiar próbek w analizatorze cząstek powinien być dokonany w maksymalnym okresie dwóch godzin od momentu ich pobrania. Dłuższe przechowywanie prowadziło bowiem do zmian

w strukturze agregatów. Podczas wykonywania testu w analizatorze cząstek stosowano możliwie najniższą intensywność mieszania w celce pomiarowej (regulowane mieszadło magnetyczne), aby nie wpływać na agregację czy rozpad agregatów w próbce. Otrzymano dobrą powtarzalność wyników, testując kilkakrotnie tę samą próbkę i porównując rezultaty.

W przypadku instalacji większej przed rozpoczęciem cyklu pomiarowego do wody destylowanej dodawano najpierw cząstki kredy ( $\varphi_c = 4 \text{ kg/m}^3$ ) i intensywnie mieszano powstałą zawiesinę. Następnie dozowano roztwór ZPC ( $\varphi_s = 0,23 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}$  w odniesieniu do ciała stałego) i rozpoczynano doświadczenie. Zmiana kolejności dodawania mediów do wody, w porównaniu z wcześniejszymi badaniami na instalacji mniejszej, umożliwiła przeprowadzenie operacji intensywnego mieszania zawiesiny przed dodaniem ZPC. Operacja ta miała zapewnić trwałość pierwotnych cząstek kredy w następujących później badaniach. Jeden cykl pomiarów właściwych składał się z dwóch etapów:

- Etap pierwszy z przeważającą agregacją dla stosunkowo niskich wartości globalnej średniej szybkości dyssypacji energii ( $\overline{\langle \epsilon \rangle} = 0,04 \div 0,32 \text{ m}^2/\text{s}^3$ , przy czym wartości wyższe dotyczyły mieszadeł wibracyjnych), trwał 30 min. Długość etapu była uwarunkowana osiągnięciem stanu dynamicznej równowagi. Próbki zawiesiny o objętości ok. 25 ml każda pobierano za pomocą pipety o szerokim otworze wejściowym z obszaru poza mieszadłem w ściśle określonych interwałach czasowych po  $t = 0, (10)$  i 30 min.
- Etap drugi z przeważającym rozpadem dopiero co powstałych agregatów, prowadzony dla wyższych wartości globalnej średniej szybkości dyssypacji energii ( $\overline{\langle \epsilon \rangle} = 0,50 \div 3,00 \text{ m}^2/\text{s}^3$ ), trwał 60 min, a więc dwukrotnie dłużej niż analogiczny etap dla pomiarów na instalacji mniejszej. Wydłużenie tego etapu miało na celu potwierdzenie osiągnięcia stanu dynamicznej równowagi po 30 min (w praktyce po ok. 30 min nie zachodziły już widoczne zmiany w rozkładach ziarnowych próbek). W etapie tym pobierano 5 lub 6 próbek zawiesiny o objętości 25 ml po czasie  $t = 31, 35, 40, 50, 70$  i 90 min, licząc od początku pomiaru.

Na skutek pobierania próbek objętość zawiesiny zmniejszała się w dwóch pierwszych etapach: (9 próbek) o  $4,2 \div 5,2\%$ , odpowiednio dla mieszadeł wibracyjnych i obrotowych. Wynikający stąd błąd przy określaniu wartości  $\overline{\langle \epsilon \rangle}$  uznano za dopuszczalny. Próbki zawiesiny były natychmiast po pobraniu analizowane pod kątem składu ziarnowego i średnich rozmiarów populacji agregatów w aparacie Analysette 22 w układzie celki przepływowej.

W miarę upływu czasu ustępowało zmętnienie zawiesiny i pojawiały się agregaty. Dwie dodatkowe serie pomiarowe wykonano dla zawiesiny monodispersyjnych kulek z lateksu o stężeniu  $0,73 \text{ kg/m}^3$ . Długość obu etapów wynosiła 1 godz., a próbki pobierano w odstępach czasu:  $t = 0, 30, 60, 70, 85, 100$  i 120 min. Testy w aparacie Analysette 22 wykonano w układzie celki stałej, dlatego objętość pobranych próbek w tym wypadku mogła być znacznie mniejsza.

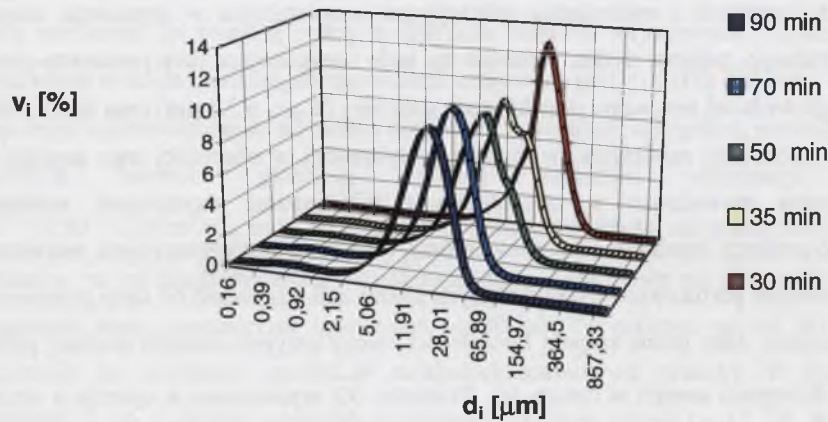
### 5.3. Podsumowanie doświadczeń

Wykonano badania procesów agregacji i rozpadu cząstek ciała stałego wykorzystując dwie instalacje doświadczalne wyposażone w zbiorniki o różnej wielkości. Na instalacji mniejszej wykonano badania agregacji monodispersyjnych kulek lateksu ( $d_{c,p} \cong 10,2$  i  $3,3 \mu\text{m}$ ) oraz rozpadu agregatów kredowych ( $d_{c,p,32} \cong 10,6 \mu\text{m}$ ), zachodzących w wodzie w obecności syntetycznego, wielkocząsteczkowego, kationowego ZPC o nazwie ZETAG 63. Doświadczenia przeprowadzono w mieszalniku z mieszadłem turbinowym otwartym o pochyłych łopatkach i mieszalniku wibracyjnym zaopatrzone w wymienne mieszadło w postaci jednego, pełnego dysku, osadzone na wale i wykonujące ruch posuwisto-zwrotny. Na instalacji większej testowano cząstki kredy strącanej ( $d_{c,p,32} \cong 2,5 \mu\text{m}$ ) oraz kulki z lateksu ( $d_{c,p} \cong 10,5$  i  $15,2 \mu\text{m}$ ) zawieszone w wodzie destylowanej w obecności tego samego ZPC. Doświadczenia prowadzono w mieszalniku z mieszadłami obrotowymi: turbinowym otwartym o prostych łopatkach i śmigłowym oraz w mieszalniku wibracyjnym zaopatrzone w dwa wymienne perforowane dyski o różnych średnicach. Uzyskano 63 serie pomiarowe na obu instalacjach. Jako ocenę stopnia burzliwości cieczy przyjęto wartość średniej globalnej szybkości dyssypacji energii w cieczy  $\overline{\langle \epsilon \rangle}$ . Wartości  $\overline{\langle \epsilon \rangle}$  wyznaczano w oparciu o wcześniej przeprowadzone badania zapotrzebowania mocy w mieszalnikach dla różnych typów mieszadeł. Próbki zawiesiny pobierano w celu ich analizy pod kątem składu ziarnowego i średniego rozmiaru Sautera  $d_{c,32}$ . W instalacji mniejszej wykorzystywano w tym celu helowo-neonowy laserowy analizator cząstek typu Malvern 3600Ec, natomiast w instalacji większej używano laserowego analizatora cząstek typu Analysette 22, przy czym oba przyrządy pracowały w oparciu o tę samą zasadę dyfrakcji Fraunhofera.

## 6. OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

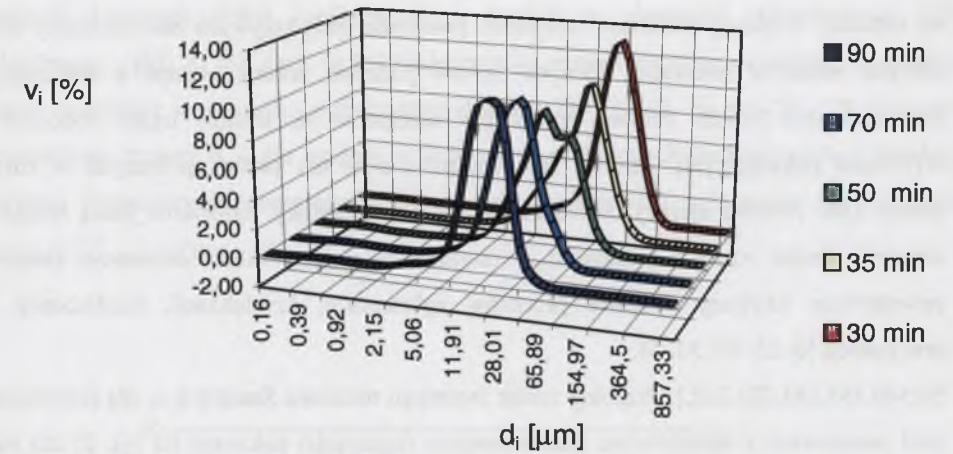
### 6.1. Omówienie wyników badań

Przyjęta metoda pomiarowa i zastosowane media pozwoliły na otrzymanie stabilnych agregatów o złożonej strukturze, cechującej się występowaniem miejsc pustych i łańcuchów (rys. 12, 13, 20 i 21). W pomiarach przeprowadzonych na obu instalacjach wcześniej utworzone agregaty zarówno kredowe, jak i z lateksu ulegały rozbiciu na mniejsze części pod wpływem odpowiednio wysokiej energii ruchu turbulentnego, co dowodzi, że w przeprowadzonych badaniach procesy agregacji i rozpadu były odwracalne. Nie zaobserwowano natomiast rozbijania na części mniejsze cząstek pierwotnych zarówno w przypadku obu lateksów, jak i kredy. Otrzymane wyniki przeanalizowano wstępnie pod kątem zmian krzywych rozkładu ziarnowego agregatów w pobranych próbkach.



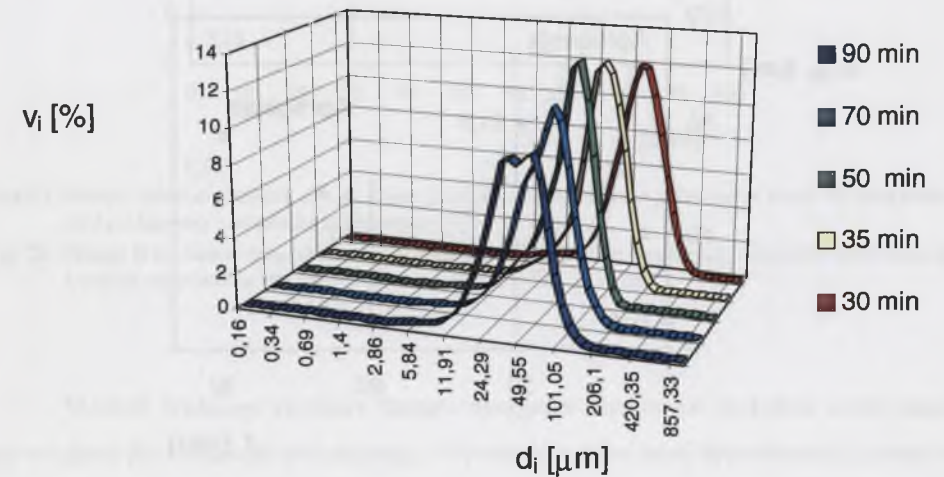
Rys. 24. Zmiany krzywych rozkładu ziarnowego: kreda, etap rozpadu, mieszadło turbinowe  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50 \text{ W/kg}$

Fig. 24. Courses of PSDs for chalk, breakage period, turbine impeller and  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50 \text{ W/kg}$



Rys. 25. Zmiany krzywych rozkładu ziarnowego: kreda, etap rozpadu, mieszadło śmigłowe  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50 \text{ W/kg}$

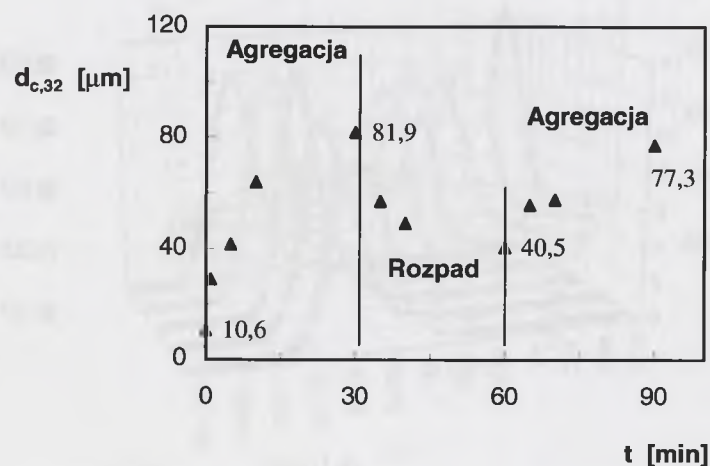
Fig. 25. Courses of PSDs for chalk, breakage period, propeller and  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50 \text{ W/kg}$



Rys. 26. Zmiany krzywych rozkładu ziarnowego: kreda, etap rozpadu, mieszadło wibracyjne  $d_{m,w} = 0,170 \text{ m}$   $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50 \text{ W/kg}$

Fig. 26. Courses of PSDs for chalk, breakage period, turbine impeller  $d_{m,w} = 0,170 \text{ m}$  and  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50 \text{ W/kg}$

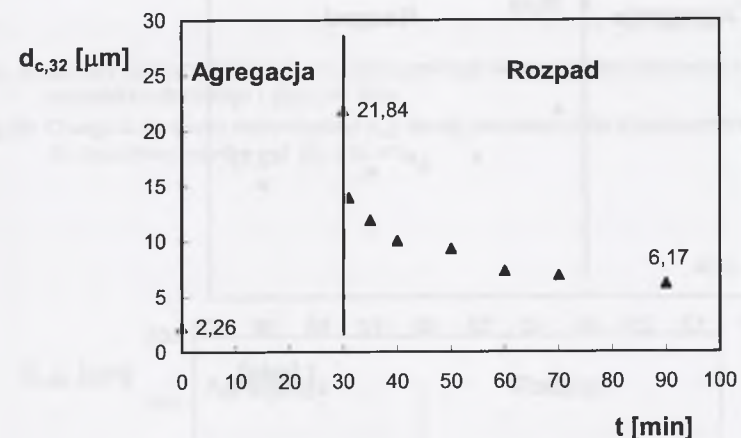
Dla przykładowych serii pomiarowych otrzymanych w doświadczeniach wykonanych na instalacji większej pokazano wzajemne położenie tych krzywych dla zawiesiny kredy, różnych rodzajów mieszadeł, różnych czasów pobrania próbek i etapu z dominującym rozpadem (rys. 24-26). Zmiany rozmiarów agregatów są jeszcze lepiej widoczne na wykresach pokazujących wartości średnich rozmiarów dla próbek pobranych w różnym czasie. Jako rozmiar służący do scharakteryzowania populacji agregatów jedną wielkością wybrano średni rozmiar Sautera  $d_{c,32}$  (surface to volume mean diameter), który jest powszechnie używany w opisie procesów aglomeracji, krystalizacji, koalescencji czy precypitacji [6, 25, 49, 50, 54, 56, 140, 165, 183, 221, 232,]. Przebieg zmian średniego rozmiaru Sautera  $d_{c,32}$  dla przykładowej serii pomiarowej z dodatkowym trzecim etapem (agregacja) pokazano na rys. 27 dla badań prowadzonych na instalacji mniejszej wyposażonej w mieszadło wibracyjne.



Rys. 27. Zmiany rozmiaru Sautera  $d_{c,32}$  w czasie przebiegu doświadczenia z zawiesiną kredy dla przykładowej serii pomiarowej i mieszadła wibracyjnego (instalacja mniejsza);  $\langle \bar{\epsilon} \rangle = 0,086/1,676/0,086$  W/kg w kolejnych etapach: agregacja/rozpad/agregacja

Fig. 27. Change in the Sauter mean diameter  $d_{c,32}$  during the course of the experiment with chalk suspension for a typical experimental run and the vibrating impeller (smaller experimental set-up);  $\langle \bar{\epsilon} \rangle = 0.086/1.676/0.086$  W/kg in subsequent stages: aggregation/breakage/aggregation

Podobny do pokazanego na rys. 27 przebieg zmian rozmiarów agregatów pod wpływem skokowych zmian szybkości dyssypacji energii przedstawiono w badaniach agregacji i rozpadu flokuł kaolinowych w wodzie w obecności polimerowego ZPC (pojedynczy cykl) [128] oraz w doświadczeniach prowadzonych z zawiesiną kryształów galeny w wodzie w obecności poliakryloamidowego ZPC [232]. Na rys. 28 i 29 pokazano przykładowo zmiany  $d_{c,32}$  dla agregatów kredowych w badaniach pochodzących z instalacji większej wyposażonej odpowiednio w mieszadło turbinowe i wibracyjne dla tej samej wartości  $\langle \bar{\epsilon} \rangle = 1,50$  W/kg.

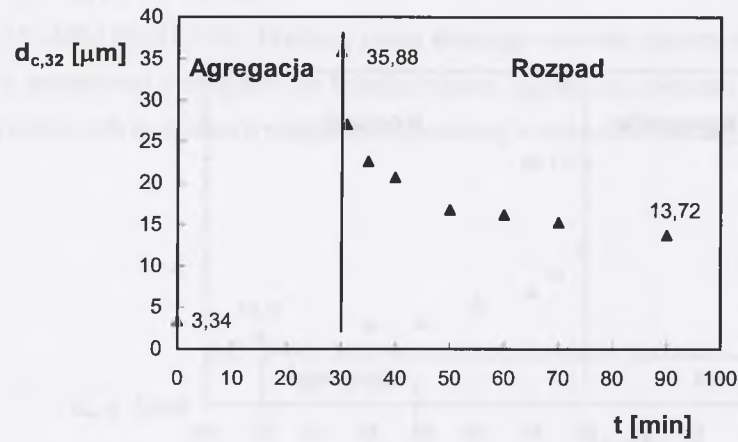


Rys. 28. Zmiany rozmiaru Sautera  $d_{c,32}$  w czasie przebiegu doświadczenia z zawiesiną kredy dla przykładowej serii pomiarowej i mieszadła turbinowego ( $\langle \bar{\epsilon} \rangle = 1,50$  W/kg)

Fig. 28. Change in the Sauter mean diameter  $d_{c,32}$  during the course of the experiment with chalk suspension for a typical experimental run and the turbine impeller ( $\langle \bar{\epsilon} \rangle = 1.50$  W/kg)

Wartość średniego rozmiaru Sautera agregatów kredowych na końcu etapu rozpadu jest większa dla mieszadła wibracyjnego. Wynika to z odmiennej hydrodynamiki przepływu w tych mieszalnikach połączonej z odmiennym rozkładem lokalnych wartości  $\langle \bar{\epsilon} \rangle$ . Korzystając z zależności (53) i (54) dla mieszadła turbinowego o geometrii  $d_{m,o}/D_{zb} \cong 0,42$  i dla  $\langle \bar{\epsilon} \rangle = 1,50$  W/kg obliczono, że w strefie mieszadła szybkość dyssypacji energii  $\langle \bar{\epsilon} \rangle_1$  jest około 9-krotnie większa niż  $\langle \bar{\epsilon} \rangle$ . Wartość ta jest prawdopodobnie mniejsza dla mieszadła wibracyjnego, co powoduje, że rozmiar  $d_{c,k,32}$  dla tego mieszadła jest większy, gdyż biorąc

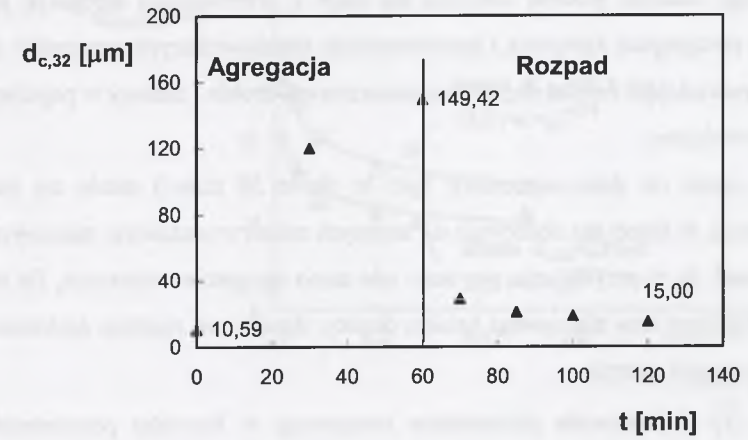
pod uwagę rozpad, o wielkości agregatów decyduje  $\langle \varepsilon \rangle_1$ . Dodatkowo mieszadła obrotowe wywoływały bardziej intensywną turbulencję cieczy w porównaniu z mieszadłami wibracyjnymi, co zmniejszało prawdopodobieństwo agregacji i prowadziło do powstawania cząstek o mniejszych rozmiarach. Potwierdza to tezę, że mieszadła wibracyjne mogą być stosowane w sytuacjach, gdy duże różnice lokalnych wartości  $\langle \varepsilon \rangle$  są niepożądane, np. w przypadku materiałów aktywnych biologicznie.



Rys. 29. Zmiany rozmiaru Sautera  $d_{c,32}$  w czasie przebiegu doświadczenia z zawiesiną kredy dla przykładowej serii pomiarowej i mieszadła wibracyjnego  $d_{m,w} = 0,170$  m ( $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50$  W/kg)

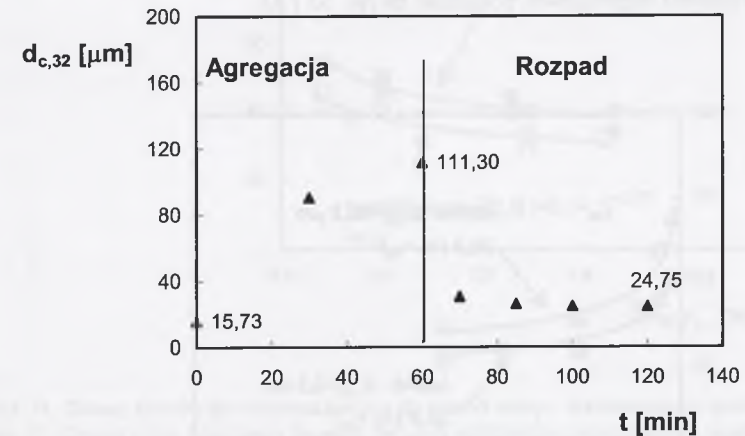
Fig. 29. Change in the Sauter mean diameter  $d_{c,32}$  during the course of the experiment with chalk suspension for a typical experimental run and the vibrating impeller  $d_{m,w} = 0.170$  m ( $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1.50$  W/kg)

Na rys. 30 i 31 pokazano zmiany  $d_{c,32}$  dla agregatów z kulek lateksu 10,5 i 15,2  $\mu\text{m}$  w badaniach wykonanych na instalacji większej wyposażonej w mieszadło turbinowe dla tej samej wartości  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50$  W/kg. Wykresy pokazują, że agregaty utworzone z lateksu osiągają znacznie większe rozmiary niż agregaty kredowe. Niewątpliwie jest to związane z ich wytrzymałością mechaniczną, na którą wpływają oddziaływania ZPC, kształt cząstek pierwotnych oraz ich rozkład ziarnowy.



Rys. 30. Zmiany rozmiaru Sautera  $d_{c,32}$  w czasie przebiegu doświadczenia z zawiesiną kulek lateksu 10,5  $\mu\text{m}$ , dla mieszadła turbinowego i  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50$  W/kg

Fig. 30. Change in the Sauter mean diameter  $d_{c,32}$  during the course of the experiment with Latex spheres 10.5  $\mu\text{m}$  for the turbine impeller and  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1.50$  W/kg



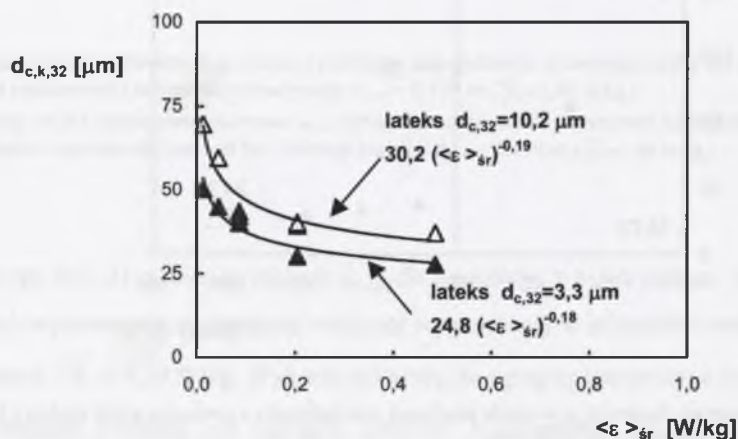
Rys. 31. Zmiany rozmiaru Sautera  $d_{c,32}$  w czasie przebiegu doświadczenia z zawiesiną kulek lateksu 15,2  $\mu\text{m}$ , dla mieszadła turbinowego i  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50$  W/kg

Fig. 31. Change in the Sauter mean diameter  $d_{c,32}$  during the course of the experiment with Latex spheres 15.2  $\mu\text{m}$  for the turbine impeller and  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1.50$  W/kg

W doświadczeniach przedstawionych w pracy zaobserwowano stosunkowo szybki przebieg początkowego stadium procesu zarówno dla etapu z przeważającą agregacją, jak i rozpadem. Wraz z postępującą agregacją i powstawaniem coraz większych agregatów do głosu dochodzą siły powodujące rozpad dopiero co utworzonych drobin i zmiany w populacji agregatów stają się wolniejsze.

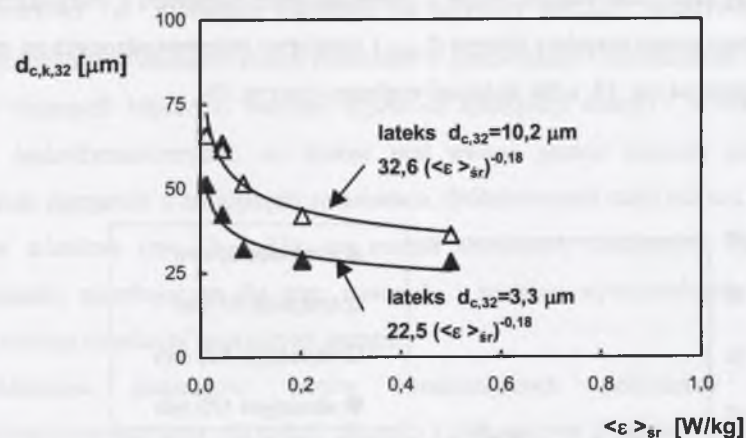
Po pewnym czasie (w doświadczeniach było to około 30 minut) ustala się stan dynamicznej równowagi, w której nie obserwuje się istotnych zmian w rozkładzie ziarnowym populacji. Można uznać, że w przybliżeniu powstaje tyle samo agregatów większych, ile ich ginie przez rozpad. Opisany stan równowagi istnieje dopóty, dopóki nie zostanie zachwiany zmianą szybkości dyssypacji energii.

Zwiększenie  $\langle \epsilon \rangle$  powodowało przesunięcie równowagi w kierunku powstawania mniejszych agregatów (etap II), a jej zmniejszenie - większych. Zachowanie takie było możliwe w przeprowadzonych doświadczeniach, gdyż dzięki zastosowanym mediom procesy agregacji i rozpadu były odwracalne. Określono związek między końcowym średnim rozmiarem Sautera agregatów a średnią globalną szybkością dyssypacji energii  $\langle \epsilon \rangle$  w cieczy. Dla doświadczeń przeprowadzonych na instalacji mniejszej z cząstkami lateksu, obu typów mieszadeł (turbinowe i wibracyjne) i etapu z przeważającą agregacją położenie punktów pomiarowych oraz krzywych regresyjnych pokazano na rys. 32 i 33.



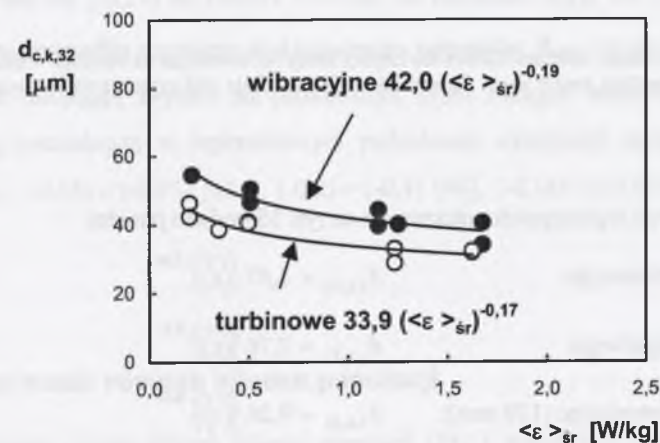
Rys. 32. Zmiany końcowego rozmiaru Sautera dla cząstek lateksu i doświadczeń z mieszadłem wibracyjnym (instalacja mniejsza)

Fig. 32. Change in the final Sauter mean diameter for Latex particles and experiments with vibratory impeller (smaller experimental set-up)



Rys. 33. Zmiany końcowego rozmiaru Sautera dla cząstek lateksu i doświadczeń z mieszadłem turbinowym (instalacja mniejsza)

Fig. 33. Change in the final Sauter mean diameter for Latex particles and experiments with turbine impeller (smaller experimental set-up)

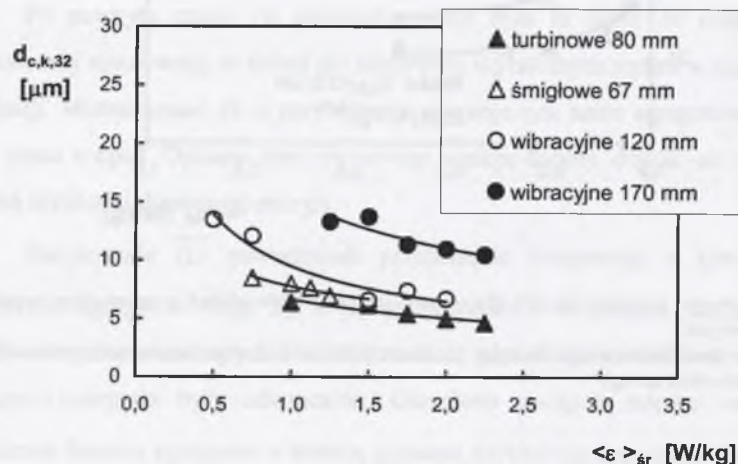


Rys. 34. Zmiany końcowego rozmiaru Sautera dla cząstek kredy i doświadczeń na instalacji mniejszej

Fig. 34. Change in the final Sauter diameter for chalk particles and experiments in smaller experimental set-up



Dla kredy jako ciała stałego, etapu z przeważającym rozpadem i wszystkich typów mieszadeł wykresy zmian rozmiaru Sautera  $d_{c,k,32}$  i pomiarów przeprowadzonych na instalacji mniejszej pokazano na rys. 34, a dla instalacji większej - na rys. 35.



Rys. 35. Zmiany końcowego rozmiaru Sautera dla cząstek kredy i doświadczeń na instalacji większej  
Fig. 35. Change in the final Sauter mean diameter for chalk particles and experiments in greater experimental set-up

Równania krzywych regresyjnych pokazanych na rys. 35 podano poniżej:

$$\text{dla mieszadła turbinowego: } d_{c,k,32} = 6,67 \left( \langle \epsilon \rangle \right)^{-0,40} \quad (94)$$

$$\text{dla mieszadła śmigłowego: } d_{c,k,32} = 7,76 \left( \langle \epsilon \rangle \right)^{-0,37} \quad (95)$$

$$\text{dla mieszadła wibracyjnego (120 mm): } d_{c,k,32} = 9,26 \left( \langle \epsilon \rangle \right)^{-0,62} \quad (96)$$

$$\text{dla mieszadła wibracyjnego (170 mm): } d_{c,k,32} = 15,4 \left( \langle \epsilon \rangle \right)^{-0,48} \quad (97)$$

Na rys. 34 i 35 można zauważyć zróżnicowanie wartości  $d_{c,k,32}$  dla agregatów kredowych spowodowane sposobem mieszania. W przypadku pomiarów prowadzonych na instalacjach wyposażonych w mieszadła wibracyjne otrzymywano agregaty o większych średnich rozmiarach w porównaniu z mieszadłami obrotowymi. Wzajemne położenie krzywych na rys. 34 i 35 można tłumaczyć stopniem nierównomierności pól  $\langle \epsilon \rangle$  (a więc konstrukcją zastosowanych mieszadeł) w powiązaniu z wytrzymałością agregatów. Dla tych

samych wartości  $\langle \epsilon \rangle$  mieszadła obrotowe wywoływały bardziej intensywną turbulencję cieczy, szczególnie w obszarze końca mieszadła w porównaniu z mieszadłami wibracyjnymi (istnienie wyższych lokalnych wartości szybkości dyssypacji energii i wyższych wartości naprężeń hydrodynamicznych), co biorąc pod uwagę proces rozpadu prowadziło do powstawania agregatów o mniejszych rozmiarach. Zróżnicowanie takie nie jest widoczne dla agregatów z lateksu (rys. 32 i 33), co można tłumaczyć silniejszym wpływem ZPC w mechanizmie mostkującym dla tego materiału i większą wytrzymałością mechaniczną połączeń między cząstkami tworzącymi agregat.

Obliczenia rozmiarów wirów rozdzielających podzakresy lepkościowy i bezwładnościowy oparte na mikroskali długości Kołmogorowa dla turbulencji potwierdzają, że procesy zachodziły w lepkościowym podzakresie dyssypacji energii kinetycznej turbulencji. Wartość wyrażenia  $(5,2 \lambda_K)$  zmieniała się w zakresie  $134 \div 487 \mu\text{m}$  dla  $\langle \epsilon \rangle = 2,25 \div 0,013 \text{ W/kg}$ , a rozmiary większości agregatów były mniejsze od tego zakresu.

Zakres zmienności wykładników przy  $\langle \epsilon \rangle$  (równania na rys. 32-34 i równania (94) ÷ (97)) wynosi od (-0,17) do (-0,62). Uznając, że zależność  $d_{c,k,32}$  od  $\langle \epsilon \rangle$  ma podobny charakter jak w przypadku rozmiaru maksymalnego agregatów  $d_{\text{max}}$ , można stwierdzić, że wartości te nie odbiegają zbytnio od podawanych przez różnych autorów dla agregacji ortokinetycznej zachodzącej w lepkościowym podzakresie dyssypacji energii kinetycznej turbulencji, np.: (-0,15) ÷ (-0,75) [164], (-0,2) ÷ (-0,4) [94], (-0,14) ÷ (-0,50) i (-0,48) [27], (pkt 2.1).

## 6.2. Rozwiązywanie równań bilansu populacji

Rozwiązanie układu równań bilansu populacji (85) z warunkiem początkowym (86) (pkt 4) wykonano za pomocą metody Rungego-Kutty czwartego rzędu. Metoda ta charakteryzuje się dużą stabilnością i zbieżnością, pozwalającą stosować odpowiednio większe wartości kroku czasowego [32,129]. Do analizy przebiegu procesu, danego układem równań bilansu populacji, wykorzystano specjalnie opracowaną procedurę w języku Turbo Pascal.

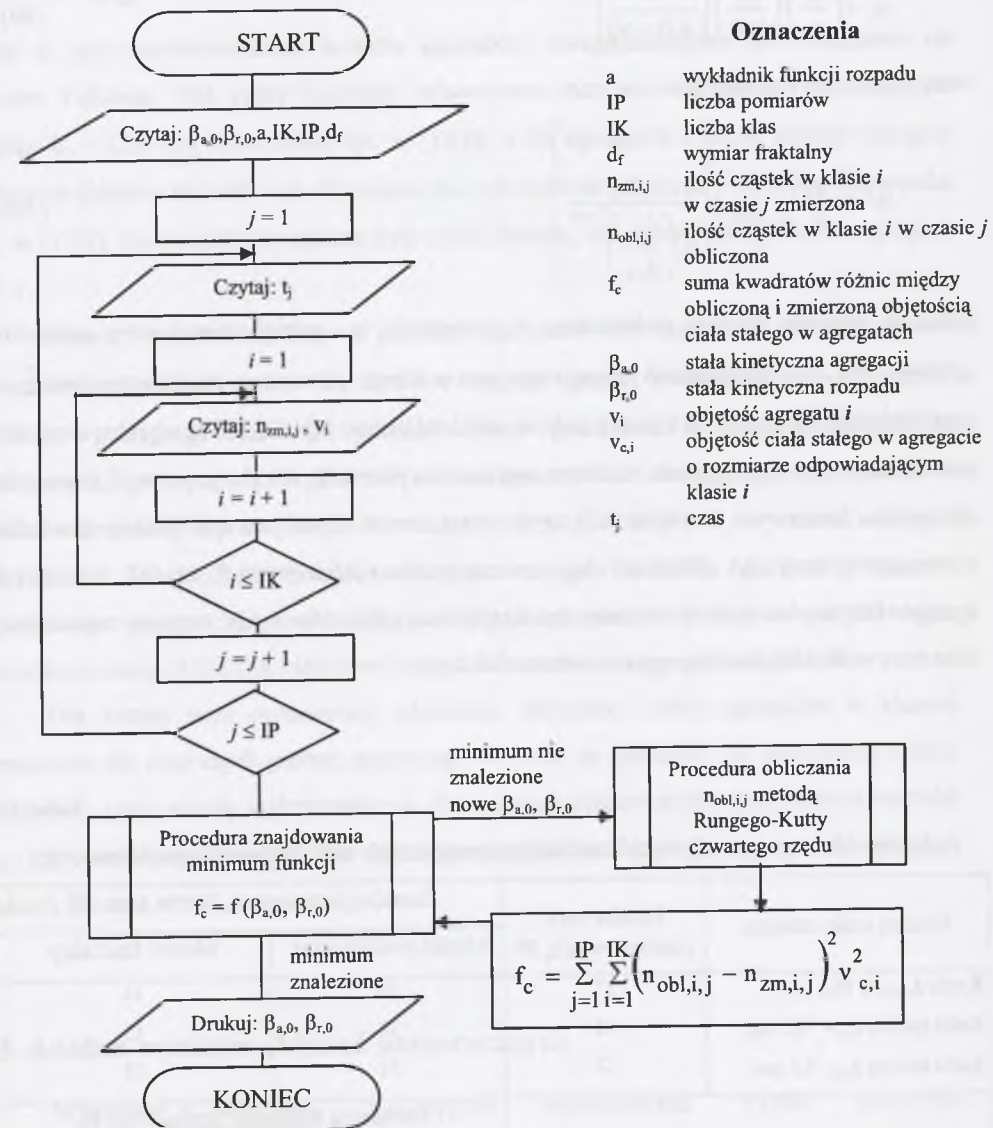
Wielkości od  $n_1$  do  $n_{i \text{ max}}$  i odpowiadające im wartości czasu były zapisywane w formie pliku. Dane zawarte w tym pliku były wykorzystywane do poszukiwania wartości parametrów kinetycznych agregacji -  $\beta_{a,0}$  i rozpadu -  $\beta_{r,0}$ . Procedura miała za zadanie tak dobrać wartości

$\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ , by zminimalizować odpowiednią funkcję celu  $f_c$  opartą na porównaniu wyników modelowania oraz uzyskanych z doświadczeń. Funkcję celu przyjęto w postaci sumy kwadratów odchyłek objętości ciała stałego cząstek w klasach ziarnowych dla poszczególnych czasów pomiędzy danymi doświadczalnymi a wynikami obliczeń modelowych:

$$f_c = \sum_{j=1}^{I_k} \sum_{i=1}^{I_{\max}} [(n_{obl,i,j} - n_{zm,i,j}) v_{c,i}]^2 \quad (98)$$

Ze zbioru danych obliczonych za pomocą programu wyszukiwane były liczby cząstek w poszczególnych klasach ziarnowych, uzyskane dla czasów takich jak te, w których pobierano próbki podczas eksperymentów. W razie braku w zbiorze modelowym czasu zgodnego z eksperymentem dokonywana była odpowiednia interpolacja liniowa. Do poszukiwania wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ , przy których funkcja celu osiągała minimum, program wykorzystywał bezgradientową metodę Hooke'a-Jeevese'a w formie procedury zaczerpniętej z pracy [32]. Metoda ta jest wolniej zbieżna niż metody gradientowe, jednak charakteryzuje się dużą odpornością na niewłaściwie wybrane startowe wartości parametrów. Uproszczony schemat blokowy programu wykorzystanego w pracy przedstawiono na rys. 36. Blok procedury obejmuje zarówno samą metodę rozwiązywania układu równań różniczkowych, poszukiwanie w zbiorze wyników ilości cząstek dla czasów, w których pobierano próbki z mieszalnika doświadczalnego oraz minimalizację funkcji celu  $f_c$  przy dobranej wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ .

Liczba klas wynikała z przyjętego podziału zakresu od najmniejszej do największej mierzalnej drobinny oraz zakresu pomiarowego przyrządu zastosowanego do analizy składu ziarnowego. Średnie rozmiary klas ziarnowych wyznaczono w oparciu o zależności (83) i (84). W tabeli 6 podano liczby klas ziarnowych dla wszystkich przebadanych materiałów. W tabeli tej podano też liczbę serii pomiarowych. Ponieważ wyniki uzyskane w analizatorach laserowych stosowanych w pomiarach były odniesione do 32 klas ziarnowych w analizatorze typu Malvern 3600Ec i 62 klas w analizatorze typu Analysette 22, więc dokonano niezbędnego przeliczenia udziałów objętościowych zgodnie z założonymi podziałami. Liczbę agregatów w poszczególnych klasach wyznaczano z zależności



Rys. 36. Uproszczony schemat blokowy programu obliczającego wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$   
Fig. 36. Simplified block diagram of the computer program used for  $\beta_{a,0}$  and  $\beta_{r,0}$  calculations

dla modelu niefraktalnego:

$$n_i = \left( \frac{\varphi_s}{\rho_s} \right) \left( \frac{u_i}{100} \right) \left[ \frac{1}{v_i(1-\vartheta)} \right] \quad (99)$$

oraz dla modelu fraktalnego:

$$n_i = \left( \frac{\varphi_s}{\rho_s} \right) \left( \frac{u_i}{100} \right) \left[ \frac{1}{v_i \left( \frac{d_{c,p}}{d_{c,i}} \right)^{3-d_f}} \right] \quad (100)$$

gdzie:  $\varphi_s$  oznacza stężenie ciała stałego w zawiesinie,  $u_i$  - udział objętościowy agregatów w klasie  $i$ ,  $v_i$  - średnia objętość jednego agregatu w klasie  $i$ ,  $\vartheta$  - porowatość agregatów,  $\bar{d}_{c,i}$  - średni rozmiar agregatów w klasie  $i$ , a  $d_f$  - wymiar fraktalny. Porowatość agregatów w modelu niefraktalnym przyjęto zgodnie z założeniami modelu jako stałą w całej populacji i równą: dla obu pyłów kredowych  $\vartheta = 0,38$  [43], a dla lateksów  $\vartheta = 0,44$  (wartość średnia dla kulek o jednakowej średnicy). Wielkość  $d_{c,p}$  oznacza rozmiar najmniejszych cząstek tworzących agregat. Dla lateksu jest to średnica kulek pierwotnych, a dla kredy przyjęto najmniejszy mierzony w analizatorze laserowym rozmiar frakcyjny.

Tabela 6

Liczby klas ziarnowych w obliczeniach numerycznych oraz liczba serii pomiarowych

Rodzaj ciała stałego	Liczba serii pomiarowych, IP	Instalacja mniejsza, liczba klas, IK	
		Model niefraktalny	Model fraktalny
Kreda $d_{c,p,32} \cong 10,6 \mu\text{m}$	17	20	14
Kulki lateksu $d_{c,p} = 10,2 \mu\text{m}$	12	18	12
Kulki lateksu $d_{c,p} = 3,3 \mu\text{m}$	12	21	12
Instalacja większa, liczba klas, IK			
Kreda $d_{c,p,32} \cong 2,5 \mu\text{m}$	20	39	27
Kulki lateksu $d_{c,p} = 10,5 \mu\text{m}$	1	24	16
Kulki lateksu $d_{c,p} = 15,2 \mu\text{m}$	1	24	16

Występującą w równaniach (99) i (100) objętość pojedynczego agregatu w klasie  $i$  obliczono z zależności:

$$v_i = \frac{\pi \bar{d}_i^3}{6 k_v} \quad (101)$$

gdzie  $k_v$  jest współczynnikiem kształtu agregatów, uwzględniającym ich odstępstwo od kształtu kulistego. Dla kredy (agregaty spłaszczone soczewkowo) przyjęto jak dla pyłu lotnego  $k_v = 2,28$  (wg Robertsona, cyt. w [130]), a dla agregatów z kulek lateksu (agregaty bryłowate zbliżone do kuli) - jak dla zaokrąglonych ziarenek piasku  $k_v = 1,20$  (wg Heywooda, cyt. w [130]). Oczywiście wyjątkiem były kulki lateksu, dla których na początku agregacji  $k_v = 1$ .

Masowy wymiar fraktalny  $d_f$  populacji agregatów dla użytych w doświadczeniach materiałów przyjęto na podstawie wyników wcześniejszych badań [17]. Dla obu pyłów kredowych przyjęto  $d_f = 2,02$ , dla trzech lateksów większych  $d_f = 1,91$ , a dla kulek lateksu o średnicy  $3,3 \mu\text{m}$  -  $d_f = 1,85$ . Wartości masowego wymiaru fraktalnego są zbliżone do wyników otrzymanych przez innych autorów, przy czym najczęściej są to wartości z zakresu  $d_f = 1,7 \div 2,3$  [41,73,98,109,239,240]. Przyjęte w pracy wartości  $d_f$  przemawiają za mechanizmem procesu będącym limitowaną dyfuzją agregacją skupisk, która połączona jest z restrukturyzacją - DL CCA (*diffusion-limited cluster-cluster aggregation*) [78,198].

Dla każdej serii pomiarowej oddzielnie obliczono liczby agregatów w klasach ziarnowych dla pobranych próbek zawiesiny. Wartości te posłużyły do utworzenia plików tekstowych, które zostały wykorzystane w obliczeniach numerycznych optymalnych wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  oraz odpowiadających tym wartościom rozkładów ziarnowych agregatów w różnych stadiach procesu.

### 6.3. Analiza wyników obliczeń numerycznych

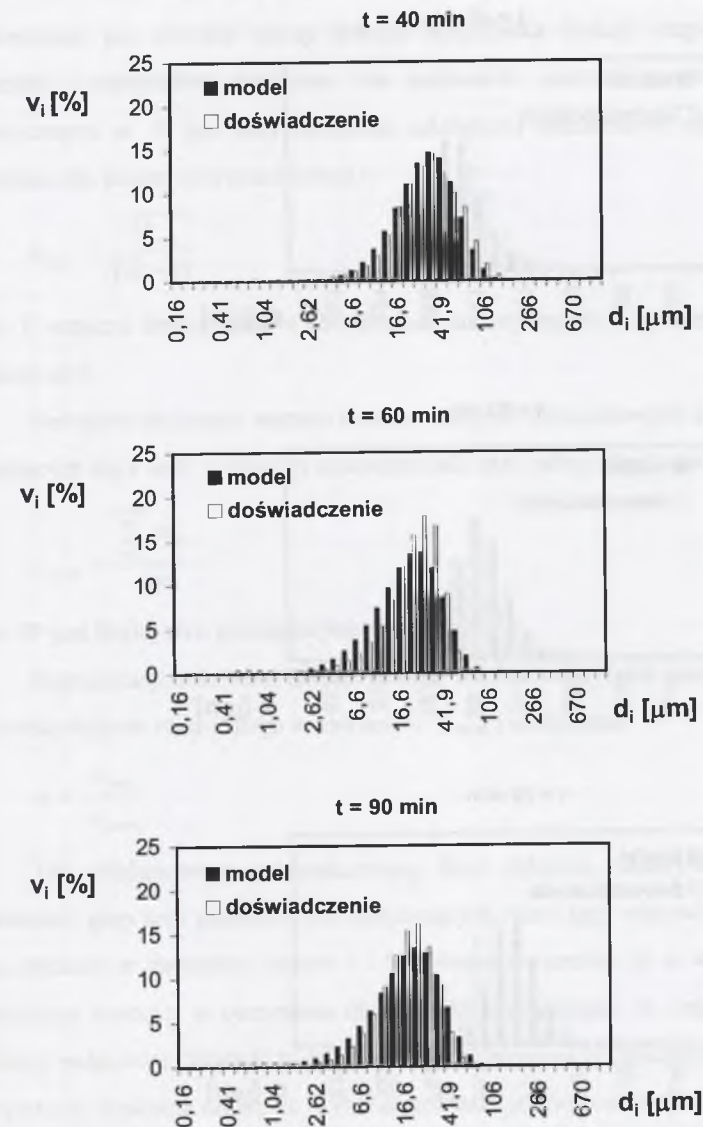
Wykonano obliczenia numeryczne wykorzystując wyniki pomiarów przeprowadzonych na obu instalacjach i obejmujących wszystkie typy mieszadeł, dla trzech wartości wykładnika funkcji szybkości rozpadu „a” (1/3, 1/4, 1/5) i przy założeniu stałej porowatości agregatów ( $d_f = 3$ ). Wszystkie obliczenia powtórzono przy założeniu, że agregaty mają charakter fraktali masowych ( $d_f < 3$ ). W obliczeniach numerycznych dobrano krok obliczeń  $\Delta h$  równy 50 s na podstawie porównania końcowych wartości funkcji celu,  $f_c$  i wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ , otrzymanych przy zastosowaniu kroków (1/2 $\Delta h$ ) i (2 $\Delta h$ ). Dla kroków  $\Delta h = 25, 50$  i 100 s otrzymano zgodność wartości  $f_c$ ,  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  do trzech miejsc znaczących.

Metoda wymagała również przyjęcia odpowiednich startowych wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ . Metodą prób wybrano takie wartości (jednakowe dla wszystkich serii przy tych samych parametrach  $d_f$  i  $a$ ), aby otrzymywać wyniki zgodne do trzech miejsc znaczących dla najkrótszego czasu prowadzenia obliczeń.

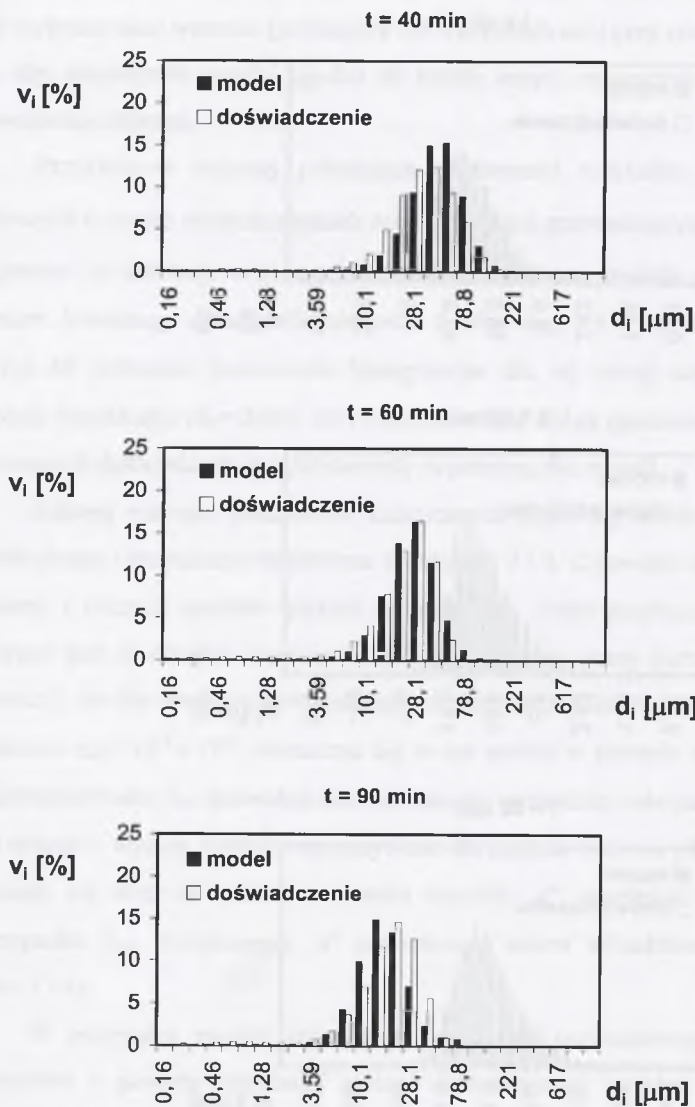
Przykładowe wykresy pokazujące porównanie rozkładów ziarnowych agregatów kredowych w trzech różnych stadiach etapu procesu z przeważającym rozpadem ( $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50$ ), otrzymane na instalacji większej i obliczone za pomocą modelu niefraktalnego (tzn. dla wymiaru fraktalnego  $d_f = 3$ ), dla mieszadła turbinowego i  $a = 1/5$  przedstawiono na rys. 37. Na rys. 38 pokazano porównanie histogramów dla tej samej serii pomiarowej,  $a = 1/5$  i modelu fraktalnego ( $d_f = 2,02$ ). Na rysunkach widać dobrą zgodność rozkładów ziarnowych otrzymanych doświadczalnie i obliczonych za pomocą obu modeli.

Zakresy wartości parametrów kinetycznych  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  obliczone za pomocą modeli niefraktalnego i fraktalnego zestawiono w tabelach 7 i 8. Z powodu odmiennej geometrii obu instalacji i różnych mediów użytych w badaniach, pełne porównanie wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  możliwie jest w obrębie wyników uzyskanych na tej samej instalacji. Niemniej można stwierdzić, że dla modelu niefraktalnego współczynnik efektywności zderzeń zmieniał się w zakresie  $\alpha_{ef} = 10^{-3} \div 10^{-1}$ , mieszcząc się w ten sposób w zakresie akceptowanych wartości  $\alpha_{ef}$ . Zróznicowanie  $\alpha_{ef}$  spowodowane było przede wszystkim rodzajem użytego w badaniach ciała stałego – wyższe wartości otrzymywano dla lateksu. Podczas gdy wartości  $\beta_{a,0}$  niewiele zmieniały się wraz ze zmianą parametru rozpadu „a”, odmienna sytuacja miała miejsce w przypadku  $\beta_{r,0}$ . Zwiększenie „a” powodowało nawet kilkudziesięciokrotny wzrost  $\beta_{r,0}$  (tabele 7 i 8).

W przypadku modelu fraktalnego trudno jest ustosunkować się do wartości obu parametrów z powodu odmiennej postaci matematycznej wyrażeń opisujących szybkości agregacji i rozpadu oraz braku tego typu analiz w dostępnej literaturze przedmiotu. Można tylko stwierdzić, że  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  przyjmują z reguły wyższe wartości w modelu fraktalnym, a wpływ parametru rozpadu „a” jest wyraźniejszy. Podobne wyniki w badaniach symulacyjnych procesu agregacji otrzymali Du Gon Lee i wsp. [63]. Według tych autorów różnica wartości  $\beta_{a,0}$  obliczona dla agregatów fraktalnych i niefraktalnych jest tym większa, im większy jest stosunek rozmiarów agregujących obiektów, przy czym zależy ona od takich parametrów układu jak temperatura,  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$ , gęstość cząstek i agregatów oraz objętość cząstek pierwotnych.



Rys. 37. Porównanie krzywych ziarnowych agregatów kredowych wyznaczonych z doświadczeń i obliczonych za pomocą modelu niefraktalnego dla etapu rozpadu  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1,50$  W/kg i mieszadła turbinowego  
 Fig. 37. Comparison between aggregate PSDs determined experimentally calculated using the non-fractal model for breakage at  $\overline{\langle \varepsilon \rangle} = 1.50$  W/kg and the turbine impeller



Rys. 38. Porównanie krzywych ziarnowych agregatów kredowych wyznaczonych z doświadczeń i obliczonych za pomocą modelu fraktalnego dla etapu rozpadu  $\langle \varepsilon \rangle = 1.50$  W/kg i mieszadła turbinowego

Fig. 38. Comparison between aggregate PSDs determined experimentally calculated using the fractal model for breakage at  $\langle \varepsilon \rangle = 1.50$  W/kg and the turbine impeller

Porównania wyników obliczeń uzyskanych za pomocą modelu niefraktalnego i fraktalnego, jak również oceny doboru wykładnika funkcji rozpadu „a” dla różnych mieszadeł i materiałów dokonano na podstawie znormalizowanego błędu obliczeń numerycznych  $\sigma$ . W tym celu obliczono odchylenia standardowe obliczeń numerycznych oddzielnie dla każdej serii pomiarowej  $i$ :

$$\sigma_{st,i} = \sqrt{\frac{(f_c)_i}{(k-1)}} \quad (102)$$

gdzie:  $f_c$  oznacza funkcję celu w obliczeniach numerycznych, a  $k$  – liczbę próbek pobranych w jednej serii.

Następnie obliczono wartość średnią odchylen standardowych  $\sigma_{st,i}$  dla grup pomiarów składających się z serii, w których stosowano taki sam rodzaj mieszadła i ciała stałego:

$$\sigma_{st,śr} = \frac{\sum_{i=1}^{i=IP} \sigma_{st,i}}{IP} \quad (103)$$

gdzie: IP jest liczbą serii pomiarowych w grupie.

Normalizacji dokonano dzieląc średnią wartość odchylenia standardowego  $\sigma_{st,śr}$  przez całkowitą objętość ciała stałego w zawiesinie  $v_{c,sum}$  i otrzymano:

$$\sigma = \frac{\sigma_{st,śr}}{v_{c,sum}} \quad (104)$$

Tak zdefiniowany znormalizowany błąd obliczeń numerycznych  $\sigma$  pozwolił na porównanie grup serii pomiarowych obejmujących różne typy mieszadeł, rodzaj ciała stałego i jego stężenie w zawiesinie (tabela 7 i 8). Można stwierdzić, że w większości przypadków najmniejsze wartości  $\sigma$  otrzymano dla  $a = 0,33$  bez względu na rodzaj ciała stałego i typ instalacji badawczej. Wartość ta jest zwykle przyjmowana w obliczeniach [37,203,214], a jej interpretacja fizykalna mówi, że szybkość rozpadu jest wprost proporcjonalna do rozmiarów agregatów. Wartości błędu  $\sigma$  niewiele się od siebie różnią dla obu modeli i dla pyłu kredowego jako ciała stałego, natomiast dla badań wykonanych z kulkami lateksu na instalacji mniejszej występują istotne różnice – znacznie gorsze dopasowanie daje model fraktalny. Można to wytłumaczyć przebiegiem procesu dla lateksu, w którym w przeciwieństwie do pozostałych serii badawczych dominowała agregacja. Monodispersyjna zawiesina kulek lateksu agregowała początkowo bardzo szybko, a następnie pojawiał się rozpad. Zmiany rozkładu ziarnowego agregatów ulegały spowolnieniu. Sytuacja taka nie miała miejsca dla procesu z przeważającym rozpadem.

Tabela 7

Zakresy wartości parametrów kinetycznych  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  otrzymane na podstawie wyników badań przeprowadzonych na instalacji mniejszej oraz wartości błędu obliczonego wg równania (104)

Ciało stałe	Mieszadło	$\langle \epsilon \rangle$ [m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> ]	Model procesu	a [-]	$\beta_{a,0}$ [s <sup>-1</sup> ] lub [s <sup>-1</sup> m <sup>-3(3/df-1)</sup> ]	$\beta_{r,0}$ [s <sup>-1</sup> m <sup>-3a</sup> ] lub [s <sup>-1</sup> m <sup>-9a/df</sup> ]	$\sigma$ [-]
1	2	4	3	5	6	7	8
kreda $d_{c,p,32} = 10,6 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,050 \text{ m}$	0,203±1,624	niefraktalny	0,20	1,85±4,61	2,18±4,97	0,121
				0,25	3,53±6,58	15,5±31,4	0,118
				0,33	1,56±5,00	120±298	0,089
			fraktalny	0,20	(1,54±47,1)·10 <sup>3</sup>	7,6±19,3	0,160
				0,25	(18,5±60,1)·10 <sup>3</sup>	123±193	0,170
				0,33	(21,0±126)·10 <sup>3</sup>	(2,04±8,35)·10 <sup>3</sup>	0,150
	mieszadło wiracyjne $d_{m,w} = 0,089 \text{ m}$	0,203±1,624	niefraktalny	0,20	1,97±4,75	2,19±5,65	0,148
				0,25	1,91±5,17	15,1±26,4	0,117
				0,33	1,89±5,03	152±270	0,118
			fraktalny	0,20	(2,50±24,5)·10 <sup>3</sup>	4,82±13,9	0,129
				0,25	(5,90±27,6)·10 <sup>3</sup>	43,0±121	0,108
				0,33	(14,0±75,0)·10 <sup>3</sup>	(1,50±5,12)·10 <sup>3</sup>	0,113
lateks $d_{c,p} = 10,2 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,050 \text{ m}$	0,013±0,499	niefraktalny	0,20	37,0±88,9	49,8±120	0,329
				0,25	34,2±88,4	201±523	0,317
				0,33	31,1±83,7	(1,94±5,24)·10 <sup>3</sup>	0,306
			fraktalny	0,20	(1,51±2,97)·10 <sup>7</sup>	(0,90±2,16)·10 <sup>3</sup>	0,716
				0,25	(0,58±0,97)·10 <sup>7</sup>	(3,07±5,31)·10 <sup>3</sup>	0,837
				0,33	(1,53±2,42)·10 <sup>7</sup>	(1,94±5,24)·10 <sup>3</sup>	0,708
	mieszadło wiracyjne $d_{m,w} = 0,089 \text{ m}$	0,013±0,499	niefraktalny	0,20	28,2±66,0	38,4±88,2	0,327
				0,25	26,6±60,4	159±352	0,318
				0,33	24,6±54,4	(1,57±3,35)·10 <sup>3</sup>	0,308
			fraktalny	0,20	(2,45±6,73)·10 <sup>7</sup>	(1,76±5,51)·10 <sup>3</sup>	0,704
				0,25	(0,69±0,96)·10 <sup>7</sup>	(3,64±5,24)·10 <sup>3</sup>	0,808
				0,33	(1,71±3,52)·10 <sup>7</sup>	(58,7±200)·10 <sup>3</sup>	0,735
lateks $d_{c,p} = 3,3 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,050 \text{ m}$	0,013±0,486	niefraktalny	0,20	31,6±56,5	56,7±125	0,089
				0,25	28,5±48,5	197±466	0,093
				0,33	25,8±40,6	(1,53±4,00)·10 <sup>3</sup>	0,106
			fraktalny	0,20	(1,30±3,30)·10 <sup>7</sup>	(0,84±2,69)·10 <sup>3</sup>	0,877
				0,25	(1,35±2,4)·10 <sup>7</sup>	(6,90±14,6)·10 <sup>3</sup>	0,916
				0,33	(1,19±2,82)·10 <sup>7</sup>	(1,44±4,36)·10 <sup>3</sup>	0,872
	mieszadło wiracyjne $d_{m,w} = 0,089 \text{ m}$	0,013±0,486	niefraktalny	0,20	26,7±59,5	58,9±148	0,121
				0,25	24,1±50,6	205±526	0,078
				0,33	21,7±41,3	(1,53±4,19)·10 <sup>3</sup>	0,112
			fraktalny	0,20	(1,20±3,18)·10 <sup>7</sup>	(0,75±2,41)·10 <sup>3</sup>	0,889
				0,25	(1,67±2,93)·10 <sup>7</sup>	(9,00±17,7)·10 <sup>3</sup>	0,906
				0,33	(1,08±1,79)·10 <sup>7</sup>	(142±260)·10 <sup>3</sup>	0,822

Tabela 8

Zakresy wartości parametrów kinetycznych  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  otrzymane na podstawie wyników badań przeprowadzonych na instalacji większej oraz wartości błędu obliczonego wg równania (104)

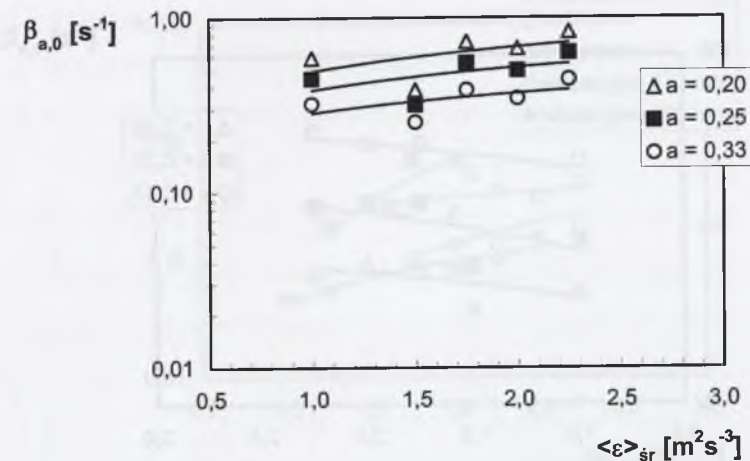
Ciało stałe	Mieszadło	$\langle \epsilon \rangle$ [m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> ]	Model procesu	a [-]	$\beta_{a,0}$ [s <sup>-1</sup> ] lub [s <sup>-1</sup> dm <sup>-3(3/df-1)</sup> ]	$\beta_{r,0}$ [s <sup>-1</sup> m <sup>-3a</sup> ] lub [s <sup>-1</sup> dm <sup>-9a/df</sup> ]	$\sigma$ [-]		
1	2	4	3	5	6	7	8		
kreda $d_{c,p,32} = 2,5 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,080 \text{ m}$	1,00±2,25	niefraktalny	0,20	0,386±0,832	1,74±4,11	0,119		
				0,25	0,318±0,628	5,27±11,9	0,101		
				0,33	0,253±0,442	33,5±71,5	0,099		
				fraktalny	0,20	4,41±6,37	2,43±4,90	0,177	
					0,25	6,14±14,1	16,0±39,2	0,152	
					0,33	21,0±36,2	437±1250	0,149	
			mieszadło śmigłowe $d_{m,0} = 0,067 \text{ m}$	0,75±1,50	niefraktalny	0,20	0,267±1,250	1,15±5,47	0,187
						0,25	0,227±0,963	3,52±14,1	0,172
						0,33	0,181±0,695	21,8±98,2	0,159
					fraktalny	0,20	2,72±3,450	1,58±2,25	0,133
						0,25	4,31±6,15	10,6±19,0	0,174
						0,33	11,5±24,6	21,8±98,2	0,113
	mieszadło wiracyjne $d_{m,w} = 0,170 \text{ m}$	1,25±2,25	niefraktalny	0,20	0,083±0,484	0,464±1,54	0,150		
				0,25	0,106±0,295	1,80±4,29	0,132		
				0,33	0,103±3,41	4,25±25,9	0,120		
				fraktalny	0,20	2,35±3,41	1,53±2,48	0,120	
					0,25	3,75±5,945	9,44±16,1	0,112	
					0,33	9,11±15,8	190±343	0,198	
			mieszadło wiracyjne $d_{m,w} = 0,120 \text{ m}$	0,50±2,00	niefraktalny	0,20	0,0055±0,207	0,106±0,913	0,105
						0,25	0,0178±0,196	0,435±3,04	0,100
						0,33	0,0455±0,152	4,22±18,3	0,110
					fraktalny	0,20	0,76±3,89	0,73±2,70	0,115
						0,25	1,28±5,496	3,11±15,8	0,110
						0,33	3,37±17,1	90,6±343	0,109
lateks $d_{c,p} = 10,5 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,080 \text{ m}$	1,50	niefraktalny	0,20	0,65	1,32	0,905		
				0,25	0,42	3,21	0,899		
				0,33	0,25	15,7	0,892		
			fraktalny	0,20	1,85	2,84	0,629		
				0,25	1,47	7,58	0,705		
				0,33	1,25	43,9	0,835		
lateks $d_{c,p} = 15,2 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,080 \text{ m}$	1,50	niefraktalny	0,20	161	4,05	0,160		
				0,25	263	24,4	0,159		
				0,33	432	380	0,177		
			fraktalny	0,20	372	3,28	0,159		
				0,25	600	19,5	0,181		
				0,33	1060	378	0,223		

Powyzsze zachowanie potwierdzaja wyzsze wartosci  $\sigma$  wyznaczone dla kulek lateksu, szczegolnie w modelu fraktalnym (tab. 8). Prowadzi to do stwierdzenia, ze model nie sprawdza sie zbyt dobrze w opisie procesow, w ktorych dochodzi do gwałtownych zmian rozkładow ziarnowych. W sytuacjach gdy zmiany takie przebiegaja łagodniej, przedstawiony model opisuje ewolucje agregatow w sposob zadowalajacy.

Model fraktalny operujacy jedna stalą wartoscią  $d_f$  w całym zakresie rozmiarow jest tylko pewnym przyblizeniem, a populacja agregatow ma prawdopodobnie charakter multifraktalny. Jest to rowniez przyczyna wysokich wartosci błedu  $\sigma$  dla agregatow z lateksu w modelu fraktalnym dla etapu procesu z przewazajacą agregacją (tab. 8). Oczywiscie nalezaloby zastanowic sie nad udoskonaleniem przedstawionego modelu, np. wprowadzajac podzial agregatow na zakresy rozmiarow, ktorym odpowiadalyby rózne wymiary fraktalne, lub tez próbujac zwiázac zaleznoscia funkcyjną rozmiar agregatow z ich wymiarem fraktalnym. Próbe taką podjeli Selomulya i wsp. [202] wprowadzajac zmiany wymiaru fraktalnego agregatow do RBP. Ewolucje wymiaru fraktalnego agregatow w procesie agregacji i rozpadu autorzy ci przypisywali przebiegajacej równocześnie restrukturyzacji. Restrukturyzacja przejawiala sie we wzajemnym przemieszczaniu sie pojedynczych lub całych grup czastek pierwotnych tworzacych agregat, co prowadzilo do ich wiekszego „upakowania” wewnatrz agregatu, a tym samym do zwiakszenia wymiaru fraktalnego  $d_f$ . Proces ten byl tym bardziej widoczny, im mniejsze byly czastki pierwotne (w pracy [202] rozpatrywano czastki pierwotne o rozmiarach 0,38 i 0,81  $\mu\text{m}$  oraz stosunkowo niskie wartosci szybkości ścinania, odpowiadajace  $\langle \bar{\epsilon} \rangle \cong 0,001 \div 0,06 \text{ m}^2/\text{s}^3$ ). Dla wyzszych wartosci szybkości ścinania wiekszy od restrukturyzacji wpływ na strukture agregatow ma proces rozpadu. Badania przeprowadzone w prezentowanej pracy obejmowaly czastki pierwotne o znacznie wyzszych rozmiarach, a takze wyzsze wartosci srednich szybkości ścinania (tabela 4 oraz 5) i dlatego restrukturyzacja i zwiázane z nią zmiany wymiaru fraktalnego agregatow odgrywaly mniejszą role i mogly byc pominięte.

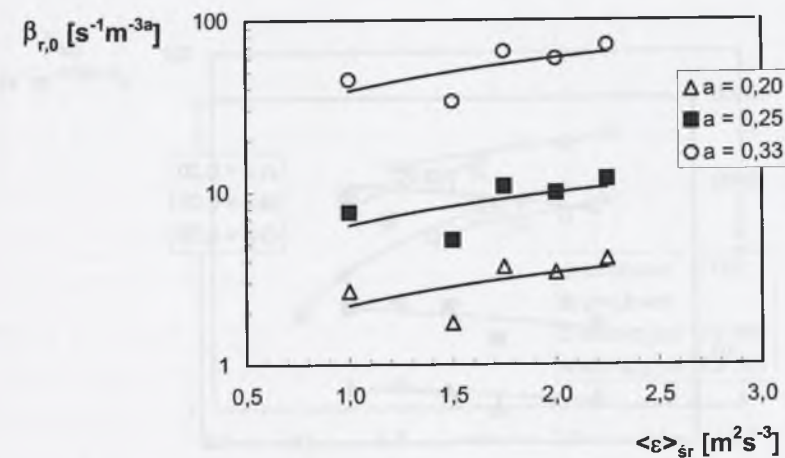
### Wpływ szybkości dyssypacji energii na kinetykę

Podjeto próbe określenia wpływu sredniej globalnej szybkości dyssypacji energii  $\langle \bar{\epsilon} \rangle$  na parametry kinetyczne  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ . Przykładowe wykresy pokazujace ten wpływ dla



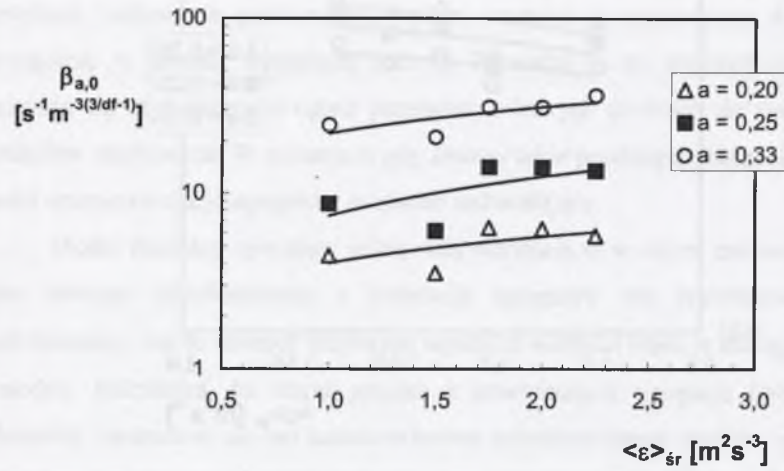
Rys. 39. Zależności  $\beta_{a,0} = f(\langle \bar{\epsilon} \rangle)$  dla mieszadła turbinowego (instalacja większa), agregatów kredowych, trzech wartości parametru „a” i modelu niefraktalnego

Fig. 39. Dependencies  $\beta_{a,0} = f(\langle \bar{\epsilon} \rangle)$  for the turbine impeller (greater experimental set-up), chalk aggregates, three values of „a” and the non-fractal model



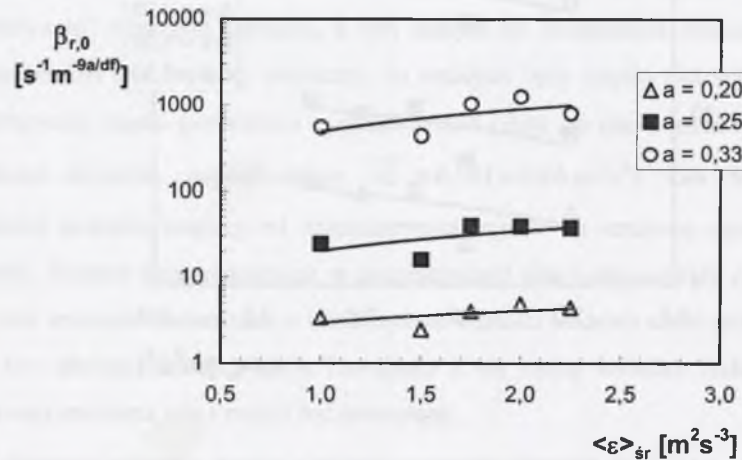
Rys. 40. Zależności  $\beta_{r,0} = f(\langle \bar{\epsilon} \rangle)$  dla mieszadła turbinowego (instalacja większa), agregatów kredowych, trzech wartości parametru „a” i modelu niefraktalnego

Fig. 40. Dependencies  $\beta_{r,0} = f(\langle \bar{\epsilon} \rangle)$  for the turbine impeller (greater experimental set-up), chalk aggregates, three values of „a” and the non-fractal model



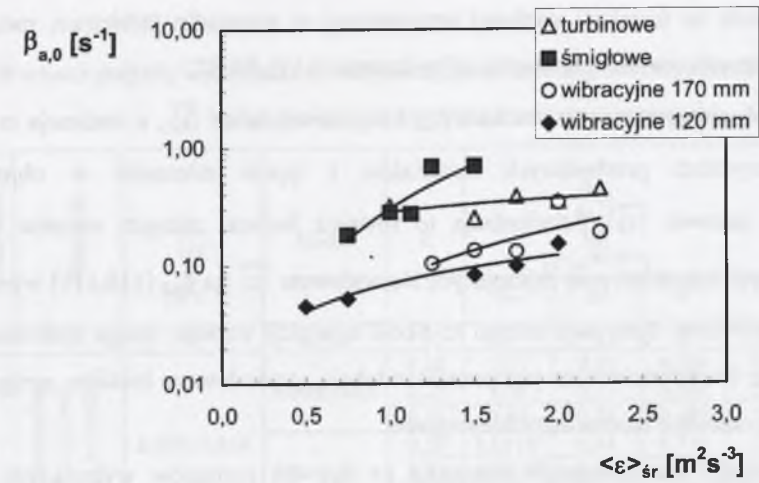
Rys. 41. Zależności  $\beta_{a,0} = f(\langle \epsilon \rangle)$  dla mieszadła turbinowego (instalacja większa), agregatów kredowych, trzech wartości parametru „a” i modelu fraktalnego

Fig. 41. Dependencies  $\beta_{a,0} = f(\langle \epsilon \rangle)$  for the turbine impeller (greater experimental set-up), chalk aggregates, three values of „a” and the fractal model



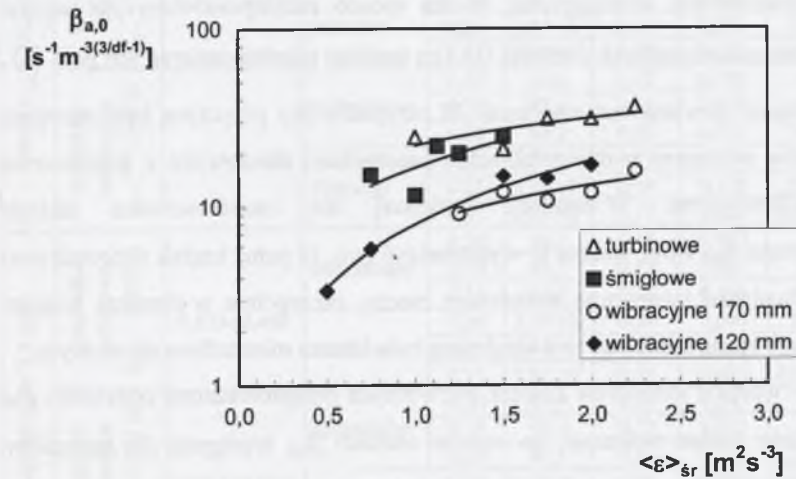
Rys. 42. Zależności  $\beta_{r,0} = f(\langle \epsilon \rangle)$  dla mieszadła turbinowego (instalacja większa), agregatów kredowych, trzech wartości parametru „a” i modelu fraktalnego

Fig. 42. Dependencies  $\beta_{r,0} = f(\langle \epsilon \rangle)$  for the turbine impeller (greater experimental set-up), chalk aggregates, three values of „a” and the fractal model



Rys. 43. Zależności  $\beta_{a,0} = f(\langle \epsilon \rangle)$  dla różnych typów mieszadeł (instalacja większa), agregatów kredowych i modelu niefraktalnego

Fig. 43. Dependencies  $\beta_{a,0} = f(\langle \epsilon \rangle)$  for different impellers (greater experimental set-up), chalk aggregates and the non-fractal model



Rys. 44. Zależności  $\beta_{a,0} = f(\langle \epsilon \rangle)$  dla różnych typów mieszadeł (instalacja większa), agregatów kredowych i modelu fraktalnego

Fig. 44. Dependencies  $\beta_{a,0} = f(\langle \epsilon \rangle)$  for different impellers (greater experimental set-up), chalk aggregates and the fractal model



doświadczeń z kredą na instalacji większej wyposażonej w mieszadło turbinowe, modelu niefraktalnego i różnych wartości parametru „a” pokazano na rys. 39-42.

Można zaobserwować wzrost wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  ze wzrostem  $\langle \varepsilon \rangle$ , a tendencja ta ma miejsce dla wszystkich przebadanych materiałów i typów mieszadeł w objętych doświadczeniami zakresie  $\langle \varepsilon \rangle$ . Potwierdzają to również badania różnych autorów (np. [37,56,93]). Z innych natomiast prac zajmujących się wpływem  $\langle \varepsilon \rangle$  na  $\beta_{a,0}$  [110,111] wynika, że ze wzrostem szybkości dyssypacji energii szybkość agregacji wzrasta, osiąga maksimum, a następnie maleje. Zachowanie takie jest prawdopodobnie spowodowane brakiem agregacji przy zderzeniu się cząstek o bardzo dużych energiach.

Wpływ rodzaju zastosowanego mieszadła na  $\beta_{a,0}$  dla pomiarów wykonanych na instalacji większej,  $a = 0,33$  i obu modeli pokazano na rys. 43 i 44. Podobny przebieg miały wykresy  $\beta_{r,0} = f(\langle \varepsilon \rangle)$ . Wyższe wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  uzyskano w zbiorniku z mieszadłami turbinowym i śmigłowym, a niższe dla mieszadeł wibracyjnych z perforowanymi dyskami. W przypadku  $\beta_{a,0}$  było to spowodowane większym prawdopodobieństwem agregacji (wyższa wartość współczynnika  $\alpha_{ef}$ ) w mieszalnikach zaopatrzonych w mieszadła obrotowe w porównaniu z mieszadłami wibracyjnymi. W ten sposób rekompensowany jest wpływ stopnia nierównomierności lokalnych wartości  $\langle \varepsilon \rangle$  (im bardziej nierównomierne jest pole  $\langle \varepsilon \rangle$ , tym szybkość agregacji powinna być mniejsza). W przypadku  $\beta_{r,0}$  przyczyną była mniejsza odporność agregatów na rozpad w mieszalnikach z mieszadłami obrotowymi w porównaniu z mieszadłami wibracyjnymi. W instalacji mniejszej nie zaobserwowano takiego zróżnicowania wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ . Można to wytłumaczyć tym, że pełny krążek o stosunkowo dużej średnicy wywoływał intensywną turbulencję cieczy, szczególnie w obszarze bliskim krawędzi, a więc jego zachowanie pod tym względem było bliższe mieszadłom obrotowym.

Porównanie wpływu rozmiarów cząstek pierwotnych przeprowadzone oddzielnie dla obu instalacji i kulek lateksu wskazuje, że wyższe wartości  $\beta_{a,0}$  występują dla agregatów utworzonych z kulek o większych rozmiarach, co świadczy o szybszym przebiegu procesów agregacji i rozpadu. Przykładowy przebieg zależności  $\beta_{a,0} = f(\langle \varepsilon \rangle)$  pokazano dla mieszadła wibracyjnego i  $a = 0,33$  na rys. 45.

Wartości stałych, wykładników i współczynnika korelacji w równaniach (105) i (106) dla badań przeprowadzonych na instalacji mniejszej

Ciało stałe	Mieszadło	$\langle \varepsilon \rangle$ [m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> ]	Model procesu	A [-]	$\beta_{a,0}$ [s <sup>-1</sup> ] lub [s <sup>-1</sup> m <sup>-3(3/df-1)</sup> ]			$\beta_{r,0}$ [s <sup>-1</sup> m <sup>-3a</sup> ] lub [s <sup>-1</sup> m <sup>-9a/df</sup> ]		
					C <sub>a</sub>	g <sub>a</sub>	R <sup>2</sup>	C <sub>r</sub>	g <sub>r</sub>	R <sup>2</sup>
					6	7	8	9	10	11
kreda $d_{p,32} = 10,6 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,050 \text{ m}$	0,203÷1,624	niefraktalny	0,20	3,27	0,31	0,654	4,44	0,32	0,708
				0,25	5,06	0,17	0,489	25,4	0,19	0,406
				0,33	3,86	0,26	0,638	252	0,30	0,626
			fraktalny	0,20	3,13 10 <sup>4</sup>	0,44	0,754	12,9	0,31	0,587
				0,25	4,80 10 <sup>4</sup>	0,44	0,579	145	0,27	0,594
				0,33	8,65 10 <sup>4</sup>	0,42	0,625	5450	0,37	0,432
	mieszadło wibracyjne $d_{m,w} = 0,089 \text{ m}$	0,203÷1,624	niefraktalny	0,20	3,62	0,33	0,711	4,51	0,36	0,716
				0,25	3,55	0,41	0,852	19,7	0,23	0,618
				0,33	3,39	0,40	0,866	195	0,37	0,886
			fraktalny	0,20	1,14 10 <sup>4</sup>	1,08	0,888	9,73	0,44	0,648
				0,25	1,47 10 <sup>4</sup>	0,70	0,618	86,2	0,30	0,591
				0,33	3,93 10 <sup>4</sup>	0,72	0,776	3410	0,48	0,610
lateks $d_{p} = 10,2 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,050 \text{ m}$	0,013÷0,499	niefraktalny	0,20	102	0,22	0,838	140	0,25	0,861
				0,25	97,3	0,23	0,796	585	0,27	0,799
				0,33	90,1	0,24	0,774	5720	0,28	0,744
			fraktalny	0,20	2,91 10 <sup>7</sup>	0,11	0,322	2210	0,13	0,310
				0,25	1,04 10 <sup>7</sup>	0,14	0,573	5370	0,12	0,452
				0,33	2,29 10 <sup>7</sup>	0,10	0,675	3,05 10 <sup>5</sup>	0,14	0,581
	mieszadło wibracyjne $d_{m,w} = 0,089 \text{ m}$	0,013÷0,499	niefraktalny	0,20	86,0	0,22	0,750	106	0,21	0,789
				0,25	77,4	0,21	0,758	408	0,20	0,800
				0,33	68,2	0,20	0,761	3650	0,19	0,757
			fraktalny	0,20	7,07 10 <sup>7</sup>	0,29	0,839	7610	0,37	0,815
				0,25	0,98 10 <sup>7</sup>	0,09	0,778	5200	0,09	0,652
				0,33	3,06 10 <sup>7</sup>	0,17	0,621	2,09 10 <sup>5</sup>	0,35	0,769
lateks $d_{p} = 3,3 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,050 \text{ m}$	0,013÷0,486	niefraktalny	0,20	56,2	0,18	0,657	159	0,26	0,840
				0,25	49,5	0,17	0,667	578	0,26	0,840
				0,33	40,7	0,15	0,635	4850	0,27	0,824
			fraktalny	0,20	3,74 10 <sup>7</sup>	0,24	0,607	3070	0,30	0,634
				0,25	2,24 10 <sup>7</sup>	0,15	0,663	14200	0,19	0,734
				0,33	2,91 10 <sup>7</sup>	0,22	0,691	3,75 10 <sup>5</sup>	0,23	0,494
	mieszadło wibracyjne $d_{m,w} = 0,089 \text{ m}$	0,013÷0,486	niefraktalny	0,20	67,9	0,19	0,543	186	0,27	0,858
				0,25	56,4	0,17	0,541	679	0,28	0,884
				0,33	46,6	0,14	0,415	5500	0,28	0,951
			fraktalny	0,20	2,75 10 <sup>7</sup>	0,23	0,583	2060	0,27	0,594
				0,25	2,59 10 <sup>7</sup>	0,09	0,327	17100	0,13	0,439
				0,33	1,79 10 <sup>7</sup>	0,14	0,735	25200	0,16	0,620

Tabela 10

Wartości stałych, wykładników i współczynnika korelacji w równaniach (105) i (106) dla badań przeprowadzonych na instalacji większej

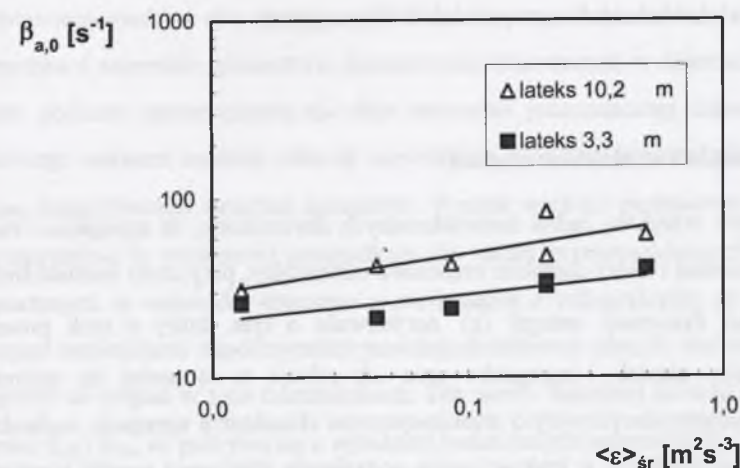
Ciało stałe	Mieszadło	$\overline{\langle \varepsilon \rangle}$ [m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> ]	Model procesu	A [-]	$\beta_{a,0}$ [s <sup>-1</sup> ] lub [s <sup>-1</sup> m <sup>-3(3df-1)</sup> ]			$\beta_{r,0}$ [s <sup>-1</sup> m <sup>-3a</sup> ] lub [s <sup>-1</sup> m <sup>-9a/df</sup> ]		
					$C_a$	$g_a$	$R^2$	$C_r$	$g_r$	$R^2$
					6	7	8	9	11	12
kreda $d_{p,0.2} = 2,5 \mu\text{m}$	mieszadło turbinowe $d_{m,0} = 0,080 \text{ m}$	0,203÷1,624	niefraktalny	0,20	0,492	0,47	0,251	2,20	0,62	0,324
				0,25	0,385	0,43	0,276	6,42	0,63	0,362
				0,33	0,285	0,38	0,322	38,6	0,62	0,425
			fraktalny	0,20	4,01	0,51	0,381	2,92	0,49	0,322
				0,25	7,44	0,74	0,396	20,32	0,75	0,358
				0,33	22,0	0,51	0,540	490	0,87	0,396
	mieszadło śmigłowe $d_{m,0} = 0,067 \text{ m}$	0,203÷1,624	niefraktalny	0,20	0,477	2,09	0,763	2,11	2,14	0,760
				0,25	0,397	2,09	0,798	5,26	1,59	0,606
				0,33	0,303	2,11	0,824	38,03	2,33	0,817
			fraktalny	0,20	3,00	0,33	0,649	2,09	0,88	0,516
				0,25	5,08	0,29	0,314	13,51	0,61	0,536
				0,33	16,62	0,83	0,495	342	0,71	0,356
mieszadło wibracyjne $d_{m,w} = 0,170 \text{ m}$	0,013÷0,499	niefraktalny	0,20	0,054	2,13	0,551	0,37	1,74	0,646	
			0,25	0,086	1,15	0,485	1,42	1,16	0,633	
			0,33	0,074	1,48	0,550	3,63	2,51	0,695	
		fraktalny	0,20	1,92	0,65	0,869	1,22	0,81	0,577	
			0,25	3,16	0,61	0,634	7,79	0,77	0,791	
			0,33	7,89	0,73	0,716	161	0,86	0,819	
mieszadło wibracyjne $d_{m,w} = 0,120 \text{ m}$	0,013÷0,499	niefraktalny	0,20	0,033	2,42	0,988	0,30	1,50	0,996	
			0,25	0,052	1,59	0,977	1,12	1,36	0,997	
			0,33	0,071	0,77	0,900	8,71	1,07	0,998	
		fraktalny	0,20	1,91	1,08	0,947	1,40	0,93	0,988	
			0,25	3,03	1,05	0,955	7,76	1,15	0,966	
			0,33	7,95	1,18	0,985	179	1,02	0,969	

W porównaniu tym nie można ująć agregatów kredowych, gdyż oprócz różnic wywołanych rozmiarem cząstek pierwotnych występuje też wpływ struktury agregatów oraz odmienne oddziaływanie ze związkami powierzchniowo czynnymi.

Dla obu parametrów  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  przyjęto taką samą postać funkcji regresji, zgodną z zależnością przyjmowaną najczęściej dla rozpadu (równanie (62), pkt 2.2):

$$\beta_{a,0} = C_a (\overline{\langle \varepsilon \rangle})^{g_a} \quad (105)$$

$$\beta_{r,0} = C_r (\overline{\langle \varepsilon \rangle})^{g_r} \quad (106)$$



Rys. 45. Zależności  $\beta_{a,0} = f(\overline{\langle \varepsilon \rangle})$  dla agregatów z lateksu, mieszadła turbinowego (instalacja mniejsza),  $a = 0,33$  i modelu niefraktalnego

Fig. 45. Dependencies  $\beta_{a,0} = f(\overline{\langle \varepsilon \rangle})$  for latex aggregates, turbine impeller (smaller experimental set-up),  $a = 0,33$  and the non-fractal model

Wartości stałych i wykładników w równaniach (105) i (106) dla wszystkich przebadanych mieszadeł, trzech wartości parametru „a” oraz obu modeli – niefraktalnego i fraktalnego zebrano w tabelach 9 i 10. W tabelach tych podano także wartości współczynnika korelacji ( $R^2$ ). Wartości stałych  $C_a$  i  $C_r$  zmieniają się w szerokim zakresie. Związane to jest z rodzajem badanych materiałów, typem mieszadeł, a w przypadku  $C_r$  także z wartością parametru „a”. Szeroki zakres zmienności  $C_r$  stwierdzono też w pracach [178,214].

Wartości wykładnika  $g_a$  można wyjaśnić korzystając również z koncepcji prawdopodobieństwa agregacji. Wyższe wartości  $g_a$  otrzymywano w większości przypadków dla mieszalników wibracyjnych w porównaniu z obrotowymi, co świadczy o większym wpływie  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  na  $\beta_{a,0}$ . Dla mieszalników zaopatrzonych w mieszadła wibracyjne prawdopodobieństwo agregacji (choć niższe) rosło szybciej ze wzrostem  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  w porównaniu z mieszalnikami obrotowymi. Wartości wykładnika  $g_r$  zmieniają się w szerokim zakresie, mieszcząc się jednak w granicach uzyskiwanych w innych badaniach [37,56,105] (pkt 2.2). Szeroki rozrzut cechuje także wartości  $R^2$  (dla instalacji mniejszej:

0,310 ÷ 0,951, a dla instalacji większej: 0,322 ÷ 0,998), przy czym lepszą zgodność korelacji uzyskiwano dla modelu niefraktalnego i mieszadeł wibracyjnych.

#### 6.4. Podsumowanie rezultatów badań

Na podstawie wyników badań doświadczalnych stwierdzono, że agregacja i rozpad zachodziły równocześnie i miały charakter częściowo odwracalny, przy czym wartość średniej globalnej szybkości dyssypacji energii  $\langle \epsilon \rangle$  decydowała o tym, który z tych procesów przeważał. Rozmiary cząstek i agregatów oraz ich relacja w stosunku do mikroskali turbulencji Kołmogorowa decydowały o ortokinetycznym charakterze agregacji, zachodzącej w przeważających przypadkach w lepkościowym podzakresie dyssypacji energii kinetycznej turbulencji. Łączenie cząstek przebiegało według klasycznego mechanizmu „mostkującego” przy równoczesnym obniżeniu bariery potencjału sił odpychających, a oba zjawiska były wywołane obecnością zastosowanego związku powierzchniowo czynnego. „Kawałkowy” mechanizm rozpadu potwierdzały przesunięcia krzywych ziarnowych podczas jednej serii pomiarowej bez wyraźnej zmiany ich kształtu oraz mikroskopowe obserwacje agregatów. Porównanie końcowych średnic Sautera  $d_{c,k,32}$  dla tych samych materiałów i różnych sposobów mieszania wskazuje, że o rozmiarach agregatów decydowała hydrodynamika procesu mieszania, a więc rodzaj konstrukcji mieszadła i jego geometria.

Zaproponowano model matematyczny służący do opisu ewolucji populacji agregatów zachodzącej w czasie mieszania, wykorzystujący metodę dyskretyzacji skupionej, połączoną z odpowiednimi założeniami dotyczącymi kinetyki procesu i struktury agregatów. W niefraktalnej wersji modelu założono stałą porowatość agregatów. We fraktalnej wersji modelu przyjęto, że agregaty są fraktalami masowymi o jednej wartości wymiaru fraktalnego  $d_f$  w całym zakresie rozmiarów. W modelowaniu kinetyki nie brano pod uwagę wpływu lokalnych warunków przepływu w mieszalniku, natury sił odpowiedzialnych za agregację i rozpad, a także wpływu kompozycji zawiesiny, uzależniając parametry kinetyczne agregacji i rozpadu wyłącznie od rozmiarów agregatów i ich struktury.

Porównano wyniki symulacji z rozkładami ziarnowymi agregatów, otrzymanymi doświadczalnie. Korzystając z programu w języku Turbo Pascal przeprowadzono odpowiednie obliczenia numeryczne polegające na rozwiązaniu układu równań bilansu populacji i znalezieniu optymalnych wartości parametrów kinetycznych agregacji i rozpadu  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ . Parametry te obliczono minimalizując odchyłkę sumy kwadratów różnic objętości

ciała stałego w agregatach. Na podstawie otrzymanych wyników obliczeń stwierdzono, że przedstawiony model w obu wariantach dość dobrze przewiduje rozkłady ziarnowe agregatów dla mediów i zakresów parametrów procesowych stosowanych w doświadczeniach. Analiza błędów obliczeń numerycznych nie daje natomiast jednoznacznej odpowiedzi dotyczącej właściwego wariantu modelu, chociaż niewątpliwą zaletą modelu fraktalnego jest przyjęcie bliższej rzeczywistości struktury agregatów. Wyższe wartości parametrów kinetycznych  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  otrzymano w większości przypadków dla badań przeprowadzonych w mieszalnikach wyposażonych w mieszadła obrotowe w porównaniu z wibracyjnymi, co można tłumaczyć wyższymi wartościami współczynnika prawdopodobieństwa zderzeń oraz mniejszą odpornością agregatów na rozpad w tych mieszalnikach. Dla wersji fraktalnej modelu otrzymano wyższe wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ , co pokrywa się z wynikami badań innych autorów [63].

Obliczone wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  uzależniono od średniej globalnej szybkości dyssypacji energii w cieczy  $\langle \epsilon \rangle$ . Współczynniki i wykładniki otrzymanych funkcji regresji są porównywalne z otrzymanymi w badaniach innych autorów [37,56,105]. Rozrzut punktów względem krzywych regresyjnych wynika z niedokładności własnego modelu związanych z przyjętymi założeniami upraszczającymi: mechanizmem rozpadu na dwie części, a w przypadku modelu fraktalnego – stałą wartością wymiaru fraktalnego w całym zakresie rozmiarów agregatów.

## 7. WNIOSKI KOŃCOWE I PODSUMOWANIE

Podany w pracy model matematyczny oparty na metodzie dyskretyzacji skupionej równań bilansu populacji służy do opisu ewolucji populacji agregatów ciała stałego zachodzącej w czasie procesu burzliwego mieszania. W równaniach kinetycznych procesów agregacji i rozpadu uwzględniono wpływ rozmiarów i struktury agregatów. Rozpatrzono dwa warianty modelu: pierwszy - niefraktalny, w którym założono stałą porowatość agregatów, i drugi - fraktalny, w którym agregaty potraktowano jak fraktale masowe, opisane jedną wartością wymiaru fraktalnego  $d_f$  w całym zakresie rozmiarów.

Weryfikację modelu zaproponowanego w pracy przeprowadzono porównując wyniki symulacji z rozkładami ziarnowymi agregatów, otrzymanymi doświadczalnie. Przeprowadzono obliczenia numeryczne rozwiązując układ równań bilansu populacji i znajdując optymalne wartości parametrów kinetycznych agregacji i rozpadu  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ , które określono minimalizując sumy kwadratów różnic objętości ciała stałego w agregatach. Otrzymane wyniki wykazały dobrą zgodność z rezultatami prac innych autorów w przebadanym zakresie parametrów pomiarowych. Na podstawie wartości błędów obliczeń numerycznych można stwierdzić, że przedstawiony model w obu wariantach dość dobrze przewiduje rozkłady ziarnowe agregatów stosowanych w doświadczeniach. Nie otrzymano natomiast jednoznacznej odpowiedzi dotyczącej właściwego wyboru wariantu modelu. Skomplikowanie modelu przez założenie struktury multifraktalnej, czyli uzmiennienie wartości  $d_f$ , jak również przyjęcie bardziej złożonego schematu rozpadu agregatów powinno poprawić dokładność wyników obliczeń.

Zbadano wpływ średniej globalnej szybkości dyssypacji energii w cieczy  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  na wartości parametrów kinetycznych  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ . Stwierdzono, że wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  rosną ze wzrostem  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  w całym przebadanym zakresie tej wielkości. Wyższe wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  otrzymano w większości przypadków dla mieszadeł obrotowych w porównaniu z wibracyjnymi, co można wytłumaczyć wyższym współczynnikiem prawdopodobieństwa zderzeń i mniejszą odpornością agregatów na rozpad dla tego typu mieszalników.

Przeprowadzone badania umożliwiły dokonanie identyfikacji mechanizmów procesów agregacji i rozpadu, a zaproponowany dwuwariantowy model może być z powodzeniem wykorzystany w przybliżonych obliczeniach, w szczególności przy wyznaczaniu parametrów kinetycznych i ocenie ewolucji populacji agregatów.

## LITERATURA

1. Abrahamson J., Collision rate of small particles in a vigorously turbulent fluid, *Chem. Engng Sci.*, **30**, 1371 (1975).
2. Adetayo A.A., Ennis B.J., Unifying Approach to Modeling Granule Coalescence Mechanisms, *AIChE J.*, **43**, 927 (1997).
3. Aeschbach S. and Bourne J.R., The Attainment of Homogeneous Suspensions in a Continuous Stirred Tank, *Chem. Eng J.*, **4**, 234 (1972).
4. Akers R.J., Rushton A.G. and Stenhouse J.I.T., Floc breakage: the dynamic response of the particle size distribution in a flocculated suspension to a step change in turbulent energy dissipation, *Chem. Engng Sci.*, **42**, 787 (1987).
5. Akiyama T., Iguchi T., Aoki K., Nishimoto K., A fractal analysis of solids mixing in two-dimensional vibrating particle beds, *Powder Techn.*, **97**, 63 (1998).
6. Allen T., Particle Size Measurement, Chapman and Hall, London 1975.
7. Anielak A.M., Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków, PWN, Warszawa 2000.
8. Argaman Y. and Kaufman W.J., Turbulence and flocculation, *J. San. Eng. Div., ASCE*, SA2, 223, April (1970).
9. Artelt C., Schmid H.-J., Peukert W., On the relevance of accounting for the evolution of the fractal dimension in aerosol process simulations, *Aerosol Science*, **34**, 511 (2003).
10. Atkins P.W., Chemia fizyczna, wyd. VI, PWN, Warszawa 2001.
11. Atkins P.W., de Paula J., Atkins' Physical Chemistry, seventh ed., Oxford University press Inc., New York 2002.
12. Atteia O., Evolution of size distributions of natural particles during aggregation: modelling versus field results, *Colloids Surfaces A*, **139**, 171 (1998).
13. Ayazi Shamlou P. and Titchener-Hooker N., Turbulent aggregation and breakup of particles in liquids in stirred vessels, w Ayazi Shamlou P. (Ed.), Processing of Solid-Liquid Suspensions, Butterworth-Heineman, Oxford 1993.
14. Ayazi Shamlou P., Makagiansar H.Y., Ison A.P. and Lilly M.D., Turbulent breakage of filamentous microorganisms in submerged culture in mechanically stirred bioreactors, *Chem. Engng Sci.*, **49**, 2621 (1994).
15. Ayazi Shamlou P., Stavrinides S., Titchener-Hooker N. and Hoare M., Growth-independent breakage frequency of protein precipitates in turbulently agitated bioreactors, *Chem. Engng Sci.*, **49**, 2647 (1994).
16. Ayazi Shamlou P., Jones A.G. and Djamarani K., Hydrodynamics of secondary nucleation in suspension crystallization, *Chem. Engng Sci.*, **45**, 1405 (1990).
17. Ayazi Shamlou P., Gierczycki A.T., Titchener-Hooker N.J., Breakage of flocs in liquid suspensions agitated by vibrating and rotating mixers, *Chem. Eng J.*, **62**, 23 (1996).
18. Ayazi Shamlou P., Synowiec P. and Zolfogharian A., Critical suspension conditions in stirred crystallizers, *Chem. Eng. J.*, **55**, 45 (1994).
19. Bache D.H. and Al-Ani S.H., Development of a system for evaluating flock strength, *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 529 (1989).

20. Bagster D.F., Aggregate behaviour in stirred vessels, w Ayazi Shamlou P. (Ed.), Processing of Solid-Liquid Suspensions, Butterworth-Heinemann, Oxford 1993.
21. Baldi G., Conti R. and Alaria E., Complete suspension of particles in mechanically agitated vessels, *Chem. Engng Sci.*, **33**, 21 (1978).
22. Bałdyga J., Problemy mikromieszania burzliwego w inżynierii reaktorów chemicznych, XVI Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, materiały konferencyjne, t.I, Kraków-Muszyna 1998.
23. Bałdyga J., Agregacja cząstek w przepływach burzliwych, VIII Ogólnopolskie Seminarium "Mieszanie", Warszawa-Jachranka '99, Prace Wydziału Inż. Chem. i Proc. Politechniki Warszawskiej, T. XXV, z. 1-3, Warszawa 1999.
24. Bałdyga J. and Bourne J.R., Calculation of micromixing in inhomogeneous stirred tank reactors, *Chem. Eng. Res. Des.*, **66**, 33 (1988).
25. Bałdyga J. and Bourne J.R., Drop Breakup and Intermittent Turbulence, *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 738 (1993).
26. Bałdyga J. and Bourne J.R., Interpretation of turbulent mixing using fractals and multifractals, *Chem. Engng Sci.*, **50**, 381 (1995).
27. Bałdyga J. and Bourne J.R., Turbulent Mixing and Chemical Reactions, John Wiley&Sons, Chichester 1999.
28. Bałdyga J. Henczka M., Krasieński A., Procesy dyspersji i mikromieszania oraz koalescencji i redyspersji w reaktorach wielofazowych, w Burghardt A. (redaktor naukowy), Reaktory wielofazowe i wielofunkcyjne dla podstawowych procesów chemicznych, biochemicznych i ochrony środowiska, Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c., Wrocław 2003.
29. Bałdyga J., Malepszy S., Burza W., Golis W., Łada A., Rozpad agregatów komórek roślinnych w intermittenym polu burzliwym, VIII Ogólnopolskie Seminarium "Mieszanie", Warszawa-Jachranka '99, Prace Wydziału Inż. Chem. i Proc. Politechniki Warszawskiej, T. XXV, z. 1-3, Warszawa 1999.
30. Bałdyga J. and Podgórska W., Drop Break-up in Intermittent Turbulence: Maximum Stable and Transient Sizes of Drops, *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 456 (1998).
31. Bałdyga J. and Pohorecki R., Influence of turbulent mechanical stresses on microorganisms, *Appl. Mech. Rev.*, **51**, 121-140 (1998).
32. Baron B., Metody numeryczne w Turbo Pascalu, Wyd. Helion, Gliwice 1994.
33. Batchelor G.K., Mass transfer from small particles suspended in turbulent fluid, *J. Fluid Mech.*, **98**, 609 (1980).
34. Beckman J.R. and Farmer R.W., Bimodal CSD barite due to agglomeration in an MSMR crystallizer, *AIChE Symp. Series*, **83**, 85 (1987).
35. Biardi G., Giona M., Giona A.R., Chaos and Fractals in Chemical Engineering, chapter: Multiphase and Turbulent Flow, Proceedings of the First National Conference, Rome, Italy, May 1994.
36. Biggs S., Habgood M., Jameson G.J., Yao-de Yan, Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism, *Chem. Eng. J.*, **80**, 13 (2000).
37. Biggs C.A., Lant P. A., Modelling activated sludge flocculation using population balances, *Powder Techn.*, **124**, 201 (2002).

38. Binbing Han, Akeprathumchai S., Wickramasinha S.R. and Qian X., Flocculation of Biological Cells: Experiment vs. Theory, *AIChE J.*, **49**, 1186 (2003).
39. Blandin A.F., Mangin D., Rivoire A., Klein J.P. and Bossoutrot J.M., Agglomeration in suspension of salicylic acid fine particles: influence of some process parameters on kinetics and agglomerate final size, *Powder Techn.*, **130**, 316 (2003).
40. Boadway J.D., Dynamic of growth and breakage of alum floc in the presence of fluid shear, *J. Environ. Eng Div.*, EE5, 901 (1978).
41. Bolle G., Cametti C., Codastefano P. and Tartaglia P., Kinetics of salt-induced aggregation in polystyrene lattices studied by quasielastic light scattering, *Phys. Rev. A*, **35**, 837 (1987).
42. Bordes C., Snabre P., Frances C. and Biscans B., Optical investigation of shear- and time-dependent microstructural changes to stabilized and depletion-flocculated concentrated latex sphere suspensions, *Powder Techn.*, **130**, 331 (2003).
43. Bos A.S. and Zuiderweg F.J., Size of agglomerates in batchwise suspension agglomeration, *Chem. Eng. Res. Des.*, **65**, 187 (1987).
44. Bourgaize D., Jewell T.R., Bruiser R.G., Biotechnology. Demystifying the Concepts, Benjamin/Cummings, imprint of Addison Wesley Longman, San Francisco 2000.
45. Bramley A.S. and Hounslow M., Aggregation during precipitation from solution: I. Extracting rates from experimental data, praca niepublikowana, Dept. Chem Eng., Univ. Cambridge, 1995.
46. Brown D.L. and Glatz C.E., Aggregate Breakage in Protein Precipitation, *Chem. Engng Sci.*, **42**, 1831 (1987).
47. Bugay S., Escudié R. and Liné A., Experimental Analysis of Hydrodynamics in Axially Agitated Tank, *AIChE J.*, **48**, 463 (2002).
48. Camp T.R., Stein P.C., Velocity gradients and internal work in fluid motion, *J. Boston Soc. Civ. Engng.*, **30**, 219 (1943).
49. Chatzi E. and Lee J.M., Analysis of Interactions for Liquid-Liquid Dispersions in Agitated Vessels, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2263 (1987).
50. Coualoglou C.A. and Tavlarides L.L., Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions, *Chem. Engng Sci.*, **32**, 1289 (1977).
51. Crilly A.J., Earnshaw R.A., Jones H. (Eds.), Fractal and Chaos, Springer-Verlag, New York 1991.
52. Csemesz F., Enhanced flocculation of colloidal dispersions by polymer mixtures, *Chem. Eng. J.*, **80**, 43 (2000).
53. Cvitanović P. (Ed.), Universality in Chaos, Adam Hilger, Bristol & New York 1992.
54. Davis J.T., A physical interpretation of drop sizes in homogenizers and agitated tanks, including the dispersion of viscous oils, *Chem. Engng Sci.*, **42**, 1671 (1987).
55. de Boer G.B. J., Hoedemakers G.F.M. and Thoenes D., Coagulation in turbulent flow, part I, *Chem. Eng. Res. Des.*, **67**, 301 (1989).
56. de Boer G.B.J., Hoedemakers G.F.M. and Thoenes D., Coagulation in turbulent flow, part II, *Chem. Eng. Res. Des.*, **67**, 308 (1989).
57. Delichatsios M.A., Particle Coagulation in Steady Turbulent Flows: Application to Smoke Ageing, *J. Coll. Int. Sci.*, **78**, 163 (1980).

58. Degueldre C., Triay I., Kim J., Vilks P., Laaksohari M., Miekeley N., Groundwater colloid properties: a global approach, *Applied Geochemistry*, **15**, 1043 (1999).
59. Diemer R.B. and Olson J.H., A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 1 – analytical solution of the steady-state population balance, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 2193 (2002).
60. Diemer R.B. and Olson J.H., A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 2 – moment models and distribution reconstruction, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 2211 (2002).
61. Diemer R.B. and Olson J.H., A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 3 – generalized daughter distribution functions, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 4187 (2002).
62. Dobrzański L., Sierzputowski A., Mieszalnik o prostoliniowym ruchu mieszała, *Inż. Ap. Chem.*, **32**, 12 (1993).
63. Du Gon Lee, Bonner J.S., Garton L.S., Ernest A.N.S. and Autenrieth R.L., Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: A fractal rectilinear approach, *Wat. Res.*, **34**, 1987 (2000).
64. Ducoste J., A two-scale PBM for modeling turbulent flocculation in water treatment processes, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 2157 (2002).
65. Elsner J.W., Turbulencja przepływów, PWN, Warszawa 1987.
66. Etchells III A.W., Slurry handling problems in the process industries, w Ayazi Shamlou P. (Ed.), Processing of Solid-Liquid Suspensions, Butterworth-Heinemann, Oxford 1993.
67. Fair G.M. and Gemmell R.S., A mathematical model of coagulation, *J. Colloid Sci.*, **19**, 360-372 (1964).
68. Falk L. and Schaer E., A PDF modelling of precipitation reactors, *Chem. Engng Sci.*, **56**, 2445 (2001).
69. Fan A., Turro N.J. and Somasundaran P., A study of dual polymer flocculation, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **162**, 141 (2000).
70. Farrow J. and Warren L., Measurement of Size of Aggregates in Suspension, w Dobiáš B., Coagulation and Flocculation: Theory and Application, Surfactant Science Series, vol.47, Marcel Dekker, New York 1993.
71. Feke D.L. and Schowalter W.R., The Effect of Brownian Diffusion on Shear-Induced Coagulation of Colloidal Dispersions, *J. Fluid Mech.*, **133**, 17 (1983).
72. Fler G.J. and Scheutjens J.M.H.M., Modeling Polymer Adsorption, Steric Stabilization, and Flocculation, w Dobiáš B., Coagulation and Flocculation: Theory and Application, Surfactant Science Series, vol.47, Marcel Dekker, New York 1993.
73. Flesch J.C., Spicer P.T. and Pratsinis S.E., Laminar and Turbulent Shear-Induced Flocculation of Fractal Aggregates, *AIChE J.*, **45**, 1114 (1999).
74. Frenklach M., Method of moments with interpolative closure, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 22295 (2002).
75. Friedlander S.K., Smoke, Dust and Haze, John Wiley and Sons, New York 1977.
76. Gardner K.H., Theis T.L. and Young T.C., Colloid aggregation: numerical solution and measurements, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **141**, 237 (1998).
77. Gardner K.H., Theis T.L., A Unified Kinetic Model for Particle Aggregation, *J. Coll. Int. Sci.*, **180**, 162 (1996).
78. Gierczycki A.T., Wymiar fraktalny agregatów ciała stałego w cieczy, *Chemik*, **10**, 271 (1996).
79. Gierczycki A.T., Power Curves for Vibrating Mixers, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **12**, 97 (1998).
80. Gierczycki A., Badanie zjawiska zawieszenia cząstek ciała stałego w cieczy w mieszalnikach wibracyjnych, *Inż. Chem. Proc.*, **20**, 23 (1999).

81. Gierczycki A., Dzido G., Kocurek J., Badania mieszalnika wibracyjnego, *Inż. Ap. Chem.*, **41**, 47 (2002).
82. Gierczycki A.T. and Shamlou A.P., Aggregation of Monosized Particles in Turbulently Agitated Suspensions - a simplified Approach, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **10**, 125 (1996).
83. Gierczycki A.T. and Ayazi Shamlou P., Critical Suspension Conditions in Vibrating Mixers, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **11**, 183 (1997).
84. Gierczycki A., Thullie J., Zachowanie się zawiesin ciała stałe-ciecz w mieszalnikach wibracyjnych, *Inż. Aparatura Chem.*, **40**, 24 (2001).
85. Giona M., van den Bleek C.M. and Krishna R. (editors), Chaos and Fractals in Chemical Engineering, *Chem. Eng. J.* (special issue), **64**, 1 (1966).
86. Glasgow L.A. and Luecke R.H., Mechanisms of Deaggregation for Clay-Polymer Floccs in Turbulent Systems, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 148 (1980).
87. Glatz C.E., Hoare M., Landa-Vertiz J., The Formation and Growth of Protein Precipitates in a Continuous Stirred-Tank Reactor, *AIChE J.*, **32**, 1196 (1986).
88. Glover S.M., Yao-de Yan, Jameson G.J. and Biggs S., Bridging flocculation studied by light scattering and settling, *Chem. Eng. J.* **80**, 3 (2000).
89. Godin F.B., Cooper D.G. and Rey A.D., Development and solution of a cell mass population balance model applied to the SCF process, *Chem. Engng Sci.*, **54**, 565 (1999).
90. Gonzalez E.A. and Hill P.S., A method for estimating the flocculation time of monodispersed sediment suspensions, *Deep-Sea Research I*, **45** 1931 (1998).
91. Gonzalez E.A. and Hill P.S., An investigation of Bremer et al.'s aggregation time, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **155**, 113 (1999).
92. Goossens J.W.S and Luner P., Flocculation of microcrystalline cellulose suspensions with cationic polymers: effect of agitation, *Technical Association of pulp and paper industries*, **59**, 89 (1976).
93. Gregory J., Fundamentals of flocculation, *Critical Reviews in Environmental Control*, **19**, 185 (1989).
94. Gregory J., Stability and flocculation of suspensions, w Ayazi Shamlou P. (Ed.), Processing of Solid-Liquid Suspensions, Butterworth-Heinemann, Oxford 1993.
95. Gregory J., Effect of dosing and mixing conditions on flocculation by polymers, w Williams R.A. and de Jaeger N.C. (Eds.), Advances in Measurement and Control of Colloidal Processes, Butterworth-Heinemann, Oxford 1991.
96. Gregory J., Konsultacje, Dept. of Civil Engineering, UCL, London 1994.
97. Gregory J., The Role Floc Density in Solid-Liquid Separation, *Filtration and Separation*, p.367, May 1998.
98. Gregory J. and Chung H., On line measurement of floc properties by an improved turbidity technique, UCL report, London 1993.
99. Gryboś R., Podstawy mechaniki płynów, t.I i II, PWN, Warszawa 1998.
100. Gutsch A., Pratsinis S.E. and Löffler F., Agglomerate structure and growth rate by trajectory calculations of monomer-cluster collisions, *J. Aerosol Sci.*, **26**, 187 (1995).
101. Hafez M.M. and Procházka J., The dynamic effects in vibrating-plate and pulsed extractors - I. Theory and experimental technique, *Chem. Engng Sci.*, **29**, 1745 (1974).
102. Harnby N., Edwards M.F. and Nienow A.W. (Eds.), Mixing in the Process Industries, Butterworth-Heinemann, Oxford 1992.

103. Hartel R.W. and Randolph A.D., Mechanisms and Kinetic Modeling of Calcium Oxalate Crystal Aggregation in a Urinelike Liquor. Part II, *AIChE J.*, **32**, 1186 (1986).
104. Hidy G.M. and Brock J.R. (Eds.), Topics in Current Aerosol Research. Part 2, Pergamon Press, Oxford 1972.
105. Higashitani K., Ogawa R., Hosokawa G. and Matsuno Y., Kinetic theory of shear coagulation for particles in a viscous fluid, *J. Chem. Eng. Japan*, **15**, 299 (1982).
106. Higashitani K., Yamauchi K., Matsuno Y. and Hosokawa G., Turbulent coagulation of particles dispersed in a viscous fluid, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 299 (1983).
107. Hill P. and Ka M. Ng, Particle size distribution by design, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 2125 (2002).
108. Hinze J.O., Turbulence, McGraw-Hill, New York 1959.
109. Hogg R., Flocculation and dewatering, *Int. J. Miner. Process.*, **58**, 223 (2000).
110. Hollander E.D., Derksen J.J., Kramer H.M.J., van Rosmalen G.M. and van den Akker H.E.A., A numerical study on orthokinetic agglomeration in stirred tanks, *Powder Techn.*, **130**, 169 (2003).
111. Hollander E.D., Derksen J.J., Bruinsama O.S.L., van den Akker H.E.A., van Rosmalen G.M., A numerical study on the coupling of hydrodynamics and orthokinetic agglomeration, *Chem. Engng Sci.*, **56**, 2531 (2001).
112. Hounslow M.J., Solving the Population Balance for Agglomerating Systems, 5th International Symposium on Agglomeration, conference materials, 585, Brighton, UK 1989.
113. Hounslow M.J., Pearson J.M.K., Instone T., Tracer Studies of High-Shear Granulation: II. Population Balance Modeling, *AIChE J.*, **47**, 1984 (2001).
114. Hounslow M.J., Ryall R.L., Marshall V.R., A Discretized population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation, *AIChE J.*, **34**, 1821 (1988).
115. Hsu J.P., Glasgow L.A., Floc size reduction in the turbulent environment, *Part. Sci. Technol.*, **1**, 205 (1983).
116. Hughes M.A., Coagulation and Flocculation, w Svarovsky L., Solid-Liquid Separation, Butterworth, London 1990.
117. Hulburt H.M. and Katz S., Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation, *Chem. Engng Sci.*, **19**, 555 (1964).
118. Hulburt H.M. and Akiyama T., Liouville equations for agglomeration and dispersion processes, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **8**, 319 (1969).
119. Hunter R.J., Introduction to Modern Colloid Science, chapter 10: Applications of colloid and surface science, Oxford University Press, Oxford 1993.
120. Ives K.J., Experiments in Orthokinetic Flocculation, w Gregory J. (Ed.), Solid-Liquid Separation, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1984.
121. Ives K.J., Coagulation and Flocculation. Part II - Orthokinetic Flocculation, w Svarovsky L. (Ed.), Solid-Liquid Separation, Butterworths, London 1990.
122. Ives K.J. and al Dibouni M., Orthokinetic flocculation of latex microspheres, *Chem. Engng Sci.*, **34**, 983 (1979).
123. Jones A.G., Agglomeration during crystallization and precipitation from solution, 5th International Symposium on Agglomeration, conference proceedings, 131, IChemE., Rugby UK 1989.

124. Kay B.H., Trottier B.H.R.A., Clark G.G., Characterizing the Fractal Structure of Fineparticle Profiles Using the Concepts of Geometrical Probability, *Part. Part. Syst. Charact.*, **9**, 209 (1992).
125. Kendall K. and Stainton C., Adhesion and aggregation of fine particles, *Powder Techn.*, **121**, 223 (2001).
126. Kertész J., Morphological transformations in pattern growth phenomena, w Stanley H. E. and Ostrowsky N., Random Fluctuations and Pattern Growth: Experiments and Models, NATO ASI Series, Series E, vol.157, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 1990.
127. Kessler E.M. and Zanetić R., Suspension of Solid Particles in an Agitated Vessel. II. Effects of Geometry, Physical Characteristics, and Solid Concentrations, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **8**, 157 (1994).
128. Kim Y.H. and Glasgow L.A., Simulation of Aggregate Growth and Breakage in Stirred Tanks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1604 (1987).
129. Klamka J., Pawełczyk M., Wyrwał J., Numerical Methods, Wyd. Politechniki Śl., Gliwice 2001.
130. Koch R., Noworyta A., Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1995.
131. Koh P.T.L., Andrews J.R.G. and Uhlherr P.H.T., Flocculation in stirred tanks, *Chem. Engng Sci.*, **39**, 975 (1984).
132. Kołmogorow A.N., Lokalnaja struktura turbulentnosti v neszimaemoj zhidkosti pri ocen' bol'sich čislach Reynoldsa, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **30**, 299 (1941).
133. Kostoglou M., Dovas S. and Karabelas A.J., On the steady-state size distribution of dispersions in breakage processes, *Chem. Engng Sci.*, **52**, 1285 (1997).
134. Kostoglou M., Konstandopoulos A.G., Evolution of aggregate size and fractal dimension during Brownian coagulation, *J. Aerosol Science*, **32**, 1399 (2001).
135. Krabben P., Nielsen J. And Michelsen M.L., Analysis of single hyphal growth and fragmentation in submerged cultures using a population model, *Chem. Engng Sci.*, **52**, 2641 (1997).
136. Kruis F.E., Maisels A. and Fissan H., Direct Simulation Monte Carlo Method for Particle Coagulation and Aggregation, *AIChE J.*, **46**, 1735 (2000).
137. Kumar S. and Ramkrishna D., On the solution of population balance equations by discretization – I. A fixed pivot technique, *Chem. Engng Sci.*, **51**, 1311 (1996).
138. Kumar S. and Ramkrishna D., On the solution of population balance equations by discretization – II A moving pivot technique, *Chem. Engng Sci.*, **51**, 1333 (1996).
139. Kumar S. and Ramkrishna D., On the solution of population balance equations by discretization – III. Nucleation, growth and aggregation of particles, *Chem. Engng Sci.*, **52**, 4659 (1997).
140. Kusters K.A., Wijers J.G and Thoenes D., Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels, *Chem. Engng Sci.*, **52**, 107 (1997).
141. Lage P.L.C., Comments on the "An analytical solution to the population balance equation with coalescence and breakage – A special case with constant number of particles" by Patil D.P. and Andrews J.R.G., [*Chem. Engng. Sci.*, 53(3) 599-601, 1998], *Chem. Engng. Sci.*, **57**, 4253 (2002).
142. Laskowski J., Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalín, rozdział 5, Układy dyspersyjne, Wyd. Śląsk, Katowice 1969.
143. Laufhütte H.D. and Mersmann A., Local Energy Dissipation in Agitated Turbulent Fields and its Significance for the Design of Stirring Equipment, *Chem. Eng. Technol.*, **10**, 56 (1987).

144. Lee C.W. and Brodkey R.S., A Visual Study of Pulp Floc Dispersion Mechanisms, *AIChE J.*, **33**, 297 (1987).
145. Levich V., Physico-Chemical Hydrodynamics, chapter V: Certain Problems in the Theory of Coagulation of Dispersions Involving Liquids and Gases, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1962.
146. Liberman A., Fine particle characterization methods in liquid suspensions, w Beddow J.K. (Ed.), Particle Characterization in Technology, vol. I, II, CRS Press, Inc., Boca Raton 1985.
147. Liu Y. And Cameron I.T., A new wavelet-based method for the solution of the population balance equation, *Chem. Engn Sci.*, **56**, 5283 (2001).
148. Lo Mei Y.A., Gierczycki A.T., Titchener-Hooker N.J. and Ayazi Shamlou P., Newtonian Power Curve and Drop Size Distributions for Vibromixers, *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 441 (1998).
149. Lu C.F. and Spielman L.A., Kinetics of Floc Breakage and Aggregation in Agitated Liquid Suspensions, *J. Coll. Interface Sci.*, **103**, 95 (1985).
150. Lu S., Ding Y., Guo J., Kinetics of fine particle aggregation in turbulence, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **78**, 197 (1998).
151. Mahoney A.W. and Ramkrishna D., Efficient solution of population balance equations with discontinuities by finite elements, *Chem. Engn Sci.*, **57**, 1107 (2002).
152. Mandelbrot B., Fractals: Form, Chance and Dimension, Freeman & Co., San Francisco 1977.
153. Mandelbrot B., The Fractal Geometry of Nature, Freeman & Co., San Francisco 1982.
154. Marchal P., David R., Klein J.P. and Villermaux J., Crystallization and precipitation engineering - I. An efficient method for solving population balance in crystallization with agglomeration, *Chem. Engng Sci.*, **43**, 59 (1988).
155. Marchisio D.L., Vigil R.D. and Fox R.O., Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes, *J. Coll. Interface Sci.*, **258**, 322 (2003).
156. Marchisio D.L., Vigil R.D. and Fox R.O., Implementation of the q.m.o.m. in CFD codes for aggregation-breakage problems, *Chem. Engng Sci.*, **58**, 3337 (2003).
157. Masiuk S., Nieustalony i ustalony ruch ciepła w przepływowym mieszalniku cieczy z mieszadłem wibracyjnym, *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej*, **355**, 9 (1987).
158. Masiuk S., Mudrak R., Damra T., Saadeh J., Mieszalniki wibracyjne, *Inż. Ap. Chem.*, **35**, 21 (1996).
159. Matsushita M., Sumida K. and Sawada Y., Fractal Structure and Dynamics for Kinetic Cluster Aggregation of Polystyrene Colloids, *J. Phys. Soc. Japan.*, **54**, 2786 (1985).
160. McCoy B.J., A population balance framework for nucleation, growth, and aggregation, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 2279 (2002).
161. Melis S., Verduyn M., Storti G., Morbidelli M., and Baldyga J., Effect of Fluid Motion on the Aggregation of Small Particles Subject to Interaction Forces, *AIChE J.*, **45**, 1383 (1999).
162. Michoel A., Comparative Particle Size Measurements Using the Electrical Sensing Zone and Laser Diffraction Methods: A Collaborative Study, w Williams R. A. and de Jaeger N. C. (Eds.), *Advances in Measurement and Control of Colloidal Processes*, Butterworth-Heinemann, Oxford 1991.
163. Miyamoto K., Tojo K., and Yano T., Liquid-phase mixing in a multistage vibrating-disc column with concurrent gas-liquid flow, *J. Chem. Eng Japan*, **6**, 518 (1973).

164. Mühle K., Floc stability in Laminar and Turbulent Flow, w Dobiáš B., *Coagulation and Flocculation: Theory and Application*, Surfactant Science Series, vol. 47, Marcel Dekker, New York 1993.
165. Myerson A.S., *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Stoneham 1993.
166. Nelson C.D. and Glatz C.E., Primary Particle Formation in Protein Precipitation, *Biotechnology and Bioengineering*, **27**, 1434 (1985).
167. Nicmanis M. And Hounslow M.J., A finite element analysis of the steady state population balance equation for particulate systems: aggregation and growth, *Computers Chem. Eng.*, **20**, S261 (1996).
168. Nienow A.W. and Miles D., A dynamometer for the accurate measurement of mixing torque, *Journal of Physics E*, **2**, 994 (1969).
169. Obuchow M.A., O raspredelenii energii v spektrii turbulentnogo potoka, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geog. Geof.*, no.4-5 (1941).
170. Okamoto Y., Nishikawa M., Hashimoto K., Energy dissipation rate distribution in mixing vessels and its effects on liquid-liquid dispersion and solid-liquid mass transfer, *Int. Chem. Eng.*, **21**, 88 (1981).
171. Okuyama K. Kousaka Y. and Yoshida T., Turbulent coagulation of aerosols in a stirred tank, *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 142 (1977).
172. Oldshue I.Y., *Fluid Mixing Technology*, McGraw-Hill Publ. Co., New York 1983.
173. Orlik M., Reakcje oscylacyjne, porządek i chaos, rozdz. 2, Fizyczne i fizykochemiczne przejawy niestabilności, WNT, Warszawa 1996.
174. Ouchiyama N. and Tanaka T., Physical requisite to appropriate granule growth rate, *Ind. Engng Chem. Process. Des. Dev.*, **21**, 35 (1982).
175. Pandya J.D. and Spielman L.A., Floc Breakage in Agitated Suspensions: Theory and data Processing Strategy, *J. Coll. Interface Sci.*, **90**, 517 (1982).
176. Parker D.S., Warren A.M., Kaufman W.J. and Jenkins D., Floc breakup in turbulent flocculation processes, *J. San. Eng Div.*, February, 79 (1972).
177. Patil D.P., Andrews J.R.G., An analytical solution to continuous population balance model describing floc coalescence and breakage – A special case, *Chem. Engng. Sci.*, **53**, 599 (1998).
178. Patil D.P., Andrews J.R.G., Uhlherr P.H.T., A lumped discrete population balance model for shear flocculation – model development, *Int. J. Miner. Process.*, **50**, 289 (1997).
179. Patil D.P., Andrews J.R.G., Uhlherr P.H.T., Shear flocculation – kinetics of floc coalescence and breakage, *Int. J. Miner. Process.*, **61**, 171 (2001).
180. Peitgen H.O., Jürgens H., Saupe D., *Chaos and Fractals: New Frontiers of Science*, Springer-Verlag, New York 1992.
181. Petenate A.M., Glatz C.E., Isoelectric Precipitation of Soy Protein: II. Kinetics of Protein Aggregate Growth and Breakage, *Biotechnology and Bioengineering*, **25**, 3059 (1983).
182. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT, Warszawa 1996.
183. Pohorecki R., Baldyga J., The effects of micromixing and the manner of reactor feeding on precipitation in stirred tank reactors, *Chem. Engng Sci.*, **43**, 1949 (1988).



184. Pohorecki R., Baldyga J., Ryszczyk A and Motyl T., Influence of turbulent shear stress on erythrocytes, Proceedings of the First European Congress on Chemical Engineering, 2883-2886, Florence, Italy 1997.
185. Rajarajan J., Removal of humic substances from water by coagulation and dissolved air flotation, M.Sc. Dissertation, UCL, London 1993.
186. Ramkrishna D., The status of population balances, *Rev. Chem. Eng.*, **3**, 49 (1985).
187. Ramkrishna D., Population Balances. Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering, Academic Press, San Diego 2000.
188. Ramkrishna D. And Mahoney A.W., Population balance modeling. Promise for future, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 595 (2002).
189. Randolph A.D., Larson M.A., Theory of Particulate Processes, Academic Press, Inc., New York 1988.
190. Robinson M., Flocculation. A Literature Survey of Theory and Practice, *Water and Water Engineering*, March, 96 (1964).
191. Rumpf H. The Strength of Granulates and Agglomerates, w Knepper W.A. (ed.), Agglomeration, Wiley & Sons, New York 1962.
192. Rumpf H. and Schubert H., The Behavior of Agglomerates under Tensile Strain, *J. Chem. Eng Japan*, **7**, 294 (1974).
193. Saffman P.G., Turner J.S., On the collision drops in turbulent clouds, *J. Fluid Mech.*, **196**, 599 (1956).
194. Saffman P.G., Turner J.S., On the collision drops in turbulent clouds, Corrigendum, *J. Fluid Mech.*, **1**, 16 (1988).
195. Sander L.M., Theory of fractal growth processes, w Family F. and Landau D.P., (Eds.), Kinetics of Aggregation and Gelation, Elsevier Science, Amsterdam 1984.
196. Sastry K.V.S., Similarity size distribution of agglomerates during their growth by coalescence in granulation or green pelletization, *Int. J. Miner. Processing*, **2**, 187 (1975).
197. Scarlett B., Particle Populations – to balance or not to balance, that is the question, *Powder Techn.*, **125**, 1 (2002).
198. Schaefer D.W., Martin J.E., Wiltzius P.W. and Cannell D.S., Aggregation of colloidal silica, w Family F. and Landau D.P., (Eds.), Kinetics of Aggregation and Gelation, Elsevier Science, Amsterdam 1984.
199. Schmidt P.W., Use of Scattering to Determine the Fractal Dimension, w Avnir D. (Ed.), The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Wiley and Sons, New York 1989.
200. Schumann T.E., Theoretical aspects of the size distribution of fog particles, *J. Roy. Meteor. Soc.*, **66**, 195 (1940).
201. Schuetz S. and Piesche M., A mathematical model of coagulation processes, *Separation/Purification Technology*, **26**, 61 (2002).
202. Selomulya C., Bushell G., Amal R., Waite T.D., Understanding the role of restructuring in flocculation: The application of a population balance model, *Chem. Engng Sci.*, **58**, 327 (2003).
203. Serra T. and Casamitjana X., Effect of the Shear and Volume Fraction on the Aggregation and Breakup of Particles, *AIChE J.*, **44**, 1724 (1998).
204. Sherwin M.B., Shinnar R. and Katz S., Dynamic Behavior of the Well-Mixed Isothermal Crystallizer, *AIChE J.*, **13**, 1141 (1967).
205. Shinnar R., On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels, *J. Fluid Mech.*, **10**, 259 (1961).

206. Sierżputowski A., Dobrzański L., Pomiar mocy mieszania dla mieszadła wiracyjnego, materiały IX Ogólnokrajowej Konferencji Naukowej Inżynierii Chemicznej i Procesowej, cz. III, Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej, Warszawa 1977.
207. Simons S.J.R., Modelling of aggregating systems: from spheres to fractals, *Powder Technol.*, **87**, 29 (1996).
208. Smit D.J., Hounslow M.J. and Paterson W.R., Aggregation and gelation - I. Analytical solutions for CST and batch operation, *Chem. Engng Sci.*, **49**, 1025 (1994).
209. Smoluchowski M., Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen, *Zeitschr. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1917).
210. Song M., Steiff A. And Weinspach P.M., A very effective method to solve the population balance equation with particle-size growth, *Chem. Engng Sci.*, **52**, 3493 (1997).
211. Sonntag H., Kolloidy, PWN, Warszawa 1982.
212. Sonntag H., Coagulation Kinetics, w Dobiáš B., Coagulation and Flocculation: Theory and Application, Surfactant Science Series, vol.47, Marcel Dekker, New York 1993.
213. Sonntag R.C. and Russel W. B., Structure and Breakup of Floccs Subjected to Fluid Stresses. II. Theory, *J. Coll. Interface Sci.*, **115**, 378 (1987).
214. Spicer P.T. and Pratsinis S.E., Coagulation and Fragmentation: Universal Steady-State Particle-Size Distribution, *AIChE J.*, **42**, 1612 (1996).
215. Stauffer C. E., Emulgatory, WNT, Warszawa 1999.
216. Stavrinides S., Ayazi Shamlou P. and Hoare M., Effects of engineering parameters on the precipitation, recovery and purification of proteins, w Ayazi Shamlou P. (Ed.), Processing of Solid-Liquid Suspensions, Butterworth-Heinemann, Oxford 1993.
217. Stockmayer W.H., Theory of molecular size distribution and gel formation in polymerization, *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943).
218. Stręk F., Mieszanie i mieszalniki, WNT, Warszawa 1971.
219. Stroh G., The Effect of Coagulation and Flocculation on the Filtration Properties of Suspensions Incorporating a High Content of Fines, w Dobiáš B., Coagulation and Flocculation: Theory and Application, Surfactant Science Series, vol.47, Marcel Dekker, New York 1993.
220. Sutherland D.N., A Theoretical Model of Floc Structure, *J. Coll. Interface Sci.*, **25**, 373 (1967).
221. Svarovsky L., Characterization of Particles Suspended in Liquids, w Svarovsky L., Solid-Liquid Separation, Butterworth, London 1990.
222. Synowiec P., Jones A.G. and Ayazi Shamlou P., Crystal break-up in turbulently agitated suspensions, *Chem. Engng Sci.*, **48**, 3485 (1993).
223. Talaga J., Badania parametrów turbulencji cieczy w mieszalniku, *Inż. Chem. Proc.*, **22**, 3E, 1387 (2001).
224. Tambo N. and Hozumi H., Physical characteristics of flocs II. Strength of flocs, *Water Res.*, **13**, 421 (1979).
225. Tambo N. and Watanabe Y., Physical characteristics of flocs I. Floc density function of aluminium floc, *Water Res.*, **13**, 409 (1979).
226. Thomas C.R., Shear effects on cells in bioreactors, w Ayazi Shamlou P. (Ed.), Processing of Solid-Liquid Suspensions, Butterworth-Heinemann, Oxford 1993.
227. Thomas D.G., Turbulent Disruption of Floccs in Small Particle Size Suspensions, *AIChE J.*, **10**, 517 (1964).
228. Thomas D.N., Judd S.N. and Fawcett N., Flocculation modelling: a review, *Water Res.*, **33**, 1579 (1999).

229. Tojo K., Miyanami K., and Yano T., Liquid-liquid extraction in a multistage vibrating-disc column with concurrent gas-liquid flow, *J. Chem. Eng Japan*, **8**, 122 (1975).
230. Tojo K., Miyanami K., Minami I. and Yano T., Power Dissipation in a Vibrating-Disc Column, *Chem. Eng J.*, **17**, 211 (1979).
231. Tomi D.T. and Bagster D.F., The Behaviour of Aggregates in Stirred Vessels. Part I - Theoretical Considerations on the Effects of Agitation, *Trans IChemE*, **56**, 1 (1978).
232. Tomi D.T. and Bagster D.F., The Behaviour of Aggregates in Stirred Vessels. Part II - An Experimental Study of the Flocculation of Galena in a Stirred Tank, *Trans IChemE*, **56**, 9 (1978).
233. van de Ven T.G.M. and Mason S.G., The microrheology of colloidal dispersions. VII. Orthokinetic doublet formation of spheres, *Colloid and Polymer Sci.*, **255**, 468 (1977).
234. Verkoijen D., Pouw G.A., Meesters G.M.H. and Scarlet B., Population balances for particulate processes – a volume approach, *Chem. Engng Sci.*, **57**, 2287 (2002).
235. Vicsek T., *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, Singapore 1992.
236. Vold M.J., Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension. *J. Coll. Interface Sci.*, **18**, 684 (1963).
237. Walas S.M., *Modeling with Differential Equation in Chemical Engineering*, Butterworth-Heinemann, Stoneham 1991.
238. Wachi S. and Jones A.G., Dynamic modelling of particle size distribution and degree of agglomeration during precipitation, *Chem. Engng Sci.*, **47**, 3145 (1992).
239. Weitz D.A. and Huang J.S., Self similar structures and the kinetics of aggregation of gold colloids, w Family F. and Landau D.P., (Eds.), *Kinetics of Aggregation and Gelation*, Elsevier Science, Amsterdam 1984.
240. Weitz D.A. and Oliveria M., Fractal Structures Formed by Kinetic Aggregation of Aqueous Gold Colloids, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1433 (1984).
241. White A.J. and Hounslow M.J., Modelling droplet size distributions in polydispersed wetstream flows, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **43**, 1873 (2000).
242. Williams R.A., *Colloid and Surface Engineering*, Butterworth-Heinemann, Oxford 1992.
243. Wolska-Bochenek J., Borzymowska A., Chmaj J., Tryjarska M., *Zarys teorii równań całkowych i równań różniczkowych cząstkowych*, PWN, Warszawa 1981.
244. Wójcik J., Jones A.G., Particle disruption of precipitated CaCO<sub>3</sub> crystal agglomerates in turbulently agitated suspensions, *Chem. Engng Sci.*, **53**, 1097 (1998).
245. Wójcik J. Jones A.G., Dynamics and stability of continuous MSMR agglomerative precipitation: numerical analysis of the dual particle coordinate model, *Computers Chem. Engng*, **22**, 535 (1998).
246. Wright H. and Ramkrishna D., Solutions of inverse problems in population balances - I. Aggregation kinetics, *Computers Chem. Eng.*, **16**, 1019 (1992)
247. Yan Z. and Deng Y., Cationic microparticle based flocculation and retention systems, *Chem. Eng J.*, **80**, 31 (2000).
248. Yao-de Yan, Burns J.L., Jameson G.J. and Biggs S., The structure and strength of depletion force induced particle aggregates, *Chem. Eng. J.*, **80**, 23 (2000).

249. Yuu S., Fukui Y. and Miyatani T., Turbulent disruption and agglomeration of fly ash particles in a stirred tank, *Chem. Engng Sci.*, **40**, 1759 (1985).
250. ZETAG and MAGNAFLOG, High efficiency polyelectrolytes for municipal sewage and industrial wastewater treatment, materiały reklamowe firmy Allied Colloids Ltd., Wlk. Brytania 1993.
251. ZETAG 63, Cationic Polyelectrolyte, Technical and Processing Data, Allied Colloids Ltd., Wlk. Brytania 1994.
252. Zielewicz-Madej E., *Badania nad zależnością między zmianami charakterystyki kondycjonowanych osadów ściekowych a efektami ich odwadniania*, praca dokt., Politechnika Śl., Gliwice 1984.
253. Zwietering N., Suspending of solid particles in liquid by agitators, *Chem. Engng Sci.*, **8**, 244 (1958).

## POWSTAWANIE I ROZPAD AGREGATÓW CIAŁA STAŁEGO ZAWIESZONYCH W CIECZY

### Streszczenie

W pracy podjęto teoretyczno-doświadczalną analizę zachodzących równocześnie procesów powstawania i rozpadu agregatów ciała stałego zawieszonych w mieszanej cieczy. Dokonano przeglądu prac dotyczących powstawania i rozpadu agregatów. Przeprowadzono badania doświadczalne związane z tymi procesami dla dwóch rodzajów pyłu kredowego i czterech rodzajów monodispersyjnych kulek z lateksu zawieszonych w wodzie destylowanej w obecności wielkocząsteczkowego, polimerowego związku powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej Zetag 63. Doświadczenia wykonano na dwóch instalacjach laboratoryjnych wyposażonych w mieszadła: turbinowe (dwa rodzaje), wibracyjne (trzy rodzaje) i śmigłowe. Badania dotyczyły warunków, w których ruch cieczy w mieszalniku miał charakter burzliwy. Pomiar dla pojedynczej serii prowadzono początkowo dla niższych wartości średniej globalnej szybkości dyssypacji energii  $\langle \epsilon \rangle$ , uzyskując agregację, a po osiągnięciu stanu ustalonego wprowadzano skokową zmianę  $\langle \epsilon \rangle$ , powodując rozpad dopiero co powstałych agregatów. Dla kulek z lateksu ograniczono się do etapu z przeważającą agregacją. Próbkę zawiesiny pobierane w ściśle określonych interwałach czasowych analizowano pod kątem składu ziarnowego i średnich rozmiarów Sautera populacji agregatów  $d_{32}$  w laserowych analizatorach cząstek (Malvern 3600Ec i Analysette 22 firmy Fritsch).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zachodzące w mieszalnikach procesy agregacji i rozpadu dążą w swym przebiegu do osiągnięcia stanu dynamicznej równowagi, a wartość  $\langle \epsilon \rangle$  decyduje o tym, czy przeważa agregacja lub rozpad. Agregacja zachodziła zgodnie z mechanizmem ortokinetycznym, a rozmiary cząstek pierwotnych i agregatów przemawiały za dominującym wpływem procesów zachodzących w lepkościowym podzakresie dyssypacji energii kinetycznej turbulencji. Rozpad miał charakter kawałkowy, potwierdzony przez uzyskane wyniki rozkładów ziarnowych oraz zdjęcia mikroskopowe próbek agregatów (mikroskopy typu Vickers i Olympus CH30). Oba procesy miały charakter częściowo odwracalny.

Do opisu ewolucji agregatów wykorzystano model matematyczny (w dwóch wersjach) oparty na metodzie dyskretyzacji skupionej równań bilansu populacji (RBP) i połączony z odpowiednimi założeniami dotyczącymi kinetyki procesu i struktury agregatów. W wersji

niefraktalnej modelu założono stałą porowatość agregatów, a w wersji fraktalnej przyjęto, że agregaty są fraktalami masowymi opisanymi jednym wymiarem fraktalnym  $d_f$  w całym zakresie rozmiarów. W modelowaniu kinetyki, w celach upraszczających, nie brano pod uwagę lokalnych warunków przepływu w mieszalniku, natury sił odpowiedzialnych za agregację i rozpad, a także kompozycji zawiesiny, uzależniając parametry kinetyczne agregacji i rozpadu  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ , wyłącznie od rozmiarów agregatów i ich struktury. W rozwiązaniu układu RBP zastosowano specjalnie opracowaną procedurę w języku Turbo Pascal, którą wyznaczano optymalne wartości  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$  w taki sposób, aby uzyskać najlepsze dopasowanie rozkładów ziarnowych obliczonych za pomocą modelu i otrzymanych w doświadczeniach. Uzyskano zadowalającą zgodność rozkładów ziarnowych dla obu wariantów modelu. Na podstawie otrzymanych wyników dobrano postać funkcji rozpadu (parametr  $a = 1/3$ ) oraz przeanalizowano wpływ średniej globalnej szybkości dyssypacji energii  $\langle \epsilon \rangle$  na  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ . Stwierdzono, że główną przyczyną zróżnicowania wyników otrzymanych dla mieszadeł różnego typu są różne wartości współczynnika prawdopodobieństwa zderzeń i inna odporność agregatów na rozpad.

Badania eksperymentalne pozwoliły na identyfikację mechanizmów agregacji i rozpadu w złożonym przypadku, gdy procesy te występują równocześnie. Zaproponowany model matematyczny (pomimo pewnych założeń upraszczających) wraz z opracowaną procedurą obliczeń numerycznych, pozwalający na wyznaczenie optymalnych wartości parametrów kinetycznych  $\beta_{a,0}$  i  $\beta_{r,0}$ , może być z powodzeniem stosowany do opisu podobnych układów fizykalnych. Nie otrzymano jednoznacznej odpowiedzi dotyczącej wyboru wariantu niefraktalnego lub fraktalnego modelu. Można natomiast sądzić, że skomplikowanie modelu przez założenie innego charakteru funkcji rozpadu, przyjęcie multifraktalnej struktury agregatów, jak również uwzględnienie wpływu rozkładu chwilowych wartości szybkości dyssypacji energii w zawieszynie na kinetykę procesu powinno poprawić dokładność otrzymanych wyników.

## FORMATION AND BREAKAGE OF SOLID AGGREGATES SUSPENDED IN LIQUID

### Abstract

A theoretically experimental analysis dealing with simultaneously occurring aggregation and breakage processes of solid particles suspended in liquid has been presented. A survey of literature concerning processes mentioned has been performed. The experimental tests for two types of chalk particles, four monodispersed latex spheres suspended in water in the presence of high-molecular, polymer surfactant called Zetag 63 have been carried out. The experiments were performed in two laboratory set-ups equipped with: the turbine (two types), vibrating (three types) and propeller impellers. Suspension in a tank was stirred turbulently in all cases. A typical measuring run started at a lower value of bulk-averaged energy dissipation rate in the tank,  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$ , for which aggregation was obtained. Then, when steady state was achieved, a step change in  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  was introduced and breakage of just formed aggregates took place. For latex spheres tests were restricted to the period with prevailing aggregation. Samples of suspensions were taken in appropriate time intervals and analysed in the laser particle analysers for PSD and the Sauter mean diameter of aggregates,  $d_{32}$  (Malvern 3600Ec and Analysette 22 of Fritsch).

It has been stated that aggregation and breakage processes have a tendency to obtain a state of dynamic equilibrium, and in their course a value of  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$  decided which of them (i.e. aggregation or breakage) prevailed. The mechanism of aggregation exhibited the orthokinetic characteristic while a size of initial particles and aggregates proved the viscosity subrange of turbulence. Breakage showed the lump characteristics confirmed by a shape of PSDs and microscopic photographs of aggregates (microscopes: Vickers and Olympus CH30).

In description of the aggregate evolution, a mathematical model (in two versions) based on lumped discrete population balance equations solving method and appropriate assumptions dealing with the process kinetics and aggregate structure was employed. In the non-fractal version, it was assumed that aggregates showed a constant porosity, whereas in the fractal version it was assumed that aggregates represented mass fractal objects described by one fractal dimension,  $d_f$ , in the whole size range. In kinetics modelling, due to simplifying approach, local flow conditions in the tank, characteristic of aggregation and breakage forces and also composition of suspension have not been taken into account. Process kinetic

parameters,  $\beta_{a,0}$  and  $\beta_{r,0}$ , depended only on aggregate size and structure. The population balance equations were solved using specially written procedure in Turbo Pascal language. The procedure enabled one to calculate optimum values of  $\beta_{a,0}$  and  $\beta_{r,0}$  in such a way that the best fit of experimental and measured PSDs was obtained. An acceptable compatibility between PSDs was achieved for both variants of the model. Based on the calculation results, the best shape of breakage function was selected (parameter  $a = 1/3$ ) and an influence of the bulk-averaged energy dissipation rate,  $\overline{\langle \varepsilon \rangle}$ , on  $\beta_{a,0}$  and  $\beta_{r,0}$  was determined. The main reason of differentiation of the results for different impeller types lies possibly in different values of aggregation probability coefficients and different aggregates' resistance against breakage.

The researches carried out enabled one to identify correctly aggregation and breakage mechanisms in such a compound case where both of them occurred simultaneously. The mathematical model proposed (despite a number of simplified assumptions), together with the numerical procedure for calculation of the values of kinetic parameters,  $\beta_{a,0}$  and  $\beta_{r,0}$ , can be successfully used in a description of physically similar systems. However, an unequivocal answer concerning the selection between the non-fractal and fractal model variant has not been obtained. Introduction of a more compound breakage function, multifractal character of aggregates or an influence of energy dissipation rate distribution in the tank should improve the model.

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**  
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel. (0-32) 237-13-81  
<http://wydawnictwo.polsl.pl>

**Sprzedaż i Marketing**  
tel. (0-32) 237-18-48  
[wydawnictwo\\_mark@polsl.pl](mailto:wydawnictwo_mark@polsl.pl)

Nakł. 100+50	Ark. wyd. 10	Ark. druk. 8,375	Papier offset. 70x100,80g
Oddano do druku 1.02.2005 r.	Podpisano do druku 1.02.2005 r.		Druk ukończ. w lutym 2005 r.

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1  
zam. 54/05

## Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

### GLIWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Akademicka 2 (237-17-87)
- ◆ „FORMAT” – Akademicka 5 (architektura i budownictwo)
- ◆ „LAMBDA” – ul. Akademicka 2 (237-21-40)
- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Akademicka 16 (automatyka, elektronika, informatyka)
- ◆ „ŻAK” – ul. Kaszubska

### RYBNIK

- ◆ „ORBITA” – ul. Rynek 12
- ◆ „NEMEZIS” – ul. Hallera 26

### ŁÓDŹ

- „POLITECHNIKA 100” – ul. Żeromskiego 116 PŁ.
- Hurtownia „BIBLIOFIL” – ul. Jędrowizna 9a (042) 679-26-77

### KATOWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Krasińskiego 8
- ◆ Hurtownia „DIK” – ul. Dulęby 7 (032) 204-82-30
- ◆ Hurtownia „JERZY” – ul. Słoneczna 24 (258-99-58)

### TYCHY

- ◆ „I Ja Tours” – ul. Piłsudskiego 10 (217-00-91 w.130)

### ZABRZE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Roosevelta 26

### KRAKÓW

- ◆ Techniczna – ul. Podwale 4 (012) 422-48-09
- ◆ Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30

### GDAŃSK

- ◆ EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

### WARSZAWA

- ◆ Studencka – Pl. Politechniki 1 (022) 628-77-58
- ◆ Techniczna – ul. Kaliskiego 15 (022) 666-98-02
- ◆ Techniczna – ul. Świętokrzyska 14
- ◆ MDM – ul. Piękna 31

### BIAŁYSTOK

- ◆ Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Wiejska 45 c

### POZNAŃ

- ◆ Księgarnia „POLITECHNIK” – ul. Piotrowo 3 (061) 665-23-24
- ◆ Księgarnia Techniczna – ul. Półwiejska 28 (061) 659-00-38

### NOWY SĄCZ

- ◆ Księgarnia „ATOM” – ul. Hoffimanowej 3 (018) 446-08-72

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

P3345/05

Druk: Drukarnia Gilwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50

149