

mgr inż. Grzegorz Tyl

Zakład Inżynierii i Dynamiki Reaktorów Chemicznych

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej

## **Streszczenie rozprawy doktorskiej**

### **Zastosowanie równań bilansu populacji do modelowania procesów w układach dyspersyjnych ciecz-ciało stałe**

Niniejsza rozprawa doktorska zostaje przedstawiona w formie zbioru recenzowanych publikacji naukowych, w których zawarto wyniki badań nad zastosowaniem równań bilansu populacji do modelowania matematycznego układów rozproszonych ciecz-ciało stałe. Szczególną uwagę w niniejszej pracy doktorskiej poświęcono układom rozproszonym cząstek krzemionki, ze względu na przemysłowe aplikacje tego typu układów przez firmę Solvay, która wspierała prowadzone badania.

Praca ta porusza dwa zasadnicze aspekty modelowania matematycznego układów rozproszonych przy pomocy równań bilansu populacji: fizyczny oraz numeryczny. Pierwszy z nich koncentruje się na opisie matematycznym procesu agregacji cząstek stałych w reżimie perykinetycznym oraz ortokinetycznym, w szczególności w kontekście opisu procesu agregacji nanocząstek krzemionki. Ponadto, bazując na analizie charakterystycznych stałych czasowych, rozszerzony został kernel agregacji, umożliwiający określenie częstości zderzeń cząstek stałych zawieszonych, w znajdującej się w reżimie przepływu burzliwego, ciekłej fazy ciągłej. Wykorzystując teorię DLVO w pracy rozważano przypadki znaczących oddziaływań międzycząsteczkowych. Poza siłami DLVO, które najczęściej jako jedyne brane są pod uwagę przy modelowaniu matematycznym agregacji, wprowadzono dodatkowo efekt sił hydrofobowych, co osiągnięto poprzez zastosowanie zmodyfikowanej stałej Hamakera dla agregacji cząstek z warstwą hydrofobową. Wpływ sił hydrofobowych rozważano również przy opisie oddziaływań między cząstką, a pęcherzem gazu w procesie flokulacji. W pracy zbadany został wpływ struktury przepływu fazy ciągłej na częstość zderzeń cząstek. Wyniki modelowania i symulacji pokazały jednoznacznie, że agregacja cząstek jest bardziej efektywna pod względem energetycznym w przypadku przepływu rozciągającego, aniżeli w prostym przepływie ścinającym. Oba typy przepływów występują w reżimie przepływu burzliwego,

więc przedstawiony w pracy wniosek ma duże znacznie praktyczne. Metoda numeryczna stosowana w symulacjach została w pracy wykorzystana do walidacji uproszczonych rdzeni agregacji opublikowanych w literaturze. Dla układów, w których szybkość agregacji limitowana jest szybkością powierzchniowej reakcji chemicznej, wyprowadzone zostało wyrażenie na efektywność zderzeń bazujące na relacji między charakterystycznymi skalami czasowymi względnego ruchu cząstek oraz reakcji chemicznej, odpowiedzialnej za utworzenie trwałego agregatu. Przeprowadzona analiza pozwoliła wysnuć wniosek, że w przypadku tego typu układów istnieje pewien rozmiar cząstek, poniżej którego agregacja nie zachodzi. Wynika to z faktu występowania zbyt intensywnych ruchów Browna, co w konsekwencji uniemożliwia trwale związanie się cząstek w wyniku powierzchniowej reakcji chemicznej. Na podstawie przedstawionych rezultatów można uzasadnić fakt, że agregaty krzemionkowe zwykle tworzone są ze względnie monodispersyjnych cząstek pierwotnych. Powyższe rozważania zostały w niniejszej pracy z powodzeniem wykorzystane do przewidywania czasu żelowania krzemionki dla szeregu parametrów procesowych, a następnie uzyskane wyniki porównano z danymi doświadczalnymi.

Drugim aspektem poruszonym w niniejszej rozprawie jest aspekt numeryczny. W przypadku równań bilansu populacji, po transformacji momentów, człony nieliniowe wymagają zastosowania dodatkowych równań zamykających. W przedstawionej rozprawie metoda kubatury Gaussa (GC) została zaproponowana do rozwiązywania wielowymiarowych nieliniowych równań bilansu populacji. Przybliża ona rozkład własności fazy rozproszonej poprzez zbiór funkcji  $\delta$ -Diraca w przestrzeni wielowymiarowej, które wraz z odpowiadającymi im wagami posiadają tę cechę, że zachowują wartości momentów rozkładu wejściowego. W przypadku zaproponowanej metody, zamiast tradycyjnie stosowanych algorytmów inwersyjnych, wagi oraz współrzędne położenia wybierane są przez zastosowanie algorytmów programowania liniowego, mając do dyspozycji punkty znajdujące się wewnątrz predefiniowanej siatki numerycznej utworzonej w wielowymiarowej przestrzeni kartezjańskiej. Taka procedura pozwala na przybliżanie rozkładów o dowolnej liczbie wymiarów. Wprowadzony algorytm numeryczny został zastosowany do modelowania procesów wielowymiarowej krystalizacji (na przykładzie procesu dwu- i trój-wymiarowego wzrostu kryształów), agregacji cząstek stałych z jednoczesną restrukturyzacją oraz w końcu rozpadu kropelek z wymianą masy między fazą ciągłą, a fazą rozproszoną.

Kolejnym algorytmem numerycznym wprowadzonym w niniejszej rozprawie jest metoda zamknięcia układu równań bilansu populacji w przypadku modelowania procesu

rozpuszczania cząstek stałych. Zaproponowana metoda bazuje na rozwinięciu w szereg Grama-Charliera i pozwala na wydajne obliczanie wartości funkcji gęstości rozkładu w poszczególnych punktach domeny oraz na odtworzenie funkcji gęstości w każdym kroku czasowym symulacji, nie powodując przy tym znaczącego wzrostu kosztów obliczeniowych. Wprowadzony algorytm został sprawdzony poprzez symulację układów posiadających rozwiązanie analityczne, a następnie został użyty do symulacji procesu starzenia Ostwalda na przykładzie cząstek krzemionki. Otrzymane wyniki zostały porównane z danymi doświadczalnymi okresowej precypitacji krzemionki, potwierdzając tym samym wysnutą uprzednio hipotezę, że starzenie Ostwalda jest głównym mechanizmem wzrostu cząstek podczas początkowego okresu produkcji krzemionki metodą moką. Zaproponowana w pracy metoda bazująca na rozwinięciu w szereg Grama-Charliera może być również z powodzeniem uogólniona do układów rozproszonych ciec-ciecz, w celu opisu ewolucji rozkładów rozmiarów kropeł, w tym opisu rozpuszczania kropeł na skutek transportu masy do fazy ciągłej.

Słowa kluczowe: bilans populacji, agregacja, starzenie Ostwalda, metoda momentów, rozwinięcie Grama-Charliera

Gregor Tyj