

## Maciej STASZAK

e-mail: maciej.staszak@put.poznan.pl

Zakład Inżynierii Procesowej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Modelowanie niestacjonarnego przenoszenia masy na granicy międzyfazowej techniką CFD

### Wstęp

Modelowanie zjawisk adsorpcji oraz międzyfazowego transportu masy za pomocą techniki CFD jest na tyle złożonym zagadnieniem, że dotychczas nie doczekało się pełnej realizacji w żadnym z dostępnych kodów, czy to komercyjnych (np. *Ansys/Fluent*, *CFX*) czy też akademickich (*CFDLIB*). Zaproponowany oraz zbudowany model otwiera możliwości prowadzenia obliczeń transportu masy do oraz przez granicę międzyfazową przy uwzględnieniu zjawisk adsorpcji oraz nierównomierności rozkładu napięcia międzyfazowego i związanej z tym zmienności geometrii powierzchni międzyfazowej.

Wykorzystana w pracy technika CFD opiera się na równaniach *Naviera-Stokesa* do rozwiązywania zagadnień przepływu płynów. W pracy wykorzystane zostało tzw. sformułowanie niezachowawcze (*pressure based*). Oznacza to, że bezpośrednio zmiennymi rozwiązanymi są pola gęstości, prędkości oraz w wielu przypadkach temperatury. Dopiero na ich podstawie wyznacza się pozostałe zmienne, takie jak pole ciśnień. Równania *Naviera-Stokesa* w sformułowaniu niezachowawczym konstruowane są jako układ równań różniczkowych cząstkowych:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\rho v_i)_i = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial v_j}{\partial t} + \rho v_{j,i} v_i + p_j - \tau_{ij,i} - \rho F_j - F_v = 0 \quad (2)$$

gdzie:

 $\rho$  – gęstość, $v$  – prędkość, $p$  – ciśnienie, $\tau$  – element tensora naprężeń lepkościowych, $F$  – siła ciężkości, $F_v$  – objętościowa siła źródłowa. $i, j$  – kierunki układu współrzędnych, którym opisuje się przestrzeń obliczeń.

Zasadnicza idea rozwiązywania polega na dyskretyzacji (podziale) przestrzeni, w której odbywa się przepływ, na mniejsze objętości zwane objętościami kontrolnymi.

Jednym z popularnych podejść stosowanych przy modelowaniu układów wielofazowych jest model *volume of fluid* [1]. Jest to matematyczny model domknięcia dołączany do jądra techniki CFD celem uniknięcia stosowania dodatkowego warunku brzegowego, jaki stanowi granica międzyfazowa, uwzględniający jednak złożoność narzucaną przez termodynamikę oraz fizykochemię powierzchni międzyfazowej. Obliczenia realizowane są w oparciu o bilansowanie objętościowego udziału faz  $\alpha$  w danej objętości kontrolnej tak, aby następnie po rozwiązaniu pola zawartości faz wyznaczyć położenie granicy międzyfazowej zgodnie z zależnością:

$$\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial (\alpha \rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \rho \mathbf{v}) \right) = 0 \quad (3)$$

Budowanie modelowanej powierzchni międzyfazowej realizowane jest za pomocą algorytmów rekonstrukcji geometrycznej, z których najpopularniejszym jest metoda *marching cubes*. W ramach tego algorytmu za pomocą odpowiednio dobranych prymitywów geometrycznych (najczęściej trójkątów) rekonstruuje się położenie oraz kształt powierzchni międzyfazowej. Zatem konstrukcję powierzchni w metodzie *volume of fluid* realizuje się dla przestrzennej lokalizacji o wartości objętościowego udziału faz równego  $\alpha = 1/2$ .

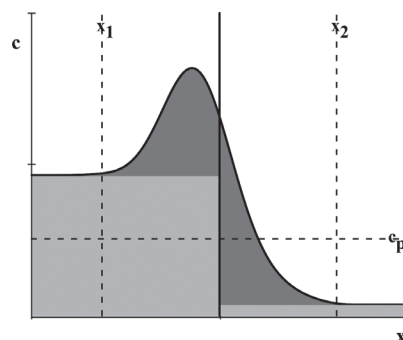
### Model

Na zaproponowany model matematyczny składają się dwa główne etapy:

– obliczanie lokalnych wielkości termodynamicznych na podstawie dobranej izotermy adsorpcji – przy czym możliwe jest zastosowanie dowolnej izotermy adsorpcji, a w przypadku tej pracy wykorzystano izotermę *Szyszkowskiego*. Wielkości te to nadmiar powierzchniowy i napięcie międzyfazowe. Dodatkowo wyznaczony zostaje kąt zwilżania oraz strumień dyfundującej masy związku powierzchniowo czynnego.

– osadzenie wyliczonych wielkości w trójwymiarowej przestrzeni przepływu (wektoryzacja odpowiednich wielkości) oraz ich propagacja wraz z ewolucją powierzchni międzyfazowej.

Ponieważ wszelkie pomiary tensjometryczne operują pojęciem względnego nadmiaru powierzchniowego  $\Gamma$  zatem nie można określić tymi technikami absolutnej ilości materii zaadsorbowanej na powierzchni. Problem ten rozwiązuje się w proponowanym modelu poprzez ograniczenie ilości geometrycznych stopni swobody dla lokalizacji powierzchni międzyfazowej zdefiniowanej w sensie *Gibbsa* [2].



Rys. 1. Położenie koncepcyjnej powierzchni międzyfazowej *Gibbsa* dla układu wieloskładnikowego dla zerowego nadmiaru absolutnego składnika o przedstawionym profilu koncentracji

Gdy powierzchnię *Gibbsa* ustawi się w takim miejscu, że absolutny nadmiar wybranego składnika o indeksie 1 staje się równy zero wtedy:

$$\Gamma_i^l = \Gamma_i^p \quad (4)$$

Zatem modelowe położenie powierzchni *Gibbsa* decyduje o tym, czy wystarczy rozważać jedynie nadmiar absolutny (równy względny), czy również nadmiar względny wyrażony względem innego składnika. Nadmiar względny jest wielkością mierzalną, natomiast nadmiar bezwzględny nie jest mierzony poprzez pomiar napięcia. Zatem lokalizacja koncepcyjnej powierzchni *Gibbsa*, określana ze względu na koncentracje składników w fazach objętościowych, zaproponowana została w tej pracy jako położenie  $x_p$  spełniające równanie:

$$\int_{x_1}^{x_p} c(x) - c(x_1) dx = \int_{x_p}^{x_2} c(x) - c(x_2) dx \quad (5)$$

W powyższym równaniu całki są całkami liniowymi w kierunku wektora normalnego powierzchni międzyfazowej.

Sytuacja jednak znacznie się komplikuje, gdy do czynienia mamy z przypadkiem, gdy powierzchnia jest zakrzywiona. O położeniu powierzchni decydują wtedy siły utrzymujące powierzchnię w stanie równowagi, które wiąże się z jej geometrią równaniem *Younga-Laplace'a*.

Różnica ciśnień pomiędzy fazami, która jest zwykle czynnikiem sprawczym zakrzywania się powierzchni, jest wprost proporcjonalna

do jej krzywizny. Współczynnikiem proporcjonalności jest napięcie międzyfazowe, które reprezentuje tutaj siłę reakcji na objętościowe siły ciśnieniowe.

Podsumowując, położenie modelowej powierzchni międzyfazowej obierane jest w sposób arbitralny poprzez założenie, że powierzchnia ta jest powierzchnią ekwimolarną.

W przypadku, gdy w danej fazie występują rozpuszczone substancje aktywne powierzchniowo lokalizacja modelowej powierzchni *Gibbsa* realizowana jest na zasadzie wyboru składnika, którego nadmiar równy zero identyfikuje położenie ekwimolarną powierzchni międzyfazowej.

Dane eksperymentalne opisane zostały za pomocą izotermy *Szyszkowskiego*:

$$\gamma_{\text{exp}}^{\text{Sz}} = \gamma_0 \left[ 1 - B \ln \left( \frac{C_{\text{exp}}}{A} + 1 \right) \right] \quad (6)$$

aby z kolei na podstawie współczynników *A* i *B* wyznaczyć nadmiar powierzchniowy:

$$\Gamma_{\text{exp}} = \frac{B\gamma_0 C_{\text{exp}}}{RT(C_{\text{exp}} + A)} \quad (7)$$

oraz ostatecznie strumień masy, zgodnie z zależnością:

$$J_{\text{ads}} = \frac{d\Gamma}{dt} \quad (8)$$

Taki schemat pozwala na pominięcie konieczności kłopotliwego wyznaczania współczynników dyfuzji w warstwie adsorpcyjnej [3].

Bardzo istotnym elementem modelu jest rozwiązanie problemu przenoszenia informacji o powierzchni międzyfazowej (propagacja wielkości powierzchniowych) podczas jej niestacjonarnej ewolucji. Nie istnieją bowiem w technice CFD żadne mechanizmy pozwalające na definicję parametrów powierzchniowych ściśle powiązanych z granicą międzyfazową.

Proponowany model rozwiązuje ten problem poprzez zastosowanie koncepcji markerów, czyli wirtualnych cząstek niosących informację o powierzchni międzyfazowej w trakcie jej ewolucji oraz podczas zmian jej geometrii. Podstawową wielkością, która jest w ten sposób propagowana jest nadmiar powierzchniowy (*I*) substancji. Realizacja propagacji tej wielkości daje możliwość liczenia strumienia masy dyfundującej do powierzchni międzyfazowej oraz lokalnych zmian napięcia międzyfazowego.

### Opis algorytmu

**Przed pierwszą iteracją** procedury numerycznego rozwiązywania równań *Naviera-Stokesa*:

0. przygotowanie markerów bazując na polu objętościowego udziału faz (równanie (3)).

**Po pierwszej oraz w trakcie dalszych iteracji:**

1. projekcja markerów po polu prędkości (razem z wartościami nadmiarów powierzchniowych),
2. tworzenie nowych markerów bazując na polu objętościowego udziału faz (równanie (3)),
3. interpolacja z markerów projekcyjnych na markery bieżące,
4. identyfikacja objętości kontrolnej, w której znajduje się dany marker,
5. przeniesienie wartości z markera do komórki,
6. obliczenie oraz dodanie źródła masy do objętości kontrolnej,
7. przeniesienie wartości z objętości kontrolnej do markera,
8. skopiowanie markera projekcyjnego do markera bieżącego.

Podział na markery bieżące oraz projekcyjne wynika z technicznej realizacji samego algorytmu i jest konieczny ze względu na odrębny sposób dyskretyzacji równań bilansu pędu (2) oraz bilansu udziału objętościowego faz (3).

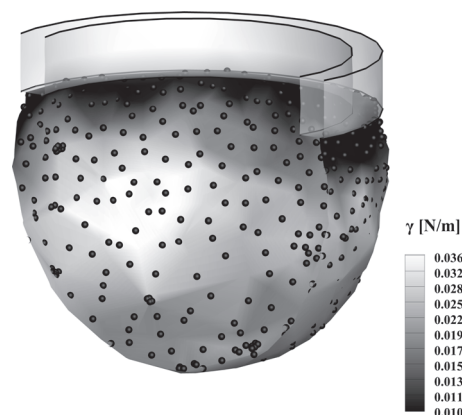
### Weryfikacja eksperymentalna

Eksperymentem, wykonanym techniką kształtu kropli, są pomiary geometrii wiszącej kropli w układzie woda + SDS/toluen.

Dodecylsulfonian sodu (SDS) to typowy anionowy związek powierzchniowo czynny, który jest substancją rozpuszczającą się w fazie wodnej, nie przechodzącą jednak do badanej fazy organicznej. Podczas tworzenia się kropli na rozciągającej się powierzchni międzyfazowej

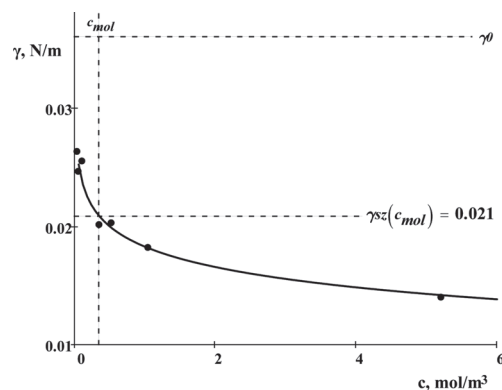
adsorbuje się substancja powierzchniowo czynna (SDS) powodując zmianę napięcia międzyfazowego. Pociąga to za sobą zmianę krzywizny kropli, którą w uproszczony sposób mierzy się wartością laplasjanu, czyli drugą pochodną lokalizacji powierzchni w przestrzeni.

Pomiary wykonano za pomocą aparatu *IT Concept Tracker*. Ze względu na fakt, że pomiary tensjometryczne dają odpowiedź jedynie na temat uśrednionej po całej powierzchni wartości napięcia międzyfazowego, niemożliwa jest weryfikacja obliczonego, zmiennego lokalnie pola napięć międzyfazowych (Rys. 2).



Rys. 2. Profil tworzącej się kropli z umieszczonymi markerami obliczeniowymi

Porównano powierzchniową średnią całkowitą obliczonego napięcia z wartością zmierzoną eksperymentalnie. Przykładowo w przypadku wypychania z kapilary roztworu SDS o  $c_{\text{mol}} = 0,347 \text{ mol/m}^3$  osiąga się wartość napięcia  $\gamma_{\text{eks}} = 0,021 \text{ N/m}$  (Rys. 3). Średnia całkowita napięć obliczonych daje wartość nieco zawyżoną  $\gamma = 0,0275 \text{ N/m}$ .



Rys. 3. Zależność napięcia międzyfazowego od koncentracji w fazie objętościowej (izoterma *Szyszkowskiego*)

### Wnioski

Główną cechą zaproponowanego modelu jest możliwość szacowania rozkładu napięcia międzyfazowego na powierzchni międzyfazowej. Istniejące dotychczas modele w technice CFD nie dają takiej możliwości.

Widać, że model charakteryzuje się szybszą dynamiką niż układy rzeczywiste, co przejawia się większym oraz szybszym obniżaniem się wartości napięcia niż w układzie rzeczywistym.

Dodatkowo wprowadzenie do modelu VOF zmiennego pola napięć międzyfazowych znacznie utrudnia uzbicie każdego kroku obliczeń. Konieczny staje się odpowiedni dobór powiązania pola ciśnienia z polem prędkości (w pracy zastosowano algorytm SIMLEC) oraz szczególnie ważne – ustalenie parametrów metody multigridowej AMG.

### LITERATURA

- [1] J. U. Brackbill, D. B. Kothe, C. Zemach: *J. Computational Physics* **100**, 335 (1992).
- [2] The Collected Works of J. Gibbs; Longmans, Green: New York, 1928.
- [3] K. Staszak, K. Prochaska: *Chem. Eng. Technol.* **28**, 985 (2005).

*Praca wykonana w ramach 32/267/11 DS-PB.*