

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**PRACE NAUKOWE
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Zeszyt 16

Gliwice 2012

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Jerzy Skrzypek Grażyna Bartelmus,
Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Ryszard Pawełczyk

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2012

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 3,7
Druk i oprawa:
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11
tel./fax (071) 78 99 218
argi@wr.home.pl

SPIS TREŚCI

1. Ryszard Pawełczyk, Jolanta Jaschik
Wpływ parametrów konstrukcyjnych i prędkości zderzających się strumieni na czas mikromieszania w dystrybutorze DSP5
2. Rafał Sarzyński
Strategie usuwania nadmiaru biomasy w bioreaktorach strużkowych21
3. Anna Gancarczyk, Bartosz Leszczyński, Andrzej Wróbel, Katarzyna Maresz, Marzena Iwaniszyn, Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej
Piany stałe jako alternatywa dla złoża usypanego w reaktorach trójfazowych31
4. Adam Rotkegel
Obliczenia optymalizacyjne zintegrowanego procesu kondensacji niskotemperaturowej i adsorpcji39
5. Andrzej Burghardt
Eulerowski model przepływu trójfazowego w zastosowaniu do reaktorów strużkowych47

CONTENTS

1. Ryszard Pawełczyk, Jolanta Jaschik
*Influence of construction parameter and velocity of impinging streams
on micromixing time in TPJ-distributor5*
2. Rafał Sarzyński
Strategies to remove excess biomass from trickle-bed bioreactors21
3. Anna Gancarczyk, Bartosz Leszczyński, Andrzej Wróbel, Katarzyna Maresz,
Marzena Iwaniszyn, Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej
Solid foams: alternative for dumper beds in trickle-bed applications31
4. Adam Rotkegel
*Optimization calculations of the integrated process of low-temperature
condensation and adsorption39*
5. Andrzej Burghardt
Eulerian three-phase flow model applied to trickle-bed reactors47

RYSZARD PAWEŁCZYK, JOLANTA JASCHIK

WPŁYW PARAMETRÓW KONSTRUKCYJNYCH I PRĘDKOŚCI ZDERZAJĄCYCH SIĘ STRUMIENI NA CZAS MIKROMIESZANIA W DYSTRYBUTORZE DSP

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Badano intensywność mikromieszania substratów reakcji w dystrybutorze DSP (Dwa Strumienie Prostopadłe). Na podstawie zmierzonych spektrofotometrycznie stężeń produktów reakcji wyznaczono czas mikromieszania, korzystając z modelu inkorporacyjnego J.Villermaux i wsp. Określono wpływ parametrów konstrukcyjnych dystrybutora i prędkości zderzających się strumieni na czas mikromieszania.

The micromixing intensity of reacting substrates in TPJ (Two Perpendicular Jets) was investigated. Based on the concentrations of reactants products measured spectrophotometrically the values of micromixing time was evaluated using incorporating model of J.Villermaux et al. The effect of configuration parameters and stream velocities on the micromixing time was determined.

1. WPROWADZENIE

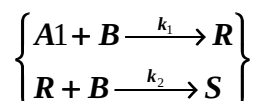
Operacje mieszania występują w wielu gałęziach przemysłu wytwarzających produkty chemiczne o podwyższonej wartości jak żywność, leki, kosmetyki, polimery, kleje, farby [1]. Ważną rolą mieszania jest poprawa kontaktu reagentów. Reakcje chemiczne (transformacje substancji) zachodzą na poziomie molekularnym i istotnie zależą od odległości kontaktujących się cząsteczek. Mieszanie jest szczególnie ważne dla reakcji szybkich jak synteza organiczna, precypitacja chemiczna, krystalizacja, polimeryzacja i reakcje jonowe. Kontrolowanie wielkości cząstek oraz rozkładu ich wielkości powinno dać istotne korzyści, zwłaszcza w przemyśle farmaceutycznym. W praktyce chemicznej precypitacji podkreśla się rolę mieszania strumieni reagentów w powstawaniu stanu przesycenia, które inicjuje nukleację i wzrost cząstek oraz aglomerację. Sposób w jaki reagenty są mieszane, jest czynnikiem decydującym o właściwościach produktu, rozmiarze cząstek i ich rozkładach. Jest też powodem, że kinetyki chemiczne precypitacji są kontrolowane przez przesycenie i pola koncentra-

cji przy czasach reakcji, które w wielu przypadkach, szczególnie w klasycznych zbiornikach z mieszałem, są mniejsze niż charakterystyczny czas mieszania, co może wiązać się z niejednorodnością otrzymywanych kryształów. Ostatecznie cząsteczki są mieszane przez turbulentne wiry małej skali, których rozmiar i prędkość zależą od wkładu energii przekazywanej w dół do skali tych najmniejszych turbulentnych wirów, gdzie mieszanie nazwano mikromieszaniami. Aby badać zjawiska mikromieszania dla urządzeń mieszających zostały opracowane testy chemiczne charakteryzujące mikromieszanie, oparte na śladach chemicznych. Te ślady to produkty reakcji chemicznych wykazujących czułość na mikromieszanie. W prezentowanej pracy zastosowano dwa z opisanych w literaturze układów reakcyjnych do badania procesu mikromieszania [2–7]. Celem pracy było wyznaczenie wartości czasu mikromieszania w dystrybutorze DSP (Dwa Strumienie Prostopadłe) oraz określenie wpływu parametrów konstrukcyjnych dystrybutora i prędkości zderzających się strumieni reagentów na czas mikromieszania.

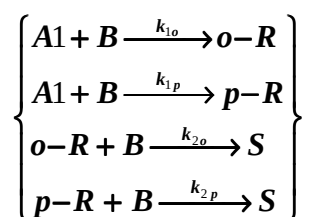
2. MODELOWE UKŁADY REAKCJI

W badaniach skuteczności mikromieszania wykorzystano dwa systemy: reakcje konkurencyjno-następcze między 1-naftolem (A1) i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (B) [2,4,5,7] oraz reakcje konkurencyjno-równoległe [3,6] zachodzące między 1-naftolem (A1), 2-naftolem (A2) i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (B). Stężenia reagentów wynosiły odpowiednio: $7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (A1, A2) oraz $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B). Stężenia reagentów nie były równe, ponieważ zdiazowany kwas sulfanilowy (B) jest z założenia czynnikiem ograniczającym bieg reakcji. Roztwór naftoli buforowano węglanem sodu i kwaśnym węglanem sodu, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, w celu podniesienia pH do wartości równej 10. Roztwór utrzymywano w temperaturze 25°C .

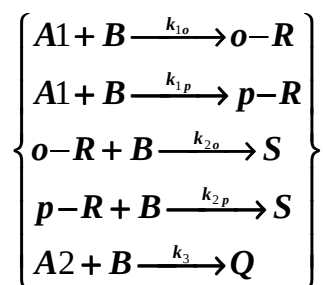
W pierwszym przypadku (A1+B) rozpatrywano mechanizmy reakcji prowadzące do powstania dwóch (R i S) lub trzech (o-R, p-R i S) produktów reakcji, zgodnie z zapisem:



lub



Przez o-R oznaczono 2-[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol, p-R to 4-[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol, a S oznacza 2,4-bis[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol. W drugim układzie ($A1+A2+B$) otrzymuje się 4 produkty reakcji: o-R, p-R, S i Q zgodnie z zapisem:



gdzie Q oznacza 1-[(4'-sulfofenyl)azo]-2-naftol

Stężenia wszystkich składników danego układu reakcyjnego wyznaczano na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych ekstynkcji E mieszaniny po reakcji [4], przy założeniu, że poszczególne składniki absorbują światło niezależnie i zachowane jest prawo Lamberta-Beera. Liniowa regresja dla eksperymentalnych wartości ekstynkcji całkowitej E i literaturowych wartości [3,4] molowych współczynników ekstynkcji poszczególnych produktów ϵ , dla długości fali światła 400-600 nm, pozwoliła wyznaczyć stężenia produktów.

Podział substratu B (zdiazowany kwas sulfanilowy) między produkty reakcji jest definiowany jako wskaźnik intensywności mikromieszania. Dokładny opis stosowanych w badaniach układów reakcyjnych oraz sposób wyznaczania wskaźnika intensywności mikromieszania przedstawiono w pracy [8].

3. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Dystrybutor DSP jest urządzeniem przepływowym, które wytwarza dwa strumienie reagentów rozpuszczonych w wodzie. Posiada dwa przedziały zasilane przez osobne pompy pobierające roztwory z dwóch zbiorników. Przedziały doprowadzają ciecze do wylotów z dystrybutora. Wyloty to dwie osobne dysze ustawione w ten sposób, że dwa wypływające z nich strumienie zderzają się pod kątem prostym. Dysze mają kształt szczeliny o przekroju prostokąta, co nadaje strumieniom kształt filmu cieczy. W wyniku zderzenia strumieni, natychmiast po wyjściu z dystrybutora, powstaje płaski strumień łączny. Dokładny opis konstrukcji, zasadę działania dystrybutorów i schemat instalacji badawczej przedstawiono w pracy [8].

Badania doświadczalne czasu mikromieszania wykonano niezależnie w obydwu wersjach dystrybutora: w dystrybutorze niezanurzonym, ze swobodnie przepływającym w powietrzu połączonym strumieniem reagentów, oraz zanurzonym, z ograniczonym ze względu na bliskość ściany przepływem połączzonego strumienia. Dla każdego typu dystrybutora wykonano badania doświadczalne przy zmiennych parametrach

konstrukcyjnych dystrybutora i dla różnych wartości prędkości zderzających się strumieni. W badaniach zastosowano dystrybutor z dyszami o długości równej 5 mm. Pracowano przy zastosowaniu dysz o szerokości równej 0,5 mm i odległości wzajemnej dysz 0 mm lub 1,3 mm, oraz przy szerokości dysz równej 1 mm i odległości wzajemnej dysz 0 lub 1,8 mm. Dla każdej wersji dystrybutora rozpatrzono więc 4 różne konfiguracje. Przy szerokości dysz równej 0,5 mm prędkość zderzających się strumieni wynosiła od $2,22 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $14,44 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (co odpowiada natężeniu przepływu od 20 do $130 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$), a przy szerokości dysz równej 1 mm prędkość zderzających się strumieni zmieniano od $1,67 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $11,11 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (co odpowiada natężeniu przepływu strumieni substratów od 30 do $200 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$).

Na podstawie wyznaczonych z pomiarów spektrofotometrycznych stężeń składników mieszaniny po reakcji obliczono następnie czas mikromieszania.

4. CZAS MIKROMIESZANIA

Do wyznaczania czasu mikromieszania reagentów wybrano często stosowany model inkorporacyjny. Model ten wywodzi się z wczesnych prac J. Villermoux i był uściślany przez autora i współpracowników [9–11]. Model opiera się na założeniu, że świeża substancja ciekła o odczynie kwaśnym dzieli się na agregaty, które są sukcesywnie atakowane przez otaczający płyn o odczynie zasadowym. Reakcje zachodzą w rosnących agregatach kwasu, gdzie - zakłada się - następuje mieszanie związków reagujących. Prawo wzrostu agregatów kwasu jest funkcją pewnego charakterystycznego czasu inkorporacji t_m , który - zakłada się - jest czasem mikromieszania. Proces inkorporacji zachodzi wskutek formowania się w cieczy wirów małej skali. Wir o zagarnianej objętości V [6,12] rośnie z natężeniem przepływu V/t_m przez dopływ z otoczenia:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{V}{t_m} \quad (1)$$

Ponieważ dyfuzja w obrębie deformowanej i zagarnianej struktury jest zwykle znacznie szybsza niż inkorporacja, zatem stężenie rozważanej substancji „i” wewnątrz zagarnianej struktury jest jednakowe i jest reprezentowane przez C_i . Odpowiadające stężenie w najbliższym otoczeniu rosnącego wiru jest $\langle C_i \rangle$. W reaktorze pracującym przy niskiej prędkości zasilania istnieje pewien czas niezbędny do homogenizacji przepływu i mieszania, więc $\langle C_i \rangle$ jest średnim stężeniem substancji „i” w zbiorniku (w naszym przypadku, w obszarze zderzania strumieni). Tak więc ewentualna „niehomogeniczność” występuje tylko w strefie reakcji ze względu na niewystarczające mikromieszanie. Każdy agregat może być rozpatrywany indywidualnie, bez oddziaływań z innymi. Gdy objętość wprowadzanego kwasu jest mała, $\langle C_i \rangle$ może być uważane za stałe. Równanie bilansu masy dla jednego agregatu jest reprezentatywne dla

wszystkich agregatów. Tak więc bilans masy substancji „i” w strefie reakcji przedstawia równanie:

$$\frac{d(V \cdot C_i)}{dt} = \frac{dV}{dt} \langle C_i \rangle + r_i V \quad (2)$$

gdzie r_i jest szybkością tworzenia „i” w reakcji ($\text{mol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Po modyfikacji [6] równanie (2) ma postać:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} (\langle C_i \rangle - C_i) + r_i \quad (3)$$

Ten bilans masy jest ważny dla burzliwego mikromieszania [6,12]. Przez podstawienie równania (1) do równania (3), autorzy [6] otrzymali:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{\langle C_i \rangle - C_i}{t_m} + r_i \quad (4)$$

Całkując równanie (4) indywidualnie, dla zestawianych parametrów procesowych i geometrycznych dystrybutora, oraz dla równań chemicznych każdego układu testującego, to znaczy odpowiednio dla 2, 3 i 4-ch produktów reakcji, zarówno dla dystrybutora zanurzonego i niezanurzonego, otrzymuje się stężenia wszystkich produktów w rosnącej strefie reakcji jako funkcji czasu t_m . Przed rozpoczęciem obliczeń wprowadzono wartości stałych szybkości reakcji oraz stężenia początkowe reagentów w chwili zetknięcia się dwu oddzielnych strumieni zawierających reagenty A1 (1-naftol) i A2 (2-naftol): stężenia początkowe równe $3,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, oraz B: stężenie początkowe równe $2,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. W temperaturze 25°C , w środowisku o $\text{pH} = 9,9$ stałe szybkości reakcji są następujące [13]: $k_{1o} - 921 \pm 31 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{1p} - 12238 \pm 446 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{2o} - 1,835 \pm 0,018 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{2p} - 22,25 \pm 0,25 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_3 - 124,5 \pm 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Procedurę obliczania stężeń zatrzymuje się, gdy ograniczający reagent, tzn. B zostanie zużyty. Proces iteracji rozpoczynało od przyjęcia wartości czasu mikromieszania $t_m = 1 \text{ ms}$, krok całkowania wynosił $0,01 \text{ ms}$. Po każdym kroku całkowania otrzymywano wartości stężeń wszystkich komponentów danego układu chemicznego, co pozwalało wyznaczyć teoretyczne wskaźniki intensywności mikromieszania. Tak obliczone wartości wskaźników porównywano z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie, na drodze pomiarów spektrofotometrycznych [8]. W chwili zgodności danych eksperymentalnych z danymi obliczeniowymi (z przyjętą w obliczeniach dokładnością, na ogół 1% w stosunku do wartości doświadczalnych), wyznaczona wartość czasu odpowiada czasowi mikromieszania strumieni t_m . Wyznaczone wartości czasów mikromieszania zestawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Wartości czasu mikromieszania dla dystrybutora niezanurzonego
Table 1. The values of micromixing time for unimmersed distributor TPJ

Parametry dystrybutora DSP		Prędkość w dyszach (m/s)	Reagenty			
			1 – naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy		1-naftol + 2-naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy	
Szerokość dysz / odstęp (mm)	Parametr l (mm)		2 produkty	3 produkty	4 produkty	
			t _{mXS(2)} , s	t _{mXS(3)} , s	t _{mXS} , s	t _{mXQ} , s
0,5 / 0	0,707	2,22	0,3343	0,2812	0,0431	0,1170
		3,33	0,3171	0,3165	0,0450	0,1089
		4,44	0,3081	0,2992	0,0475	0,1053
		5,56	0,2839	0,2779	0,0439	0,1204
		6,67	0,3179	0,3126	0,0468	0,1066
0,5 / 1,3	1,868	2,22	0,3362	0,3826	0,0438	0,1144
		3,33	0,2709	0,3016	0,0457	0,1093
		4,44	0,2051	0,2325	0,0481	0,1030
		5,56	0,2307	0,2412	0,0470	0,1064
		6,67	0,2100	0,2355	0,0464	0,1109
1 / 0	1,414	1,67	0,3518	0,4462		
		2,22	0,1268	0,1561	0,0456	0,0922
		2,78	0,0376*	0,1294	0,0455	0,1039
		3,33			0,0453	0,1036
		4,17	0,0296*	0,1227		
		5,56	0,0494*	0,1417	0,0453	0,0998
		7,22			0,0465	0,1064
1 / 1,8	2,973	1,67	0,2594	0,2371		
		2,22	0,2568	0,2492	0,0435	0,1293
		2,78	0,1737	0,1852	0,0447	0,0910
		3,89			0,0434	0,1143
		4,17	0,2286	0,2254		
		5,56	0,2896	0,2496	0,0435	0,0952
		7,22			0,0425	0,1327

* - wartości nieuwzględnione w korelacji (6)

Tabela 2. Wartości czasu mikromieszania dla dystrybutora zanurzonego
Table 2. The values of micromixing time for immersed distributor TPJ

Parametry dystrybutora DSP		Prędkość w dyszach (m/s)	Reagenty			
Szerokość dysz / odstęp (mm)	Parametr <i>l</i> (mm)		1 – naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy		1-naftol + 2-naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy	
			2 produkty	3 produkty	4 produkty	
			t _{mXS(2)} , s	t _{mXS(3)} , s	t _{mXS} , s	t _{mXQ} , s
0,5 / 0	0	3,33	0,0082	0,0367	0,0592	0,0510
		5,56	0,0111	0,0352	0,0560	0,0437
		7,78	0,0071	0,0304	0,0405	0,0383
		11,11	0,0062	0,0266	0,0359	0,0410
		14,44	0,0051	0,0230	0,0259	0,0263
0,5 / 1,3	1,3	3,33	0,0107	0,0381	0,0489	0,0413
		5,56	0,0052	0,1001	0,0405	0,0383
		7,78	0,0049	0,0833	0,0349	0,0184
		11,11	0,0049	0,0726	0,0366	0,0160
		14,44	0,0035	0,0590	0,0240	0,0133
1 / 0	0	3,33	0,0060	0,0308	0,0560	0,0437
		5,56	0,0062	0,0333	0,0489	0,0413
		6,67	0,0055	0,0315	0,0395	0,0399
		8,33	0,0042	0,0243	0,0359	0,0410
		11,11	0,0060	0,0225	0,0296	0,0303
1 / 1,8	1,8	3,33	0,0110	0,0384	0,0567	0,0438
		5,56	0,0052	0,0176	0,0510	0,0413
		6,67	0,0049	0,0207	0,0367	0,0390
		8,33	0,0049	0,0199	0,0328	0,0397
		11,11	0,0035	0,0208	0,0275	0,0316

5. CZAS MIKROMIESZANIA W FUNKCJI PARAMETRÓW KONSTRUKCYJNYCH DYSTRYBUTORA I PRĘDKOŚCI ZDERZAJĄCYCH SIĘ STRUMIENI REAGENTÓW

Na podstawie otrzymanych wartości określono następnie zależność czasu mikromieszania od parametrów konstrukcyjnych i prędkości zderzających się strumieni. W celu ilościowego uwzględnienia wpływu konstrukcji dystrybutora, przyjęto jako wielkość charakteryzującą geometrię dystrybutora parametr l , zdefiniowany w następujący sposób:

$$l = \sqrt{s^2 + (s + d)^2} \quad (5)$$

gdzie s oznacza szerokość dyszy, a d - odległość między dyszami. Parametr ten przyjmuje następujące wartości dla poszczególnych badanych konfiguracji dystrybutora, zarówno zanurzonego jak i niezanurzonego:

szerokość dyszy	odległość między dyszami	parametr geometryczny
0,5 mm	0 mm	0,7071 mm
0,5 mm	1,3 mm	1,8682 mm
1,0 mm	0 mm	1,4142 mm
1,0 mm	1,8 mm	2,9732 mm

5.1. DYSTRYBUTOR NIEZANURZONY

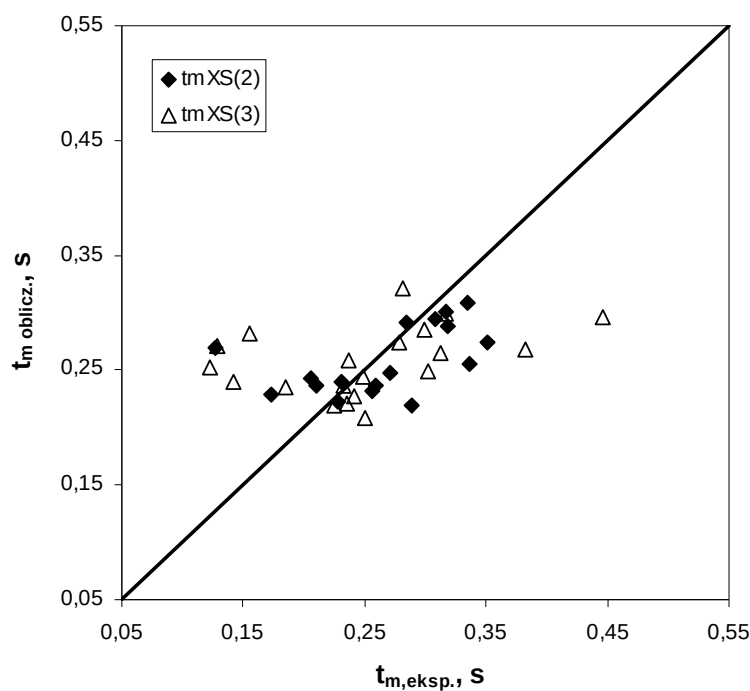
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i uzyskanych wartości czasów wyznaczono następujące korelacje, wiążące czas mikromieszania z parametrami konstrukcyjnymi dystrybutora i prędkością zderzających się strumieni reagentów. Dla układu reakcyjnego 1-naftol+zdiazowany kwas sulfanilowy w dystrybutorze niezanurzonym otrzymano następujące korelacje:

$$t_{mXS(2)} = 3,04 \cdot 10^{-1} u^{-0,065} l^{-0,20} \quad (6)$$

$$t_{mXS(3)} = 3,47 \cdot 10^{-1} u^{-0,18} l^{-0,19} \quad (7)$$

Średni błąd względny korelacji (6) wynosi 18,15 %, a korelacji (7) – 19,07 %.

Z równań (6) i (7) wynika, że dla dystrybutora niezanurzonego, w przypadku gdy reakcja zachodzi między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym, czas mikromieszania maleje wraz ze wzrostem prędkości zderzających się strumieni i ze wzrostem wartości parametru geometrycznego, aczkolwiek wpływ obu tych wielkości jest niewielki. Porównanie wartości czasów mikromieszania wyznaczonych doświadczalnie (na podstawie zmierzonych wartości stężeń składników mieszaniny) i obliczonych według korelacji (6) i (7) przedstawiono na rysunku (1).



Rys. 1. Porównanie wartości czasów mikromieszania $t_{mXS(2)}$ i $t_{mXS(3)}$ wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych wg korelacji (6) i (7); dystrybutor niezanurzony

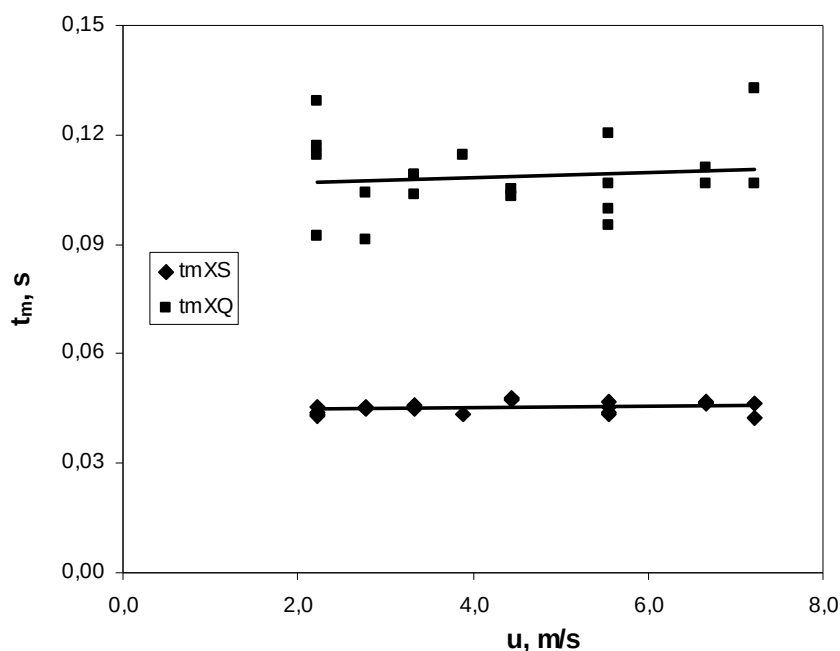
Fig. 1. Experimental values of micromixing time $t_{mXS(2)}$ and $t_{mXS(3)}$ vs. those calculated using equation (6) and (7); unimmersed distributor

Z analizy danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że czas mikromieszania dla układu 1-naftol+2-naftol+zdiazowany kwas sulfanilowy w dystrybutorze niezanurzonym jest praktycznie stały, niezależnie od konstrukcji dystrybutora i prędkości strumieni. Jeszcze lepiej widoczne jest to na rysunku 2, na którym zebrano wszystkie punkty doświadczalne dla tego układu reakcyjnego. Dla tego układu na podstawie otrzymanych wartości czasów mikromieszania wyznaczono następujące zależności:

$$t_{mXS} = 4,41 \cdot 10^{-1} u^{0,022} l^{-0,020} \quad (8)$$

$$t_{mXQ} = 1,05 \cdot 10^{-1} u^{0,018} l^{0,002} \quad (9)$$

Jak widać, wartości wykładników potęgowych dla otrzymanych korelacji są bardzo małe, co potwierdza znikomy wpływ prędkości strumieni i konstrukcji dystrybutora na czas mikromieszania. Średni błąd względny korelacji (8) wynosi 2,58 %, a korelacji (9) – 7,42 %. Gdyby jednak wartości doświadczalne czasu mikromieszania porównać z wartością średniej arytmetycznej, to błąd takiego przybliżenia wynosi: 2,88% dla t_{mXS} i 7,38 % dla t_{mXQ} .



Rys. 2. Zależność czasu mikromieszania t_{mXS} i t_{mXQ} od prędkości zderzających się strumieni reagentów dla dystrybutora niezanurzonego

Fig. 2. The micromixing times t_{mXS} and t_{mXQ} vs. linear velocity of reagent streams in unimmersed distributor

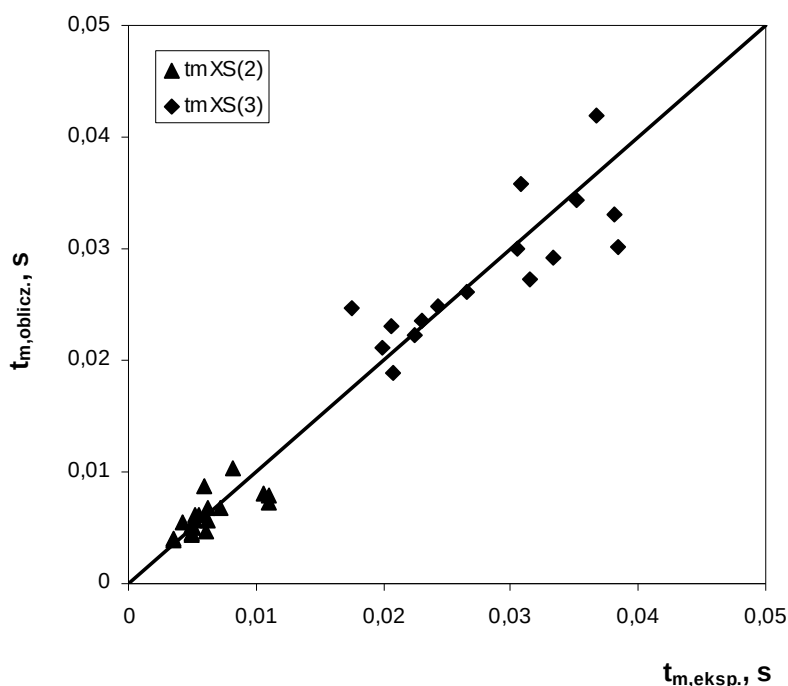
5.2. DYSTRYBUTOR ZANURZONY

Analiza danych doświadczalnych otrzymanych w dystrybutorze zanurzonej pozwala stwierdzić, że dla układu reakcyjnego 1-naftol+zdziazowany kwas sulfanilowy zarówno wzrost szerokości dyszy jak i wzrost odległości między dyszami powoduje skrócenie czasu mikromieszania. Jednocześnie dla wszystkich konfiguracji dystrybutora zanurzonego stwierdzono skrócenie czasu mikromieszania ze wzrostem prędkości zderzających się strumieni reagentów. Na podstawie danych doświadczalnych otrzymano następujące korelacje:

$$t_{mXS(2)} = 1,73 \cdot 10^{-2} u^{-0,50} l^{-0,25} \quad (10)$$

$$t_{mXS(3)} = 6,20 \cdot 10^{-2} u^{-0,39} l^{-0,23} \quad (11)$$

Średni błąd względny korelacji (10) wynosi 16,2 %, a korelacji (11) – 10,5 %. Porównanie wartości czasów mikromieszania wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych na podstawie korelacji (10) i (11) przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Porównanie wartości czasów mikromieszania $t_{mXS(2)}$ i $t_{mXS(3)}$ wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych wg korelacji (10) i (11); dystrybutor zanurzony

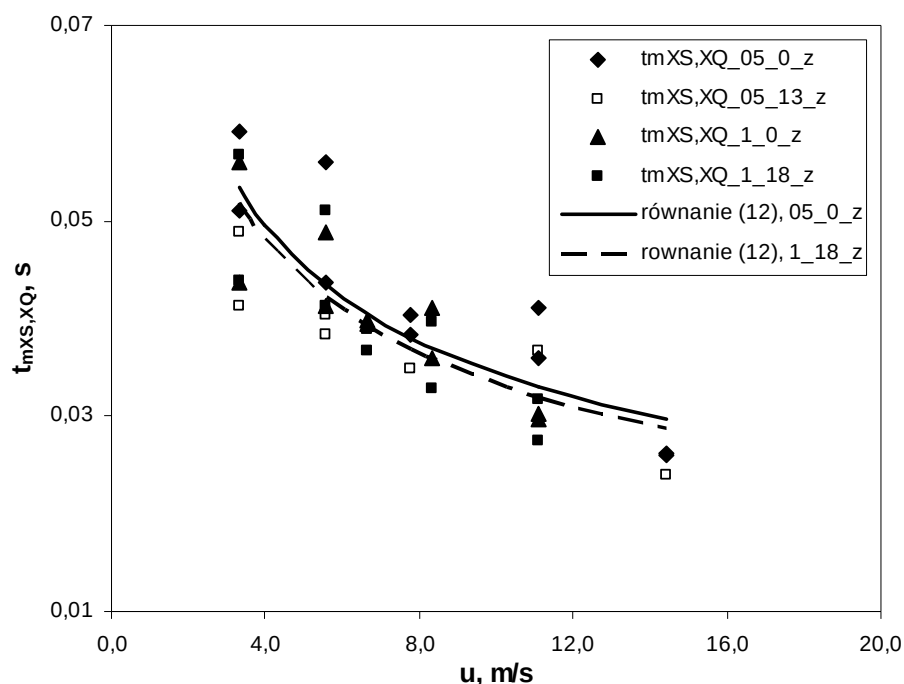
Fig. 3. Experimental values of micromixing times $t_{mXS(2)}$ and $t_{mXS(3)}$ in immersed distributor vs. those calculated using equations (10) and (11)

Dla układu reakcyjnego 1-naftol+2-naftol+zdiazowany kwas sulfanilowy czasy mikromieszania wyznaczone na podstawie współczynnika intensywności mieszania X_S i X_Q [8] miały zbliżone wartości, co pozwoliło na opracowanie jednej wspólnej korelacji dla tego układu reakcyjnego:

$$t_{mXS,XQ} = 8,59 \cdot 10^{-2} u^{-0,40} l^{-0,021} \quad (12)$$

Średni błąd względny korelacji (12) wynosi 9,0 %.

Zależność czasu mikromieszania od prędkości zderzających się strumieni reagentów dla poszczególnych konfiguracji dystrybutora zanurzonego przedstawiono na rysunku 4. Analiza danych doświadczalnych pozwala stwierdzić, że dla układu reakcyjnego 1-naftol+2-naftol+zdiazowany kwas sulfanilowy zarówno wzrost szerokości dyszy jak i wzrost odległości między dyszami powoduje skrócenie czasu mikromieszania, aczkolwiek wpływ konfiguracji dystrybutora jest tutaj słaby (wykładnik w równaniu (12) wynosi tylko -0,021). O wiele większy wpływ na czas mikromieszania ma wzrost prędkości zderzających się strumieni, który dla wszystkich konfiguracji dystrybutora zanurzonego powoduje wyraźne skrócenie czasu mikromieszania (odpowiedni wykładnik równy -0,401).



Rys. 4. Zależność czasu mikromieszania od prędkości zderzających się strumieni dla poszczególnych konfiguracji dystrybutora zanurzonego; 05_0(lub 13)_z – szerokość dysz równa 0,5 mm, odległość między dyszami 0 (lub 1,3) mm, 1_0(lub 18)_z – szerokość dysz równa 1 mm, odległość między dyszami 0 (lub 1,8) mm

Fig. 4. Micromixing time vs. linear velocity of reagent streams for different configuration of immersed distributors; 05_0(or 13)_z – width of nozzles equal to 0,5 mm, inter-nozzle spacing equal to 0 (or 1,3)mm, 1_0(or 18)_z – width of nozzle equal to 1 mm, inter-nozzle spacing equal to 0 (or 1,8) mm

WNIOSKI

Celem badań było określenie czasu mikromieszania w dystrybutorze DSP, oraz wpływu parametrów konstrukcyjnych dystrybutora i prędkości zderzających się strumieni na intensywność mieszania, wyrażoną poprzez czas mikromieszania. Badania prowadzono dla zmiennych wartości prędkości strumieni reagentów i przy różnych konfiguracjach dystrybutora. W badaniach wykorzystano modelowe reakcje chemiczne między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym oraz 1-naftolem, 2-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym. Reakcje te posłużyły jako test wpływu intensywności mieszania na kinetykę tych czułych reakcji pozostawiających ślady w postaci produktów. Stężenia reagentów wyznaczone z całkowitej ekstynkcji (spektrofotometrem UV) i literaturowych, molowych współczynników ekstynkcji produktów pozwoliły na obliczenie czasu mikromieszania, na podstawie modelu

inkorporacyjnego J.Villiermaux i wsp., opisanego w tekście. Podsumowując wyniki pomiarów można stwierdzić:

- w dystrybutorze zanurzonej czas mikromieszania zawsze maleje ze wzrostem prędkości zderzających się strumieni oraz ze wzrostem wartości parametru geometrycznego, charakteryzującego konfigurację dystrybutora, aczkolwiek wpływ konfiguracji dystrybutora jest znacznie mniejszy, aniżeli prędkości strumieni,
- w dystrybutorze niezanurzonej dla reakcji zachodzącej między 1-naftolem i zdiawowanym kwasem sulfanilowym wzrost prędkości i wartości parametru geometrycznego również powoduje nieznaczne skrócenie czasu mikromieszania. Natomiast dla reakcji między 1-naftolem, 2-naftolem i zdiawowanym kwasem sulfanilowym uzyskane wartości czasu mikromieszania wykazują bardzo słabą zależność od prędkości i konfiguracji dystrybutora,
- dane doświadczalne uzyskane w dystrybutorze niezanurzonej charakteryzują się stosunkowo dużym rozrzutem. Ponadto wartości czasów mikromieszania uzyskane w dystrybutorze zanurzonej (od 0,0035 do 0,06 s) są dużo niższe od wartości uzyskanych w dystrybutorze niezanurzonej (od 0,0425 do 0,45 s),
- duży rozrzut danych doświadczalnych uzyskanych w dystrybutorze niezanurzonej i brak stwierdzonej wyraźnej zależności czasu mikromieszania dla tej wersji dystrybutora od jego konfiguracji i prędkości strumieni powoduje, że zależności (6)-(9) są praktycznie bezużyteczne. Dla tej wersji dystrybutora można przyjąć, że czas mikromieszania jest niezależny od rozpatrywanych w pracy parametrów, a jego wartość, wyznaczona jako średnia arytmetyczna, wynosi: 0,265 s ($t_{mXS(2)}$), 0,251 s ($t_{mXS(3)}$), 0,0451 s (t_{mXS}) oraz 0,109 s (t_{mXQ}),
- dystrybutor zanurzony powinien gwarantować lepsze warunki mieszania, zarówno ze względu na krótszy czas mikromieszania jak i bardziej stabilne warunki pracy. Oznacza to, że w celu osiągnięcia jak najmniejszych wartości czasu mikromieszania, należy prowadzić reakcję w dystrybutorze zanurzonej, przy wysokich wartościach prędkości zderzających się strumieni reagentów, z zastosowaniem dyszy o szerokości równej 1 mm.

Autorzy dziękują panu dr. inż. Krystianowi Pindurowi za udział w eksperymentalnej części pracy.

OZNACZENIA - SYMBOLS

C	- koncentracja, $\text{mol} \cdot \text{dm}^3$ concentration
d	- odległość między dyszami, mm inter-nozzle spacing
E	- ekstynkcja całkowita, – extinction
l	- parametr geometryczny charakteryzujący konfigurację dystrybutora, mm configuration parameter

r	- szybkość reakcji, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ reaction rate
s	- szerokość dyszy, mm width of nozzle
t	- czas, s time
t_m	- czas mikromieszania, s time of micromixing
t_{mX}	- czas mikromieszania wyznaczony w oparciu o wskaźnik intensywności mieszania, s micromixing time determined based on micromixing intensity factor
u	- prędkość liniowa strumieni, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ linear stream velocity
V	- objętość, m^3 volume
X	- wskaźnik intensywności mikromieszania, - micromixing intensity factor
ε	- molowy współczynnik ekstynkcji, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ molar extinction coefficient

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

i	- dotyczy składnika i denotes i component
Q	- dotyczy produktu Q denotes Q rproduct
S	- dotyczy produktu S denotes S product
$S(2)$	- dotyczy produktu S w układzie $A1+B$ (dwa produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme $A1+B$ (two products of reactions)
$S(3)$	- dotyczy produktu S w układzie $A2+B$ (trzy produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme $A2+B$ (three products of reactions)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] BEHR A., BREHME V.A., EWERS CH.L.J., GRÖN H., KIMMEL T., KÜPPERS S., SYMIETZ I., *New Developments in Chemical Engineering for the Production of Drug Substances*. Eng. Life Sci. 2004, 4, 15.
- [2] MAHAJAN A.J., KIRWAN D.J., *Micromixing effects in a two-impinging-jets precipitator*. AIChEJ. 1996, 42, 1801.
- [3] GUICHARDON P., FALK L., ANDRIEU M., *Experimental comparison of the iodide-iodate and diazo coupling micromixing test reactions in stirred reactors*. Trans IChemE 2001, 79, Part A, 906.
- [4] WENGER K.S., DUNLOP E.H., MACGILP ID., *Investigation of the chemistry of a diazo micromixing test reaction*. AIChEJ. 1992, 38, 1105.
- [5] BOURNE J.R., KUT O.M., LENZNER J., *An Improved Reaction System To Investigate Micromixing in High-Intensity Mixers*. Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 312, 949.
- [6] ROUSSEAU J.M., FALK L., MUHR H., PLASARI E., *Micromixing Efficiency of a Novel Sliding-Surface Mixing Device*. AIChEJ. 1999, 45, 2203.
- [7] BOURNE J.R., KOZICKI F., RYS P., *Mixing and fast chemical reaction-I. Test reactions to determine segregation*. Chem.Eng.Sci. 1981, 36, 1643.

- [8] PAWEŁCZYK R., PINDUR K., JASCHIK J., *Intensywność mieszania reagentów przez zderzanie ich strumieni w strefie reakcji*. Prace Naukowe IICh PAN 2011, 15, 107.
- [9] VILLERMAUX J., FALK L., FOURNIER M.-C., DETREZ C., *Use of parallel competing reactions to characterize micromixing efficiency*. AIChE Symp. Series 1992, 286, 6.
- [10] FOURNIER M.-C., FALK L., VILLERMAUX J., *New parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—experimental approach*. Chem. Eng. Sci. 1996, 51, 5053.
- [11] FOURNIER M.-C., FALK L., VILLERMAUX J., *New parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—determination of micromixing time by a simple model*. Chem. Eng. Sci. 1996, 51, 5187.
- [12] BAŁDYGA J., BOURNE J.R., *Comparison of engulfment and interaction by exchange with the mean micromixing models*. The Chem. Engng. J. 1990, 45, 25.
- [13] BOURNE J.R., KUT O.M., LENZNER J., *An Improved Reaction System To Investigate Micromixing in High-Intensity Mixers*. Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 949.

RYSZARD PAWEŁCZYK, JOLANTA JASCHIK

INFLUENCE OF CONSTRUCTION PARAMETER AND VELOCITY OF IMPINGING STREAMS ON MICROMIXING TIME IN TPJ-DISTRIBUTOR

Chemical reactions run within the molecular level and strongly depend on layers thicknesses of molecules, which contact with each other. It accents the meaning of the research of this scale of mixing. Results of mixing is particularly important for fast reactions like organic synthesis, chemical precipitation, crystallization and polymerization. The manner used, with which the reactants are mixed, decides of the properties of product, of size of the particles and of their distribution. In chemical practice there is a trend to shorten the mixing time through application of novel methods, e.g. impinging the streams of reactants. Such a method of mixing is presented in this article and in [8] and is named TPJ method (Two Perpendicular Jets). The TPJ-distributor generates two flat streams (in form of thin layers), containing reactants dissolved in water, which collide perpendicularly. Geometrical parameters (configuration) of the distributor are: s – the width of elongated slots of nozzle (0.5 or 1 mm), and d – nozzles mutual distance, correspondingly (0 or 1.3 mm) and (0 or 1.8 mm). Process parameter is the velocity of streams in nozzles. In micromixing research of colliding streams a chemical tests [2,5,7] were applied, which leave chemical traces i.e. products of special chemical reactions, which are sensitive to intensity of mixing energy supplied. Those reactions were carried out between 1-naphtol and diazotized sulphanilic acid and between 1-naphthol, 2-naphthol and diazotized sulphanilic acid. Reactions were executed in three groups, it is for 2, 3 and 4 reaction products. Concentrations of products were determined spectrophotometrically. On basis of concentrations, the micromixing times values were calculated, according the incorporation model, derived from earlier works of J.Villiermaux (1990) at al. [6,9], for both versions of TPJ-distributor: unimmersed and immersed. The received micromixing times values were presented in Tables 1 and 2 and on the graphs. Correlations were also calculated for micromixing time as a function of configuration parameter l and the velocity of streams in nozzles. From above results one concludes, that in immersed TPJ-distributor, the micromixing time always decreases with increasing of velocity of streams in the nozzles and with increasing of geometrical parameter of distributor, however the influence of configuration is much smaller. In unimmersed distributor, for reaction between 1-naphtol and diazotized sulphanilic acid, the increasing of velocity and geometrical parameter also causes the time reduction. Experimental data obtained in unimmersed distributor characterizes relatively large dispersion of values. Besides, the values of micromixing times in immersed distributor (0.0035 – 0.006 s) are much smaller than values obtained in unimmersed distributor (0.0425 – 0.45 s). The immersed distributor should ensure better conditions of mixing for the reason of shorter micromixing times and much stable conditions of work. It means, that for

the achievement the lowest values of micromixing time it is necessary to conduct the reactions in immersed distributor at high velocities of impinging streams of reactants, applying the nozzles of the width of 1 mm.

RAFAŁ SARZYŃSKI

STRATEGIE USUWANIA NADMIARU BIOMASY W BIOREAKTORACH STRUŻKOWYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy omówiono parametry decydujące o formowaniu się i właściwościach biofilmu, tworzącego się na powierzchniach mających kontakt z mikroorganizmami. Przedstawiono i przeanalizowano skuteczność chemicznych, biologicznych i fizycznych metod usuwania nadmiaru biomasy z instalacji.

Parameters deciding about the formation and properties of biofilm formed on the surface having contact with microorganisms were discussed in the study. The efficiency of chemical, biological and physical methods to remove the excess of biomass from the installation was presented and analyzed.

1. WPROWADZENIE

Badania nad biofilmem bakteryjnym obecnym w instalacjach przemysłowych wykazały negatywny wpływ bakterii na czystość produktów i surowców, oraz ich istotny wkład w generowanie uciążliwych zapachów i wywoływanie awarii przemysłowych. Biofilm bakteryjny katalizuje biologiczno-chemiczne reakcje korozji rurociągów i zbiorników, co wpływa na spadek wydajności wymienników ciepła i ograniczenie drożności rurociągów [1]. Nadmiar biofilmu odkłada się również w miejscach takich jak „martwe strefy” armatury (spoiny, łączenia, kształtki, uszczelki oraz zawory), co decyduje o potrzebie opracowywania skutecznych metod kontroli szybkości wzrostu biofilmu, a jednocześnie o konieczności starannego wykonania elementów konstrukcyjnych aparatury biotechnologicznej [2–3].

Jednak z drugiej strony, biofilm jest czynnikiem pozytywnie wpływającym na przebieg procesów związanych z ochroną środowiska, bowiem jest używany do sorpcji radionuklidów, degradacji związków ropopochodnych, neutralizacji związków azotowych i do oczyszczania ścieków przemysłowych [3]. Biofilm osadzony na wypełnieniu w bioreaktorach strużkowych jest również wykorzystywany do oczyszczania powietrza zanieczyszczonego lotnymi związkami organicznymi i eliminacji innych

substancji takich jak: H_2S , tlenki siarki, tlenki azotu, amoniak, odory i inne substancje obciążające środowisko naturalne [4–5]. Zaletami prowadzenia procesu w bioreaktorze strużkowym są: niskie koszty operacyjne, niewielki spadek ciśnienia w pracy ciągłej, łatwość obsługi, oraz możliwość redukcji kwaśnych produktów metabolizmu mikroorganizmów, powstających podczas pracy ciągłej. Istotną wadą tego typu bioreaktorów jest postępujący wzrost ilości biomasy w układzie, jej nierównomierne rozmieszczenie oraz stopniowy wzrost ilości martwych komórek mikroorganizmów w biofilmie [6]. Biodegradacja LZO (lotnych związków organicznych) w reaktorach strużkowych jest procesem prowadzonym w umiarkowanych temperaturach i przy wartościach ciśnienia nieznacznie odbiegających od warunków normalnych, co jest istotną zaletą tej metody w stosunku do innych technik oczyszczania gazów, takich jak utlenianie katalityczne, spalanie, adsorpcja, zateżanie na membranach, czy też absorpcja [7]. Dodatkowo, stosowanie metod biotechnologicznych jest korzystne pod względem ekonomicznym, ponieważ wymagają one najniższych nakładów finansowych związanym z utylizacją LZO, w przeliczeniu na $1m^3/h$ zanieczyszczonego powietrza (13÷90 USD – metody biotechnologiczne, 25÷155 USD – adsorpcja, 30÷600 USD – spalanie, 40÷190 USD – absorpcja, 30÷200 USD – kondensacja) [8].

2. TWORZENIE SIĘ I WŁAŚCIWOŚCI BIOFILMU

Biofilm, jako czynnik roboczy bioreaktora strużkowego, jest używany do eliminacji różnorodnych zanieczyszczeń, dlatego kontrola i utrzymywanie odpowiedniej ilości bakterii podczas prowadzenia procesu technologicznego, jest głównym parametrem wpływającym na efektywność tego typu bioreaktora. Opracowując nowe metody kontroli ilości bakterii, należy do każdego typu biofilmu podejść w sposób indywidualny, bowiem dla różnych rodzajów bakterii i różnych procesów, wiele opracowanych metod może wykazywać niską skuteczność [3,9]. Bakterie stosowane w układach oczyszczania gazów odlotowych mogą występować w środowisku naturalnym pod postacią formy planktonicznej (formy swobodnie występujące w cieczy, zdolne do aktywnego poruszania się) i jako biofilm, który wykazuje znaczną aktywność metaboliczną. Biofilm jest strukturą składającą się z bakterii bytujących w przestrzeni rozbudowanych egzopolimerów, substancji organicznych i nieorganicznych (białek, glikoprotein, polisacharydów i jonów metali) wzajemnie usieciowanych i ściśle przylegających do powierzchni stałego, inertnego nośnika (żywice, ceramika, piany poliuretanowe, pierścienie polipropylenowe [1,3,10].

Aby poznać mechanizm powstawania biofilmu należy zwrócić uwagę na czynniki decydujące o formowaniu się tej specyficznej struktury. Na formowanie się biofilmu na powierzchni danego materiału nośnego ma wpływ hydrofobowość podłoża, gładkość powierzchni i jej ładunek elektryczny, oraz zdolność bakterii do adhezji. Istotny jest skład materiału, z którego jest zbudowana powierzchnia aparatu (najmniejszą podatność na formowanie się biofilmu wykazuje szkło, kolejno – stal nierdzewna, polipropylen, PCV, stal, polietylen, lateks), dlatego aparaty zawierające polipropyle-

nowe wypełnienie są idealnym miejscem do formowania się aktywnej katalitycznej struktury, którą jest biofilm bakteryjny [9]. Wpływ na formowanie się biofilmu mają również warunki prowadzenia procesu - natężenie przepływu cieczy, pH, temperatura, obecność produktów metabolizmu mikroorganizmów, dostępność substancji odżywczych oraz odpowiednie natlenienie dla procesów wymagających obecności tlenu w środowisku. Optymalne warunki temperaturowe podczas formowania się biofilmu korzystnie wpływają na aktywność enzymatyczną, co z kolei pozytywnie wpływa na aktywność metaboliczną danych szczepów bakterii. Spadek temperatury w przypadku rodzaju *Pseudomonas* negatywnie wpływa na ich zdolność do adhezji [3]. Istotna jest również zdolność bakterii do wytwarzania EPS (egzopolisacharydów), która dla większości szczepów bakterii jest największa przy pH=7. EPS, jako składnik agregatów biologicznych, w znaczący sposób wpływa na właściwości fizykochemiczne hodowli takie jak ładunek powierzchniowy, zdolność do flokulacji i sedymentacji bakterii oraz zdolność do adsorpcji substancji na powierzchni formującego się biofilmu [11]. Biofilm składa się w 10-25% z komórek bakterii i 75-90% z EPS. Posiada właściwości płynu lepko-elastycznego, charakteryzuje się zdolnością do trwałej deformacji plastycznej przy działaniu dużych sił zrywających i odwracalnej odpowiedzi na odkształcenia [3].

Polimery wchodzące w skład EPS to alginian, ksantyn i guma gellan, występujące pod postacią użelowanej masy, która jest stabilna dzięki obecności licznych wiązań wodorowych i grup chemicznych (karboksylowych, sulfhydrylowych, hydroksylowych). Obecność acetylowanych grup uronowych chroni biofilm przed wysuszeniem. EPS jest zdolny przeciwstawiać się działaniu sił zrywających dzięki tworzeniu sieci elastycznych wiązań, wzmacniających całą strukturę oraz poprzez obecność specyficznych węglowodanów. Wraz ze wzrostem temperatury EPS ulega zestaleniu, co znacznie zwiększa odporność biofilmu na szkodliwe czynniki zewnętrzne [3,11]. Mikroorganizmy obecne w biofilmie posiadają zdolność do wydzielania do środowiska bakteryjnych substancji sygnałowych, które są odpowiedzialne za stymulowanie powstawania biofilmu lub spowolnienie kolonizacji środowiska przez bakterie [2]. Znaczny wpływ na formowanie się biofilmu ma również stężenie degradowanej substancji wprowadzanej do aparatu. Biomasa mikroorganizmów rozwija się najintensywniej na wlocie gazu do bioreaktora, gdzie występuje największe stężenie substratu wzrostowego (LZO zawartego w gazie), będącego dla mikroorganizmów jedynym źródłem węgla i energii. Stężenie LZO w oczyszczanym strumieniu gazu wpływa na wzrost grubości biofilmu i na spadek porowatości złoża, co prowadzi do wzrostu spadku ciśnienia, mierzonego między wlotem a wylotem gazu z aparatu. Typowe wartości spadku ciśnienia na początku procesu wynoszą ~10mm słupa H₂O, podczas gdy w momencie zablokowania złoża mogą nawet osiągnąć wartość ~150mm słupa H₂O [12–13]. Warunki hydrodynamiczne mają wpływ na postać i strukturę biofilmu, determinują bowiem szybkość transportu substancji odżywczych do powierzchni komórek bakteryjnych i wpływają na grubość formującego się biofilmu [14]. Podczas prowadzenia procesu grubość biofilmu może osiągnąć nawet kilka milimetrów, co

wpływa na powstawanie stref beztlenowych w aktywnej warstwie mikroorganizmów [15]. Jak już wspomniano, nadmiar biomasy osadzonej na złożu bioreaktora strużkowego powoduje zatykanie wolnych przestrzeni porowatej struktury wypełnienia reaktora, wzrost oporów przepływu gazu i cieczy przez instalację, kanałowanie przepływu cieczy co powoduje spadek efektywności procesu. Dlatego też istotnym zadaniem jest opracowanie przystępnej metody służącej do kontrolowanego usuwania nadmiaru biomasy z instalacji [6,12,15-17].

3. METODY USUWANIA NADMIARU BIOMASY

W zależności od intensywności procesu i częstości zapychania złoża, czas niezbędny na przerwanie operacji i usunięcie nadmiaru biomasy może trwać od kilku minut do kilku dni. Mały wpływ na spadek wydajności jest obserwowany wtedy, gdy przepływ mediów w aparacie jest zatrzymany na czas nie dłuższy niż 12 godzin [12]. Współcześnie prowadzono badania nad różnymi metodami ograniczającymi ilość mikroorganizmów w układach badawczych, przy czym każda z tych metod ma swoje wady i zalety, a zastosowanie danej techniki jest zależne od warunków prowadzenia procesu i oczekiwanego rezultatu. W niektórych przypadkach istotne jest utrzymywanie ilości aktywnej biomasy na stałym poziomie, w innych (przemysł spożywczy, farmaceutyczny) wymagane jest całkowite usuwanie biomasy i ochrona przed formowaniem się biofilmu. W przypadku bioreaktorów strużkowych należy dobrać techniki kontrolujące stan i jakość biofilmu w taki sposób, aby ogólna wydajność procesu nie uległa pogorszeniu [6]. Posiadając narzędzia do kontroli ilości i stanu biofilmu, można oceniać efekty działań podejmowanych w celu usunięcia nadmiaru biomasy. W związku z tym należy rozpatrzeć kilka grup metod stosowanych w ograniczaniu ilości biofilmu, do których należą metody fizyczne, chemiczne i biologiczne.

3.1 METODY FIZYCZNE

Metody fizyczne opierają się na okresowym płukaniu złoża reaktora przez ciecz, płynącą z prędkością znacznie przekraczającą prędkość cieczy, stosowaną w standardowych warunkach operacyjnych. Podczas płukania strumień cieczy ścina zewnętrzne warstwy biofilmu, odrywając je od powierzchni, do której przytwierdzona jest macierz biofilmu. Zerwany materiał biologiczny porywany jest przez ciecz, którą należy usunąć poza układ [16,18]. Częste powtarzanie tej czynności skutkuje zwiększeniem kontroli nad ilością immobilizowanej biomasy, co pozytywnie wpływa na stabilność procesu eliminacji LZO z powietrza. Warunkiem stosowania tej metody jest wykorzystanie wypełnienia o odpowiednich rozmiarach, co ma zapobiegać nadmiernemu porywaniu złoża przez ciecz płuczącą, lub blokowaniu przepływu cieczy przez wypełnienie. Skuteczne jest również płukanie złoża strumieniem cieczy skierowanym w górę (backwashing) [19].

Metody fizyczne mogą być stosowane równocześnie z metodami chemicznymi, w których stosuje się substancje chemiczne redukujące nadmiar biomasy [18]. Dodat-

kowo, w celu wspomagania procesów wykorzystywanych do usuwania biofilmu, stosowano metody ultradźwiękowe oraz oddziaływania pola elektrycznego, choć ze względu na niewielki obszar zastosowania, metody te są używane raczej w niewielkim stopniu. Potwierdzono fakt, że zastosowanie myjek ciśnieniowych dawało lepsze efekty przy całkowitym usuwaniu biofilmu, niż niskociśnieniowe czyszczenie z zastosowaniem preparatów dezynfekujących [9].

3.2 METODY CHEMICZNE

Metody chemiczne polegają na wykorzystaniu odczynników chemicznych, które należą do grupy utleniaczy, surfaktantów, środków bakteriobójczych i preparatów o właściwościach hydrolitycznych. Udział tych środków zmienia skład i właściwości fizykochemiczne biofilmu oraz cieczy omywającej dany układ. Substancje utleniające, takie jak chlor czy kwas nadoctowy, są skutecznie stosowane w układach oczyszczania wody. Również wykorzystanie ozonu do eliminacji mikroorganizmów ze środowiska wodnego jest odnotowywane w literaturze [18]. W przypadku bakterii zawieszonych w cieczy już nawet niewielka ilość danego utleniacza wpływa na redukcję ilości bakterii, natomiast w przypadku biofilmu nawet znacznie większe stężenie substancji utleniającej nie przyniesie pożądanego efektu. Komórki występujące pod postacią biofilmu są znacznie bardziej odporne na szkodliwe warunki środowiska w stosunku do komórek formy planktonicznej, np. dla formy planktonicznej stężenie chloru w ilości 10 ppm jest zabójcze, natomiast w przypadku biofilmu dopiero przy 1000 ppm chloru w roztworze usuwana jest znaczna ilość bakterii. [2,9].

Nagła zmiana odczynu środowiska może mieć znaczny wpływ na redukcję ilości biofilmu. Bakterie posiadają pompy jonowe umiejscowione na błonie komórkowej, które odpowiadają za transport protonów poza obszar komórki. Znaczne wahania pH mogą rozregulować ten mechanizm, co w efekcie może mieć letalny skutek dla bakterii. Płukanie biofiltra z użyciem roztworu NaOH lub NaClO jest przykładem chemicznych metod usuwania nadmiaru biofilmu, przy czym zastosowanie 0,4% roztworu NaOH jest korzystniejsze niż użycie 0,25% roztworu NaClO, ponieważ przy płukaniu złoża tym roztworem może dochodzić do całkowitego spadku aktywności bakterii pozostałych w biofilmie [6]. Według innych badań, ilość pozostałego biofilmu jest zależna od użytego stężenia roztworu NaOH oraz, w reaktorach z mechanicznym mieszaniem, od wzrostu wartości zastępczej liczby Reynoldsa mieszania, w zakresie od $N'Re_A=4000\div16100$. Surfaktanty, stosowane w procesach usuwania biofilmu, to CTAB (bromek N-cetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy). Wydajności stosowania preparatów w zależności od wartości zastępczej liczby Reynoldsa mieszania (w zakresie $N'Re_A=4000\div16100$), przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Ilość pozostałego biofilmu po zastosowaniu wybranych metod chemicznych [14]

Table 1. Biofilm remaining after the application of some chemical methods

Typ odczynnika	Stosowane stężenie	Ilość pozostałego biofilmu [%]
Próba kontrolna	-	24,2± 0,59
NaOH	50 mM	15,7 ± 4,8
	200 mM	10,1 ± 3,9
	300 mM	8,63 ± 1,1
	500 mM	2,89 ± 2,1
CTAB	0,125 mM	14,80 ± 1,30
	0,250 mM	13,20 ± 2,80
	0,500 mM	5,31 ± 0,72
	0,900 mM	4,16 ± 0,35

Po każdorazowym płukaniu złoza roboczego preparatami chemicznymi, spada efektywność eliminacji danego zanieczyszczenia, jednak po upływie kilku dni, pozostała ilość biomasy ulega regeneracji i efektywność całego układu wraca do zadowalającego poziomu [6]. Stosowanie środków chemicznych do usuwania nadmiaru biofilmu przynosi wymierne efekty, jednak w pewnych sytuacjach zachowanie odpowiedniej aktywności biofilmu, który powinien ulegać odbudowie, jest największym problemem. Potwierdzono bowiem, że niektóre odczynniki blokują aktywność enzymatyczną biomasy, przy jednocześnie niewielkiej efektywności usuwania nadmiaru mikroorganizmów ze złoza.

W przypadku bioreaktora strużkowego, badania nad efektywnością usuwania biofilmu wykonano w kolumnie, której wypełnieniem były pierścienie Palla. Przez okres 3 godzin wypełnienie kolumny traktowano odczynnikami chemicznymi, efekty tego działania przedstawiono w tabeli 2.

Metody chemiczno-fizyczne oddziałują na efektywność układu, dlatego warto skupić się nad rozwojem metod odpowiedzialnych za usuwanie nadmiernej ilości bakteryjnych polimerów zewnątrzkomórkowych, które w głównym stopniu odpowiadają za stabilność biofilmu bakteryjnego [18]. Obecność wielogatunkowej mikroflory znacznie wpływa na stabilność biofilmu. Jeżeli układ hodowlany ulegnie zanieczyszczeniu innym szczepem, odpornym na dane warunki środowiskowe, to może dojść do powstania heterogenicznego gatunkowo biofilmu, który będzie znacznie bardziej odporny na usuwanie niż pojedyncze szczepy [20]. W konsekwencji stan ten może wpłynąć na zwiększoną trudność usuwania biofilmu, dlatego należy zwrócić uwagę na utrzymywanie jednorodności gatunkowej w układzie badawczym.

Tabela 2. Efektywność usuwania mokrej biomasy metodą chemiczną przy użyciu wybranych związków chemicznych [18]

Table 2. Removal efficiency of the wet biomass by using the selected chemical compounds

Rodzaj metody	Efektywność usuwania mokrej biomasy (%) ^a	Zmiana pH w trakcie badania	
		start	koniec
H ₂ O	12,90 (11,00)	ND	7,60
H ₂ O, T = 63 °C _b	14,60 (11,50)	ND	8,00
0,40% NaOH	50,20 (22,40)	12,80	12,40
0,04% NaOH	10,30 (9,80)	12,00	9,50
0,50% SDS	10,90 (7,00)	6,70	8,00
0,10% SDS	10,40 (12,00)	6,20	7,40
0,04% NaOH + 0,1% SDS ^c	9,60 (5,10)	11,80	9,20
0,20% NaN ₃	20,40 (8,00)	7,80	7,90
0,05% NaN ₃	2,80 (6,70)	7,40	8,30
1,31% NaClO	77,00 (16,10)	12,10	9,10
0,26% NaClO	49,20 (13,20)	11,40	9,00
0,011% NaClO	14,30 (5,60)	ND	8,00
11,30% H ₂ O ₂	69,00 (19,40)	4,30	6,50
1,10% H ₂ O ₂	28,20 (16,00)	5,10	7,30
0,02% I ₂	10,80 (3,70)	5,40	7,40
0,50 g O ₃ m ⁻³ powietrza	5,90 (3,20)	ND	ND
0,90% NH ₃	6,50 (6,40)	11,50	9,30
0,90% NH ₃ +0,22% HCO	9,90 (11,80)	11,20	10,20

ND - nie oznaczono

^a – średnia z pięciu oznaczeń, odchylenie standardowe podane w nawiasie

^b – czas trwania procesu – 30 minut

^c – siarczan dodecyłu sodu

3.3 METODY BIOLOGICZNE

Metody biologiczne są często brane pod uwagę w procesach usuwania nadmiaru biomasy, jednak w zależności od specyfiki procesu nie zawsze mogą być zastosowane. Jedną z metod biologicznych, używanych do kontroli ilości biofilmu jest zastosowanie drapieżnych pierwotniaków, redukujących liczbę bakterii aktywnie degradujących zanieczyszczenia, co nie eliminuje całkowicie problemu zatykania złoza, tylko znacznie wydłuża czas pracy układu. W przypadku dwóch bioreaktorów strużkowych o identycznych parametrach operacyjnych (używanych do degradacji toluenu) zaobserwowano, że w układzie zawierającym pierwotniaki wytworzyło się znacznie mniej biomasy i nieznacznie większa ilość węgla organicznego ulegała mineralizacji. W układzie zawierającym pierwotniaki zaobserwowano niewielki wzrost efektywności eliminacji zanieczyszczenia, przy nieznacznym wzroście spadku ciśnienia, w stosunku do próby kontrolnej – bez pierwotniaków [21]. Metody wykorzystujące aktywność enzymów nie działają bezpośrednio na komórki bakterii zawarte w biofilmie, ale na substancję wchodzącą w skład biofilmu – EPS. Biofilm bakteryjny składa się z egzopolisacharydów, które są zbudowane z glukozy, mannozy, galaktozy, fruktozy, kwasu mannuronowego i sieciowanych pochodnych kwasu glukuronowego [1]. Ze względu na znaczną ilość składników budujących biofilm i różnorakie rodzaje wiązań chemicznych, łączących dane monomery, zastosowanie jednego rodzaju enzymu, odpowiedzialnego za rozkład struktury biofilmu, jest niemożliwe. Dlatego wymierne efekty może przynieść zastosowanie mieszanki enzymów [2,9]. Zastosowanie enzymów hydrolizujących polisacharydy skutkuje degradacją sieci wewnątrz biofilmu i destabilizacją jego struktury, przy zachowaniu stałej ilości żywych bakterii. Po traktowaniu biofilmu preparatami enzymatycznymi, komórki bakterii są uwalniane do roztworu omywającego wypełnienie i mogą odtwarzać biofilm. W fazie zamierania biofilmu produkowane są enzymy odpowiedzialne za destrukcję substancji międzykomórkowej, utrzymującej komórki bakterii w sieci połączeń, np. bakterie *Pseudomonas fluorescens* produkują enzym - liazę alginianową, który odpowiada za degradację składników EPS, co skutkuje uwalnianiem bakterii poza biofilm [3].

WNIOSKI

Każda z przedstawionych metod usuwania nadmiaru biomasy posiada szereg wad i zalet. Substancje chemiczne mogą być z powodzeniem stosowane w układach, w których należy usunąć znaczne ilości immobilizowanej biomasy, przy czym działania te wpływają na znaczne wydłużenie czasu niezbędnego do odtworzenia warunków, w których wydajność eliminacji lotnych związków organicznych jest utrzymywana na zadowalającym poziomie.

Metody biologiczne wymagają kompleksowego podejścia, zarówno od strony interakcji ekologicznych jak i zakresu stosowalności w warunkach powiększonej skali

technicznej procesu. W układach biologicznych zawsze istnieje ryzyko utracenia kontroli nad procesem nawet wtedy, gdy dysponuje się ugruntowaną wiedzą na temat jego przebiegu. Metody biologiczne wymagają dokładnych badań w celu określenia zależności ekologicznych między różnymi rodzajami mikroorganizmów i dynamiki zmian układu, wywołanych stosowaniem tych metod.

Metody fizyczne, w szczególności płukanie układu przy zwiększonych prędkościach przepływu cieczy, wpływa pozytywnie na usuwanie z układu komórek nieaktywnych metabolicznie i w naturalny sposób stymuluje odnawianie biomasy na złożu roboczym. Płukanie i przemywanie złoża może być stosowane w dowolnym momencie pracy układu, nie tylko w sytuacji występowania nadmiernej ilości biomasy, przy czym nie wpływa to znacznie na spadek efektywności procesu.

Podsumowując, przy tak dużej liczbie metod usuwania biofilmu w bioreaktorach, stosujących mikroorganizmy jako czynnik roboczy, najkorzystniejszą metodą służącą do usuwania nadmiaru biomasy jest zrywanie jej ze złoża strumieniem cieczy o prędkości znacznie przewyższającej prędkość procesową, albo skierowanej w górę (ang. backwashing).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE- REFERENCES

- [1] JOHANSEN C., FALHOLT P., GRAM L., *Enzymatic removal and disinfection of bacterial biofilms*. Appl. Environ. Microbiol., 1997, 63, 3724.
- [2] SIMÕES M., SIMÕES L.C., VIEIRA M.J., *A review of current and emergent biofilm control strategies*. Food Science and Technology, 2010, 43, 573.
- [3] GARRET T.R., BHAKOO M., ZHANG Z., *Bacterial adhesion and biofilms on surfaces*. Progress In Natural Science, 2008, 18, 1049.
- [4] IRANPOUR R., COX H.H.J., DESHUSSES M.A., SCHROEDER E., *Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and Volatile Organic Compound removal*. Environmental Progress, 2005, 24, 254.
- [5] DROR- ECHRE A., ADIN A., MARKOVICH G., MAMANE H., *Control of biofilm formation in water using molecularly capped silver nanoparticles*. Water Research, 2010, 44, 2601.
- [6] YANG C. CHEN H., ZENG G., YU G., LUO S., *Biomass accumulation and control strategies in gas biofiltration*. Biotechnology Advances, 2010, 28, 531.
- [7] ILIUTA I., LARACHI F., *Biomass accumulation and clogging in trickle bed bioreactors*. AIChE Journal, 2004, 50, 2541.
- [8] MUÑOZ R. VILLAYERDE S. GUIYESSE B. REVAH S., *Two-phase partitioning bioreactors for treatment of volatile organic compounds*. Biotechnology Advances, 2007, 25, 410.
- [9] MEYER B., *Approaches to prevention, removal and killing of biofilms*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003, 51, 249.
- [10] ORGAZ B., KIVES J., PEDREGOSA A.M., MONISTROL I.F., LABORDA F., SANJOSÉ C., *Bacterial biofilm removal using fungal enzymes*. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 40, 51.
- [11] SHENG G-P., YU H-Q., LI X-Y., *Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review*. Biotechnology Advances, 2010, 28, 882.
- [12] ILIUTA I., LARACHI F., *Transient biofilter aerodynamics and clogging for VOC degradation*. Chemical Engineering Science, 2004, 59, 3293.
- [13] SCHROEDER E.D., *Trends in application of gas-phase bioreactors*. Reviews in Environmental Science & Biotechnology, 2002, 1, 65.
- [14] SIMÕES M., PEREIRA M.O., BIEIRA M.J., *Effect of mechanical stress on biofilm challenged by different chemicals*. Water Research 2005, 39, 5142.

- [15] MUDLIAR S., GIRI B., PADOLEY K., SATPUTE D., DIXIT R., BHATT P., PANDEY R., JUWARKAR A., VAIDYA A., *Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review*. Journal of Environmental Management, 2010, 91, 1039.
- [16] DELHOMENIE M.C., BIBEAU L., GENDRON J., BRZEZINSKI R., HEITZ M., *A study of clogging in a biofilter treating toluene vapors*. Chemical Engineering Journal, 2003, 94, 211.
- [17] MENDOZA J.A., PRADO O. J., VEIGA M.C., KENNES C., *Hydrodynamic behaviour and comparison of technologies for removal of excess biomass in gas phase biofilters*. Water Research 2004, 38, 404.
- [18] COX H.H.J., DESHUSSES M.A., *Chemical removal of biomass from waste air biotrickling filters: screening of chemicals of potential interest*. Wat. Res., 1999, 33, 2383.
- [19] KIM D., CAI Z., SORIAL G.A., *Evaluation of trickle-bed air biofilter performance under periodic stressed operating conditions as a function of styrene loading*. Air & Waste Management Association, 2005, 55, 200.
- [20] SIMÕES M., SIMÕES L.C., VIEIRA M.J., *Species increases biofilm resistance to chemical and mechanical treatments*. Water Research, 2009, 43, 229.
- [21] COX H.H.J., DESHUSSES M.A., *Biomass control in waste air biotrickling filters by Protozoan predation*. Biotechnology and Bioengineering, 1999, 62, 216.

RAFAŁ SARZYŃSKI

STRATEGIES TO REMOVE EXCESS BIOMASS FROM TRICKLE-BED BIOREACTORS

Bacteria used in installations to purify waste gases can occur in the form of either a suspension or as a biofilm deposited on the surface on an inert carrier.

Since a biofilm is more resistant to the action of harmful environmental factors (for example, high concentration of impurities), thus it is advantageous to use microorganisms in such a form.

Parameters deciding about both the forming and properties of this specific structure were discussed in the study.

The excess of the forming biomass can have unfavorable influence on the efficiency of the continuous process of purifying gases from impurities which are the source of carbon and energy for microorganisms. Furthermore, it causes the increase in the resistance of fluid flow through the installation, the formation of anaerobic zones etc. That is why it is important to work out an accessible and cheap method of a controlled removal of excess biomass from the bed of a bioreactor.

The efficiency of chemical, biological and physical methods to control the amount of biomass in the bed were discussed and analyzed in the study.

Taking into account their advantages and disadvantages it was stated that the easiest, the most efficient and worth recommending are the methods involving shearing the excess of biomass with either a stream of liquid flowing at a very high speed or backwashing.

ANNA GANCARCZYK¹⁾, BARTOSZ LESZCZYŃSKI²⁾, ANDRZEJ WRÓBEL²⁾, KATARZYNA MARESZ¹⁾, MARZENA IWANISZYN¹⁾, JOANNA ŁOJEWSKA³⁾, ANDRZEJ KOŁODZIEJ¹⁾

PIANY STAŁE JAKO ALTERNATYWA DLA ZŁOŻA USYPANEGO W REAKTORACH TRÓJFAZOWYCH

¹⁾ Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²⁾ Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego Uniwersytet Jagielloński ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków

³⁾ Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński ul. Ingardena 3, 33-060 Kraków

Zaproponowano zastosowanie w reaktorach trójfazowych pian stałych jako wypełnienia alternatywnego dla tradycyjnych złóż usypanych. Przedstawiono parametry morfologiczne piany NiCr i porównano je z parametrami złoża kulek szklanych. Badania wykazały, że piany stałe posiadają większą powierzchnię właściwą i porowatość, a zatem i mniejsze opory przepływu w porównaniu do złoża tradycyjnego.

Solid foams are proposed as internals in trickle bed reactors instead of dumped beds. Morphological parameters of the NiCr foam are compared with fixed bed. Experiments proved the specific surface and void fraction of foams are higher and foam flow resistances are lower than that of traditional packing.

1. WPROWADZENIE

Reaktory trójfazowe (ang. Trickle-Bed Reactors, TBR), w których gaz i ciecz płyną współprądowo w dół kolumny po powierzchni wypełnienia stałego, są powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu (naftowym, chemicznym i petrochemicznym oraz w procesach biochemicznych). Ilość przerabianych w tego typu aparatach surowców liczona jest w dziesiątkach milionów ton. Każda zmiana sposobu ich pracy, zwiększająca wydajność bądź selektywność prowadzonych procesów, daje zatem wymierne korzyści ekonomiczne. Na pracę reaktora, obok parametrów operacyjnych czy kinetycznych, istotny wpływ ma również struktura wypełnienia [1]. Obecnie, jako nośniki katalizatora w TBR, powszechnie stosowane są wypełnienia typu usypanego, które stanowią porowate granulki, cylindry, pierścienie Raschiga lub siodełka Berla. W ostatnich latach zaobserwować można jednak znaczny wzrost zainteresowania możliwościami wykorzystania pian stałych jako al-

ternatywy dla wypełnień usypanych. Struktury te brane są pod uwagę szczególnie ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą, dużą porowatość (wolną objętość) oraz małe opory przepływu [2, 3]. Ponadto, równie ważną cechą pian stałych, mającą wpływ na ich potencjalne zastosowanie, jest różnorodność materiałów z których mogą być wykonane. Na rynku dostępne są zarówno piany metalowe (np. aluminiowe, niklowe, miedziane, kantallowe), ceramiczne (np. α -Al₂O₃, ZrO₂, mullit, kordieryt), szklane, węglowe (grafitowe lub amorficzne), a także wykonane z węgla krzemu. Sposoby otrzymywania pian metalowych, ich właściwości, oraz przykłady zastosowań znaleźć można w pracach [4, 5], natomiast prace [2, 6] poświęcone są materiałom ceramicznym. Morfologia pian, a zatem takie cechy jak struktura porów (otwarta lub zamknięta), porowatość, powierzchnia właściwa, ma bardzo duże znaczenie dla ich ewentualnej aplikacji. Materiały o strukturze zamkniętej, w zależności od materiału z którego są wykonane, wykorzystywane są np. jako izolatory termiczne (ceramiczne), lub pochłaniacze energii (metalowe). Piany o strukturach otwartych wykorzystywane są w odlewniach jako filtry do filtracji metali płynnych, jako materiały konstrukcyjne oraz regeneratory ciepła [7-10]. Struktury te rozpatrywane są w ostatnich kilku latach również jako nośniki katalizatora w reaktorach wielofazowych. Jednak potwierdzenie ewentualnych korzyści, wynikających z zastosowania tego typu wypełnień w reaktorach wielofazowych wymaga wielu badań i testów.

Celem pracy było wyznaczenie parametrów morfologicznych złoża strukturalnego (piany stałe NiCr) oraz porównanie ich z wartościami właściwymi dla wypełnienia usypanego z kulek szklanych. Porównano także opory jednofazowego przepływu gazu przez badane wypełnienia.

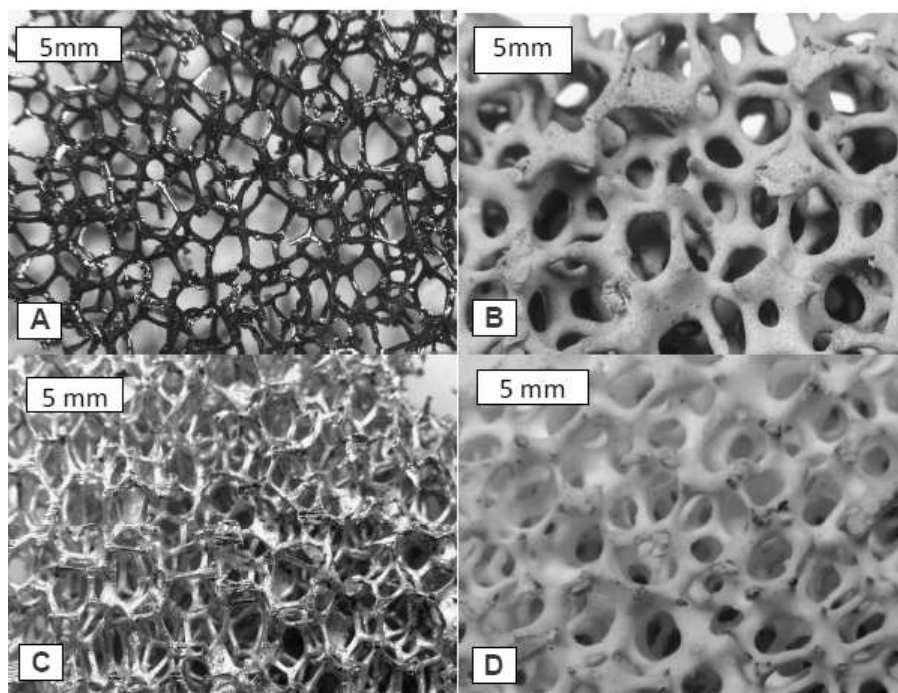
2. PIANY STAŁE A ZŁOŻE USYPANE

Przykłady pian stałych o strukturze otwartej wykonanych z różnych materiałów pokazano na rys. 1.

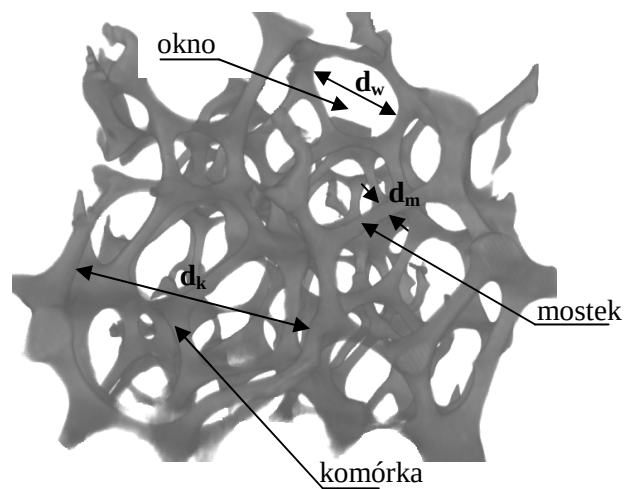
W celu porównania złoża usypanego i strukturalnego konieczna jest znajomość parametrów charakteryzujących oba te złoża. Dlatego niezbędne jest ich poprawne wyznaczenie.

Otwarta struktura pian stałych składa się z tzw. mostków i porów, które można podzielić na komórki i okna. Komórki o średnicy d_k otoczone są mostkami o średnicy d_m , a połączone z sąsiadującymi komórkami oknami o średnicy d_w , co schematycznie przedstawiono na rysunku 2.

Najczęściej piany stałe opisywane są za pomocą kilku parametrów, z których najczęściej używaną w przemyśle jest gęstość porów, określająca liczbę porów na cal (PPI) – komercyjnie dostępne są piany o wartościach od 5 PPI do nawet 100 PPI. Jednak, do pełniejszej charakterystyki tych struktur, podaje się również porowatość, powierzchnię właściwą i średnicę porów.



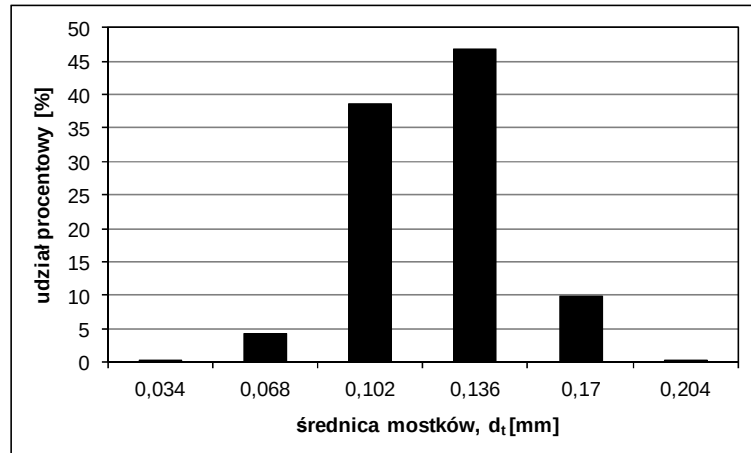
Rys. 1. Przykłady pian wykonanych z różnych materiałów: A – piana węglowa amorficzna, B – piana ceramiczna (mullit), C – piana metalowa (Al), D – piana ceramiczna (tlenek glinu)
 Fig. 1. Examples of foams made of different materials: A – vitreous carbon foam, B - ceramic (mullite) foam, C - metal (Al) foam, D - ceramic (alumina) foam



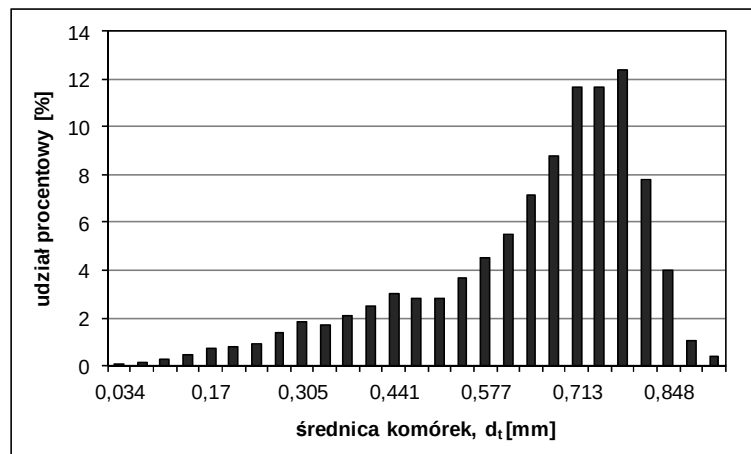
Rys. 2. Parametry opisujące piany. Piana NiCr
 Fig. 2. The parameters describing the foams. NiCr foam

Należy jednak zaznaczyć, że w zależności od materiału z którego wykonane są piany, różnią się one między sobą wymiarami mostków i porów, a zatem porowatością i powierzchnią właściwą. W pianach ceramicznych grubość mostków jest większa niż w metalowych. Stąd typowa porowatość pian ceramicznych wynosi 0,75 – 0,85, a metalowych: 0,85 – 0,95 [4, 6].

W celu wyznaczenia parametrów morfologicznych struktur wykorzystać można różne techniki pomiarowe. Należy do nich np. mikrotomografia komputerowa, za pomocą której wyznaczyć można średnice mostków i porów, rozkład ich wymiarów (rys. 3 i 4), powierzchnię, objętość oraz porowatość.



Rys. 3. Rozkład średnic mostków w pianie NiCr
Fig. 3. The distribution of struts diameter in NiCr foam



Rys. 4. Rozkład średnic porów w pianie NiCr
Fig. 4. The distribution of cells diameter in NiCr foam

Przykładowe wyniki badań otrzymanych dla piany NiCr firmy Recemat o gęstości porów 30 PPI zestawiono w tabeli 1. Pomiary wykonano korzystając z mikrotomografu SkyScan 1172 (Aartselaar, Belgia), wyposażonego w lampę rentgenowską o mocy 8 W i maksymalnym napięciu 80 kV. Przestrzenna zdolność rozdzielcza wynosi maksymalnie 0,8 μm .

Tabela 1. Parametry otrzymane metodą mikrotomografii komputerowej
Table 1. Parameters obtained from the micro computed tomography

Objętość analizowanego fragmentu piany, V	224 mm ³
Objętość szkieletu, V _s	27 mm ³
Powierzchnia szkieletu S _s	790 mm ²
Średnia średnica mostków d _m	0,12 mm
Średnia średnica porów d _p	0,64 mm
Objętość wolnej przestrzeni, V ₀	197 mm ³
Porowatość, ϵ	0,879

Porowatość struktury wyznaczyć można również za pomocą piknometru helowego. Znając wagę próbki (m_p) oraz wyznaczając gęstość szkieletu (ρ_s) można w prosty sposób obliczyć porowatość piany opisaną równaniem [11]:

$$\epsilon = 1 - \frac{V_s}{V} = 1 - \frac{m_p}{\rho_s V} \quad (1)$$

Obie techniki pomiarowe dają bardzo zbliżone wyniki (dla piany NiCr o gęstości 30 PPI różnice te wynoszą ok. 6%).

Otrzymane dla piany NiCr parametry morfologiczne porównano z wartościami właściwymi dla usypanego złoża kulek szklanych o średnicy 1,5; 3 i 5 mm, co przedstawiono w tabeli 2.

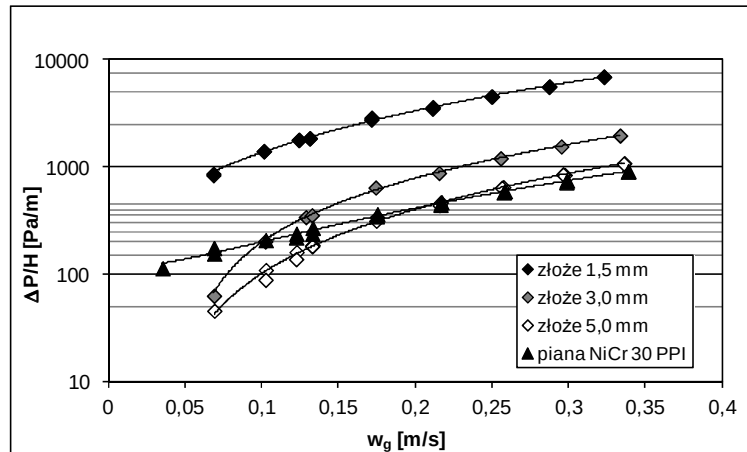
Tabela 2. Parametry morfologiczne dla piany NiCr oraz kulek szklanych
Table 1. Morphological parameters for NiCr foam and glass spheres

Wypełnienie	Porowatość, ϵ	Powierzchnia właściwa, S [m ² /m ³]
kulki szklane, d _p = 5 mm	0,388	734,4
kulki szklane, d _p = 3 mm	0,38	1240
kulki szklane, d _p = 1,5 mm	0,372	2512
piana NiCr 30 PPI	0,879	2800*

* - dane producenta (Recemat)

Wypełnienie strukturalne, pomimo zbliżonej powierzchni właściwej do kulek o średnicy 1,5 mm, ma znacznie większą porowatość. Wynikiem tego są niższe spadki ci-

śnienia gazu w złożu pian stałych w porównaniu do złoża usypanego ($d_p=1,5$ mm) przy jednofazowym przepływie gazu przez aparat, co przedstawiono na rys. 5. Z drugiej strony, można zauważyć, że wartości $\Delta P/H$ otrzymane dla wypełnienia strukturalnego są podobne do wielkości otrzymanych dla kulek szklanych o średnicy 5 mm, ale w tym przypadku, zarówno powierzchnia właściwa jak i porowatość pian są znacznie większe. Podobne wnioski można znaleźć w pracach [12, 13], jak podano w pracy [12] dla złoża ceramicznego ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 30 PPI, $\varepsilon=0,874$, $S=0,423 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$) spadki ciśnienia gazu w złożu były nawet 10-krotnie niższe niż dla porównywanego złoża kulek szklanych o średnicy 0,5 mm ($\varepsilon=0,416$, $S=0,582 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$).



Rys. 5. Porównanie spadków ciśnienia gazu w złożu kulek szklanych i piany NiCr
Fig. 5. Comparison of pressure drop for a bed of glass spheres and NiCr foam

WNIOSKI

- Porowatość i/lub powierzchnia właściwa pian stałych jest znacznie większa od porowatości i/lub powierzchni właściwej złoża usypanego z kulek szklanych
- Spadki ciśnienia przy jednofazowym przepływie gazu przez złożo pian są kilkakrotnie mniejsze od oporów przepływu otrzymanych dla złoża usypanego o porównywalnej powierzchni właściwej
- Biorąc pod uwagę jedynie parametry morfologiczne, zastosowanie złoża pian stałych jako nośnika katalizatora w reaktorach wielofazowych wydaje się obiecującą alternatywą dla złoża usypanego, jednak potwierdzenie tej tezy wymaga dalszych badań, zarówno pod kątem hydrodynamiki, jak i transportu masy i ciepła.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/B/ST8/05455.

Badania zostały zrealizowane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] NIGAM K.D.P., LARACHI F., *Process intensification in trickle-bed reactors*. Chem. Eng. Sci., 2005, 60, 5880.
- [2] SCHEFFLER M., COLOMBO P.: *Cellular Ceramics*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005.
- [3] CALVO S., BEUGRE D., CRINE M., LEONARD A., MARCHOT P., TOYE D., *Phase distribution measurements in metallic foam packing using X-ray radiography and micro-tomography*. Chem. Eng. and Process.: Process Intensification, 2009, 48, 1030.
- [4] BANHART J., *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*. Prog. Mater. Sci. 2001, 46, 559.
- [5] WADLEY H. N. G., *Cellular metals manufacturing*. Adv. Eng. Mater., 2002, 4, 726.
- [6] TWIGG M.V., RICHARDSON J.T., *Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 4166.
- [7] www.ergaerospace.com.
- [8] www.glatt.com.
- [9] www.recemat.com.
- [10] www.lanik.cz.
- [11] GROSSE J., DIETRICH B., GARRIDO G. I., HABISREUTHER P., ZARZALIS N., MARTIN H., KIND M., KRAUSHAAR-CZARNETZKI B., *Morphological characterisation of ceramic sponges for applications in chemical engineering*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 10395.
- [12] RICHARDSON J.T., PENG Y., REMUE D., *Properties of ceramic foam catalyst support: pressure drop*, Appl. Catal. A: General. 2000, 204, 19.
- [13] LACROIX M., NGUYEN P., SCHWEICH D., PHAM-HUU C., SAVIN-PONCET S., EDOUARD D., *Pressure drop measurements and modeling on SiC foams*. Chem. Eng. Sci., 2007, 62, 3259.

ANNA GANCARCZYK, BARTOSZ LESZCZYŃSKI, ANDRZEJ WRÓBEL, KATARZYNA MARESZ, MARZENA IWANISZYN, JOANNA ŁOJEWSKA, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

SOLID FOAMS: ALTERNATIVE FOR DUMPED BEDS IN TRICKLE-BED APPLICATIONS

Trickle-bed reactors (TBR) are commonly applied in the industry. The amount of raw materials processed attains millions tones thus any improvements of their efficiency is economically profitable. TBR functioning is affected, besides others, by the reactor internals [1]. Nowadays, packed beds (pellets, Raschig rings, Berl saddles) are applied. Recently, solid foams appear as perspective internals for TBR applications.

Solid foams display large specific surface area accompanied by high void fraction. Therefore, expected flow resistance should be low [2, 3]. Foams may be manufactured from different materials like metals, ceramics, amorphous carbon, graphite, glass, SiC [2, 4-6]. Foams are built from numerous cells

(open or close). Open cell foams are applied as filters of liquid metals or heat recuperators [7-10] and catalyst carriers.

The aim of the study is comparison of packed bed (glass spheres) parameters with the NiCr foam as well as comparison of single-phase gas flow resistances, of packed beds and solid foam filled column.

Examples of different foams are shown in Fig. 1. Open-cell foam structure (microtomography) is depicted in Fig. 2. It is composed of cells (diameter d_k) connected by windows (d_w); cells and windows (pores) are separated by struts (d_m). The parameter applied to foam characterization is PPI (pores per inch); 5 till 100 PPI foams are offered. However, specific surface area and void fraction (porosity) are necessary to characterize any foam. Ceramic foams have thicker struts, thus lower void fraction and specific surface, than the metallic ones. Porosity of ceramic and metallic foams amounts to 0.75-0.85 and 0.85-0.95, respectively [4, 6].

In this study, the 30 PPI NiCr foam sample (Recemat) was studied using computer microtomography. Derived distributions of struts and pores dimensions are shown in Figs 3 and 4, respectively. The results, in terms of porosity and specific surface area, are presented in Table 1. In spite of the tomography, the porosity was also determined by helium pycnometry using eq. (1). The results were close to the tomographic ones (within 6%).

The foam was compared with dumped beds of glass foams (5, 3, 1.5 mm) (Table 2). Foam specific surface is close to 1.5 mm spheres, however, foam void fraction is much higher. Consequently, flow resistance of solid foam is significantly lower.

The results of flow resistances are presented in Fig. 5. Foam flow resistance approaches that of 5mm spheres. However, it displays seriously lower specific surface (see Table 2). This agrees with findings of [12, 13].

Concluding, both porosity and specific surface area of foams are much higher comparing with packed beds. This results in significantly lower flow resistances. Considering morphological parameters and possible materials applied, foams appear as perspective alternative to dumped beds in TBR applications. However, further heat and mass transfer as well as advanced multiphase hydrodynamics studies are required.

ADAM ROTKEGEL

OBLICZENIA OPTIMALIZACYJNE ZINTEGROWANEGO PROCESU KONDENSACJI NISKOTEMPERATUROWEJ I ADSORPCJI

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wyniki obliczeń numerycznych optymalizacji zintegrowanego procesu kondensacja niskotemperaturowa – adsorpcja dla usuwania lotnych związków organicznych z gazów. Wyniki obliczeń wskazują jednoznacznie na występowanie minimum funkcji celu (minimum kosztów). Położenie punktu minimum jest uzależnione od parametrów pracy układu.

A process for removal of Volatile Organic Compounds (VOC) from inert gas by low temperature condensation followed by adsorption on activated carbon, at varying VOC concentration was numerically modeled to minimize the total system operation costs. The optimum conditions were shown.

1. WPROWADZENIE

Zmniejszenie emisji lotnych związków organicznych (LZO) do otaczającego powietrza może być realizowane różnymi metodami, których wybór zależy od różnych czynników takich jak: stężenie LZO w gazach, wielkość natężenia przepływu gazów, możliwości odzysku części związków organicznych w postaci kondensatu, czy też pożądane końcowe stężenie LZO w gazach wylotowych.

W zależności od stawianych wymogów procesowych stosowane są różne techniki usuwania LZO z gazów, takie jak: katalityczne lub termiczne utlenianie [1], adsorpcja, kriogeniczna kondensacja, niskotemperaturowa kondensacja i adsorpcja [2, 3].

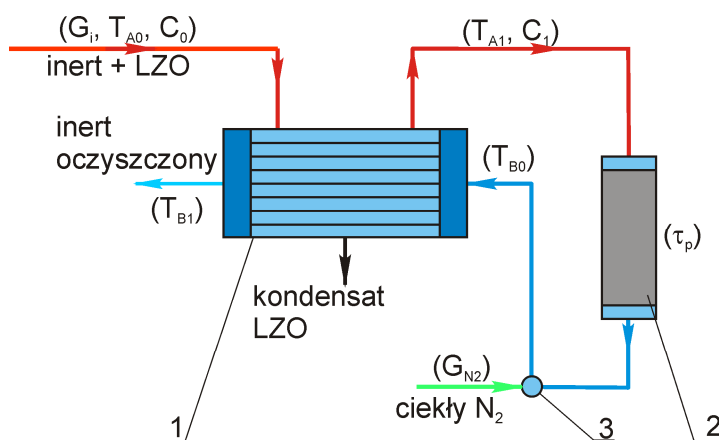
Zastosowanie zintegrowanego procesu kondensacji i adsorpcji umożliwia usunięcie par LZO z gazów w szerokim zakresie stężeń, oraz zapewnia wysoki stopień oczyszczenia gazu. Dodatkową zaletą procesu zintegrowanego jest możliwość odzyskania części LZO w postaci ciekłej, co może być istotne w przypadku cennych składników.

Jak wynika z prac [4, 5] stosowanie hybrydowego układu niskotemperaturowej kondensacji i adsorpcji jest bardziej efektywne niż stosowanie każdego z tych procesów osobno.

Połączenie obydwu procesów tak, ażeby maksymalnie wykorzystać zalety każdego z nich, a równocześnie maksymalnie obniżyć koszty procesu, przy założonych parametrach ruchowych, wymaga przeprowadzenia obliczeń optymalizacyjnych przy wykorzystaniu modeli matematycznych opisujących poszczególne procesy.

2. OPTIMALIZACJA PROCESU KONDENSACJA - ADSORPCJA

Optymalizowany układ kondensacja - adsorpcja składa się z szeregowo połączonych aparatów kondensatora i adsorbera. Oczyszczany gaz najpierw prowadzony jest do kondensatora, w którym następuje częściowe wykondensowanie par LZO z gazów.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1 - kondensator, 2 - adsorber, 3 - węzeł mieszający

Fig. 1. Experimental setup: 1 – condenser, 2 – adsorber, 3 – mixing node

Następnie gaz prowadzony jest do adsorbera, gdzie usuwa się pozostałą resztę LZO. Gaz w kondensatorze nie powinien być schładzany do zbyt niskich temperatur, ponieważ może wtedy dochodzić do szeregu niekorzystnych zjawisk jak: powstawanie mgły w kondensatorze, zamarzanie kondensatu LZO co znacznie pogarsza warunki wymiany ciepła, a w skrajnych przypadkach prowadzi do zablokowania, przez zamarzający kondensat, przepływu gazu przez kondensator.

Optymalizacja rozpatrywanego procesu wymusza takie sformułowanie układu równań optymalizacyjnych, aby w obliczeniach jednocześnie uwzględnić wszystkie aparaty. W większości wypadków nie można optymalizować poszczególnych aparatów osobno i otrzymanych wyników traktować, jako optymalne rozwiązania dla całego rozważanego układu. Często optymalne rozwiązanie uzyskane dla całego układu nie jest optymalne rozważając poszczególne aparaty z osobna.

Do obliczeń optymalizacyjnych wykorzystano założenia modelowe przedstawione powyżej dla modelu kondensacji par w obecności inerty i modelu adsorpcji par LZO, dodatkowo wprowadzając następujące uproszczenia:

- Stężenie LZO na wylocie z kondensatora odpowiada stanowi równowagi termodynamicznej ciecz-gaz dla temperatury równej temperaturze gazów opuszczających kondensator,
- Gaz przepływa przez kondensator z prędkością $5[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$, a przez adsorber z prędkością $0,1[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$ licząc na pusty przekrój.
- Z uwagi na przyjęcie stałych prędkości przepływu przez kondensator i adsorber koszty przetłaczania gazu nie będą brane pod uwagę w obliczeniach optymalizacyjnych.
- Stężenie LZO w gazach opuszczających adsorber jest pomijalnie małe.
- W obliczeniach optymalizacyjnych przyjęto, że układ pracuje $\tau_y = 8500$ godzin rocznie.
- Zakłada się amortyzację aparatury na okres $\tau_{am} = 5$ lat.
- Zakłada się, że po $\tau_c = 100$ cyklach adsorpcja-desorpcja złoża adsorpcyjne należy wymienić.

3. OKREŚLENIE ZMIENNYCH DECYZYJNYCH I FUNKCJI CELU OPTIMALIZACJI PRZY UWZGLĘDNIENIU PARAMETRÓW RUCHOWYCH.

Celem obliczeń optymalizacyjnych jest obliczenie optymalnego punktu pracy, czyli takiego, w którym wartość funkcji celu jest najlepsza. W przypadku optymalizacji kosztowej funkcją celu jest ogół kosztów badanego procesu w zależności od wartości jego parametrów, a poszukiwaną, najlepszą, wartością funkcji celu jest jego minimum.

Zmiennymi niezależnymi funkcji celu są zmienne decyzyjne, takie jak: temperatura gazów na wylocie z kondensatora (T_{A1}), różnica temperatur między temperaturą gazu oczyszczanego doprowadzanego do kondensatora, a temperaturą chłodziwa opuszczającą kondensator ($\Delta T = T_{A0} - T_{B1}$), oraz czas przełączania adsorbera (τ_p).

W pracy funkcję celu (1) zdefiniowano, jako sumę następujących kosztów liczonych w okresie jednego roku pracy:

$$f(T_{A1}, \Delta T, \tau_p) = \sum_{j=1}^4 k_j \quad (1)$$

gdzie k_1 do k_4 oznaczają:

k_1 - Koszty aparaturowe kondensatora.

k_2 - Koszty ciekłego azotu używanego do obniżenia temperatury chłodziwa w kondensatorze.

k_3 - Koszty związane z okresową wymianą złoża w adsorberze.

k_4 - Koszty aparaturowe adsorbera.

Koszty aparaturowe kondensatora k_1 są iloczynem powierzchni kondensatora F_k i ceny 1 m² powierzchni kondensatora (c_{Fk}) podzieloną przez okres amortyzacji (τ_{am}):

$$k_1 = F_k c_{Fk} / \tau_{am} \quad (2)$$

Koszty ciekłego azotu k_2 obliczane są jako iloczyn strumienia ciekłego azotu (G_{N_2}), czasu pracy w ciągu roku (τ_y) i ceny jednostkowej ciekłego azotu (c_{N_2}):

$$k_2 = \tau_y G_{N_2} c_{N_2} \quad (3)$$

Koszt wypełnienia w adsorberze oblicza się, jako iloczyn objętości złoża adsorbentu, jego gęstości i ceny jednostkowej wypełnienia (c_{ads}):

$$k_{ads} = L_{ads} F_{ads} \rho_{ads} c_{ads} \quad (4)$$

Zgodnie z założeniami, dla $\tau_c = 100$ cykli wypełnienie wymienia się więc:

$$k_3 = (k_{ads} + k_{wa}) \frac{\tau_y}{\tau_p \tau_c} \quad (5)$$

gdzie k_{wa} jest kosztem okresowej wymiany złoża adsorbera, a także z kosztami spowodowanego w ten sposób przestoju. W pracy koszty wymiany k_{wa} oszacowano na 500 € za każdą wymianę.

Koszty aparaturowe adsorbera obliczano jako:

$$k_4 = \frac{L_{ads} F_{ads} c_{va} + k_{ads}}{\tau_{am}} \quad (6)$$

gdzie c_{va} jest kosztem 1 m³ objętości adsorbera.

Współczynniki kosztów aparaturowych c_{Fk} oraz c_{va} oszacowano na podstawie danych uzyskanych od producentów aparatury chemicznej. Cenę ciekłego azotu (przy zakupach hurtowych) określono na 0,1 €/kg [6], natomiast cenę węgla aktywnego oszacowano na 2,5€/kg.

4. WYNIKI OBLICZEŃ OPTYMALIZACYJNYCH

Obliczenia optymalizacyjne przeprowadzono dla przypadku oczyszczania azotu o temperaturze 20°C z par 2-propanolu, jako adsorbent zastosowano węgiel aktywny AP3-60 Chemviron Carbon.

Przed przystąpieniem do obliczeń nałożono na zmienne decyzyjne szereg ograniczeń związanych z fizykalną oraz techniczno-ekonomiczną stroną zagadnienia (7):

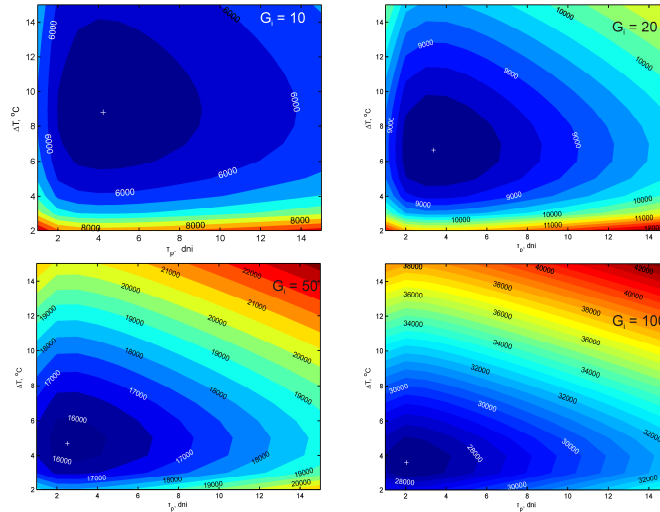
$$\begin{aligned}
1^{\circ}\text{C} < \Delta T < 40^{\circ}\text{C} \\
-35^{\circ}\text{C} < T_{A1} < T_0 \\
\tau_p > 6 \cdot 3600 \text{ s}
\end{aligned}
\tag{7}$$

Z uwagi na fakt, że po stronie ciepłej kondensatora następuje częściowe wykroplenie LZO z uwolnieniem ciepła kondensacji różnica temperatur $T_{A1} - T_{B0} \geq T_{A0} - T_{B1}$. W związku z tym przyjęcie wartości $\Delta T > 0$ gwarantuje dodatnią siłę napędową procesu kondensacji na całej długości kondensatora (linie operacyjne się nie przecinają).

Warunek, że $T_{A1} > -35^{\circ}\text{C}$ wynika z wcześniejszych prac eksperymentalnych [7], z których wynikało, że schładzaniu par propanolu-2 w kondensatorze poniżej tej temperatury nie towarzyszy zmniejszenie stężenia LZO na wylocie gazów z kondensatora, co prawdopodobnie było skutkiem formowania się mgły w kondensatorze.

Obliczeń dokonano dla następujących parametrów procesu: stężenie początkowe LZO w gazie (C_0) 10, 20, 40 i 60 $[\text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}]$, natężenie przepływu gazu inertnego G_i odpowiadające 5, 10, 20, 50 i 100 $[\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$

Z uwagi na niemożność, przedstawienia na jednym wykresie zależności funkcji celu (rocznych kosztów procesu) od wszystkich zmiennych decyzyjnych, gdyż figura taka jest cztero-wymiarowa, na poniższych rysunkach pokazano zależność od dwóch wybranych zmiennych decyzyjnych. Trzecia zmienna decyzyjna ma wartość równą optymalnej dla przypadku pokazanego na rysunkach.

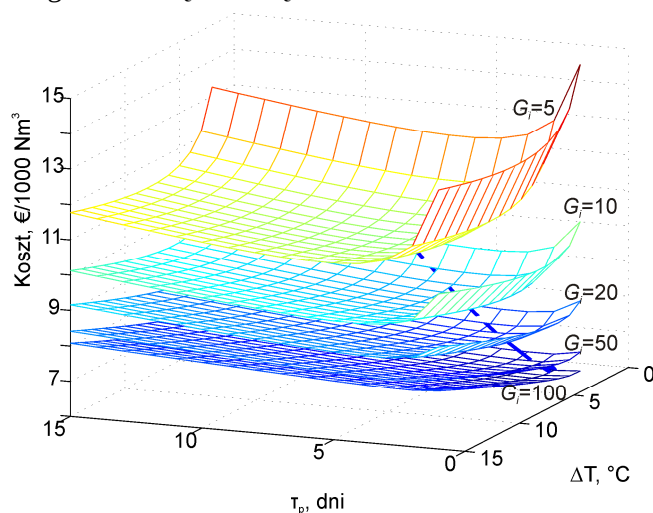


Rys. 2. Roczne koszty pracy układu [€] dla stężenia LZO $C_0 = 10 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$ i natężeń przepływu $G_i = 10, 20, 50$ i $100 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ i T_{A1} równego wartości optymalnej -35°C . Biały krzyżyk oznacza punkt optymalny

Fig. 2. Annual costs of system operation [€] for the concentration of VOC $C_0 = 10 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$ and flow rates $G_i = 10, 20, 50$ and $100 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. T_{A1} is equal the optima value -35°C . White cross indicates the optimum point

Na rysunku 2 pokazano zależność rocznych kosztów pracy układu [€] dla stężenia $C_0=10 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ i natężenia przepływu $G_i = 10, 20, 50, 100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ od parametrów decyzyjnych. Biały krzyżyk oznacza punkt optymalny. Na rysunku wyraźnie uwidocznione jest występowanie minimum funkcji celu. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem natężenia przepływu optymalny punkt pracy przesuwają się w stronę mniejszych wartości ΔT i τ_p .

Na rysunku 3 przedstawiono zależność kosztów oczyszczania 1000 Nm^3 gazu dla natężeń przepływu 5, 10, 20, 50 i $100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, dla stężenia wlotowego: $C_0=60 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$. Niebieska linia łączy optymalne punkty pracy układu. Z analizy wykresów wynika, że najwyższe jednostkowe koszty oczyszczania gazu generowane są dla układu o najmniejszym natężeniu przepływu. Wraz ze zwiększeniem stężenia wlotowego LZO koszty oczyszczania gazu znacząco rosną.



Rys. 3. Koszty oczyszczenia 1000 Nm^3 gazu [€] dla natężeń przepływu $G_i = 5 - 100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ i stężenia LZO $C_0 = 60 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$

Fig. 4. Cost of 1000 Nm^3 of gas purification [€] for flow rates $G_i = 5 - 100 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ and VOC concentration $C_0 = 60 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$

WNIOSKI

- Wyniki obliczeń wskazują jednoznacznie na występowanie minimum funkcji celu (minimum kosztów). Położenie punktu minimum jest uzależnione od parametrów pracy.
- Optymalna różnica temperatur między temperaturą gazów na wlocie do kondensatora, a temperaturą chłodziwa na wylocie z kondensatora (ΔT) malała wraz ze wzrostem zarówno natężenia przepływu gazu inertnego przez kondensator (G_i), jak

i stężenia LZO na wlocie do kondensatora (C_0) zmieniając się w granicach od 2,3 do 12,1°C.

- Optymalny czas przełączania adsorbera τ_p malał wraz ze wzrostem natężenia przepływu i zmieniał się w granicach od 2,0 do 5,4 dni. Zmiana stężenia wlotowego C_0 nie miała wpływu na czas przełączania adsorbera.
- We wszystkich przypadkach optymalna temperatura gazu wylotowego z kondensatora (T_{A1}) wynosiła -35°C i była równa przyjętemu w procedurze optymalizującej ograniczeniu dolnemu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] E. N. Ruddy, L. A. Carroll, Select The Best VOC Control Strategy, *Chem. Eng. Progress*, 1993, 89 (7), 28.
- [2] R.F. Zeiss, C. Ibbetson, Cryogenic condensation puts a chill on VOCs, *Pollut. Eng.*, 1997, 29 (9), 56.
- [3] A. Bontemps, Heat exchangers in environmental systems. Theoretical and practical aspects, *EUROTHERM 62*, 17-18 Nov. 1998, 382.
- [4] V. K. Gupta, N. Verma, Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, 2679.
- [5] P. Dwivedi, V. Saur, A. Sharma, N. Verma, Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber, *Separation and Purification Technology*, 2004, 39, 23.
- [6] D. McChesney, *Cryogenic Facility*, Brookhaven National Laboratory, 2005.
- [7] A. Rotkegel, Experimental study of low temperature condensation coupled with adsorption, *Chem. and Proc. Engineering*, 2008, 29, 639.

ADAM ROTKEGEL

OPTIMIZATION CALCULATIONS OF THE INTEGRATED PROCESS OF LOW-TEMPERATURE CONDENSATION AND ADSORPTION

The results of numerical optimization of volatile organic compound (VOC) removal from gas in the integrated process of low-temperature condensation and adsorption were presented. The calculations were performed for the system 2-propanol - nitrogen. The activated carbon (AP3-60 Chemviron Carbon) was used as an adsorbent. Calculations were performed for the following parameters: the initial concentration of VOCs in the gas (C_0) 10, 20, 40 and 60 g/Nm³, inert gas flow rate (G_i) 5, 10, 20, 50 and 100 Nm³/h. Calculation results showed a minimum of the objective function of optimization (minimum cost). Location of the minimum point depends on the system parameters.

ANDRZEJ BURGHARDT

EULERIAN THREE-PHASE FLOW MODEL APPLIED TO TRICKLE-BED REACTORS

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

The majority of publications and monographs present investigations which concern exclusively two-phase flows and particularly the dispersed flows. Therefore, the goal of this study is to develop macroscopic, averaged balances of mass, momentum and energy for systems with three-phase flow. The inter-phase effects appearing in the conservation equations of the trickle-bed reactor derived (mass, momentum and energy balance) are discussed in detail.

W większości publikacji i monografii prezentowane są badania dotyczące wyłącznie przepływów dwufazowych, a w szczególności przepływów zdyspergowanych, a nie rozdzielonych przepływów faz. Dlatego celem niniejszego opracowania było wyprowadzenie makroskopowych, uśrednionych równań zachowania masy, pędu i energii dla przepływów trójfazowych. Przedyskutowano szczegółowo oddziaływania międzyfazowe, występujące w wyprowadzonych równaniach zachowania dla reaktorów strużkowych.

1. INTRODUCTION

Multiphase flows take place in a number of processes connected with various industrial sectors, like chemical and pharmaceutical industry, food manufacturing, processes of environmental protection, power engineering (conventional and nuclear power plants), heat transfer systems (evaporators, condensers, driers, spray cooling towers etc.). Therefore, the problems concerning multiphase flows became one of the main interests of many engineering systems, with investigations directed towards the development of a theoretical background of this physical phenomenon and, in consequence, to create possibilities of their broad application in optimal design of this type of systems.

From the mathematical point of view the multiphase flow can be considered as a region divided into one-phase subregions with moving and continuously changing interfaces.

Mechanics of continuous systems constitutes a well founded theoretical background for the development of models describing the one-phase flow based on the conservation principles of mass, momentum and energy, supplemented by appropriate constitutive relations, which determine the thermodynamic state of the system investigated, the transport phenomena of mass, momentum and energy as well as the kinetics of chemical reactions taking place in the system. The equations thus obtained form a system of instantaneous, local equations which define the one-phase flow model describing the thermodynamic and transport properties of the variables of the system analyzed.

In principle, the system of differential equations thus obtained which is characterized by interfaces changeable in time and space could be solved by applying the method of direct numerical simulations, i.e. by forming a mesh of dimensions much smaller than the smallest length scale of the flow, as well as the time-step shorter than the shortest time scale of fluctuations of variables in the system.

Formulation of the multiphase flow based on local, instantaneous, one-phase equations is in principle a boundary value problem of multiple and continuously changing boundaries. Unfortunately, such a method of integration of the set of differential equations encounters insurmountable mathematical and numerical difficulties and becomes completely unrealistic for practical application. The attempts at developing a multiphase flow model as a result of an appropriate compilation of the local, instantaneous equations did not lead to satisfactory results, either.

The image of well mixed phases (eq. dispersed flow of solid particles) is very fuzzy and undergoes permanent changes. This very complex structure of multiphase flow is caused by multiple deformation of moving interfaces, thus creating considerable discontinuities of the phase properties and very complicated flow fields in the neighborhood of interfaces as a result of phase interactions.

This led to the necessity of elaborating a macroscopic model of multiphase flow by means of applying appropriate averaging methods with respect to the local, instantaneous equations. This approach yields averaged values of the flow parameters and physicochemical properties. Simultaneously, this method of averaging eliminates the local, instantaneous fluctuations of the flow variables and allows the application of a mesh of larger dimensions and longer time steps. It requires, however, additional relationships in order to close the system of differential equations analyzed. These relationships are mostly empirical and demand additional experimental data to be verified.

In the last four decades the investigations, both theoretical and experimental and focused on the development of a general and exact quantitative description of the multiphase flow have been considerably intensified [1 – 8]. Especially important is the publication by R. W. Lyczkowski [9] who presents an interesting and detailed history of the computational dynamics of two-phase flows.

However, a considerable majority of the publications (if not all) present investigations which concern exclusively two-phase flows and, particularly, the dispersed flows like bubbling gas in liquid, liquid droplets in gas or solid particles in gas or liquid. Similarly, the general classification of multiphase flows proposed by Ishii and Hibiki [6] also includes only two-phase flows (gas – liquid, solid particles – liquid or gas), assembling them in three groups depending on the geometry of interfaces.

It has also to be stressed that the software Fluent Users Guide 6.1.22 concerns, in principle, only dispersed two-phase flows, presenting methods of solutions of the flow equation either by the discrete phase model applying the Lagrange formulation or by the Eulerian two-phase model. Therefore, all listed constitutive relations and transfer laws which determine the interphase action are valid solely for the dispersed flow in form of droplets and bubbles or solid particles.

However, in the chemical and petrochemical industries, besides the apparatuses with the two-phase flow there is an extremely broad region of three-phase systems where the third phase is a catalyst in form of solid particles [10, 11]. These are slurry reactors, in which fine particles of catalyst are suspended in a very well mixed two-phase system of gas and liquid [12]. Similarly, there is a very broad range of processes carried out in three-phase fixed-bed reactors (called trickle-bed reactors) where the concurrently flowing phases (gas and liquid) are brought into contact with solid catalyst particles in order to perform the desired chemical transformation [13 – 15].

Direct application of the methods of solution elaborated for two-phase flows in analyzing three-phase systems encounters difficulties because of the problem with identifying phases in the latter class of systems. For instance, the software Fluent Users Guide 6.1.22 defines as the primary or basic phase the continuous phase and the dispersed phase as the secondary phase. The introduction into these systems of a third phase especially the catalyst particles in a fixed bed, requires artificial numerical operations.

Therefore, the aim of this study is to develop macroscopic, averaged balances of mass, momentum and energy for systems with the three-phase flow in as general a form as possible, allowing the user to extend them to any number of phases. In these considerations the methods of averaging have been applied described in the publications cited.

In order to develop the averaged balance equation of the three-phase flow, the following procedure was employed:

- I. Development of local, instantaneous balance equations of the three-phase flow, together with jump conditions at the interfaces
- II. Averaging of the local, instantaneous equations thus obtained
- III. Defining the averaged macroscopic constitutive and transfer relationships
- IV. Derivation of the system of partial differential equations which define the macroscopic, averaged model of the three-phase flow.

2. LOCAL INSTANTANEOUS ONE-PHASE EQUATIONS ,

Let us consider a control volume situated in the system analyzed which comprises all three phases ($k = 1, 2, 3$), separated by the interfaces moving with velocity $\vec{v}_I$ (Fig. 1).

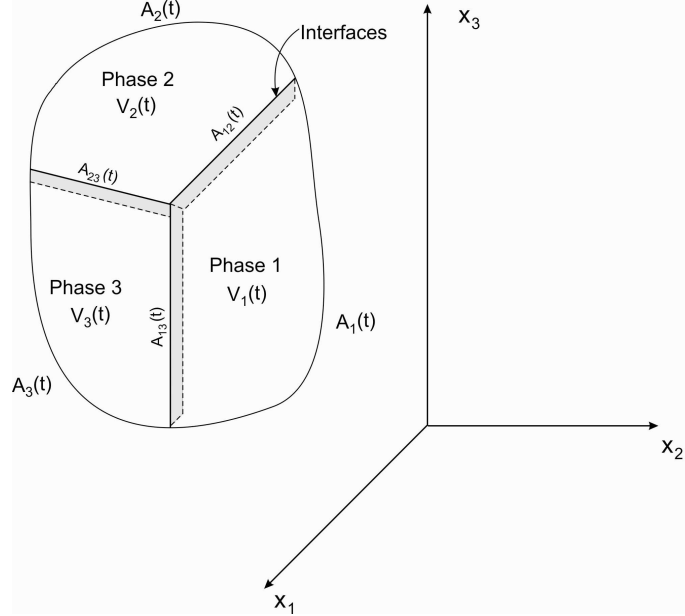


Fig. 1. Scheme of the control element

Rys.1. Schemat element kontrolnego

The balance is performed for the variable ψ_k ($k = 1, 2, 3$) referred to unit mass representing a scalar or a vector quantity. The three basic principles of conservation of mass, momentum and energy can thus be expressed by means of a single balance equation for the variable ψ_k . The balance concerns the control volume as a whole, thus only the transport of the variable ψ_k through the boundaries of the control volume is taken into account [3]. This enables us to obtain the jump conditions at the interfaces. In the Cartesian coordinate system the balance can be presented as

$$\sum_{k=1}^3 \left(\frac{d}{dt} \int_{V_k(t)} \rho_k \psi_k dV \right) = \sum_{k=1}^3 \left(- \int_{A_k(t)} \rho_k \psi_k (\vec{v}_k \cdot \vec{n}_k) dA - \int_{A_k(t)} J_k \cdot \vec{n}_k dA + \int_{V_k(t)} \rho_k S_k dV \right) \quad (1)$$

In this equation $\vec{n}_k$ is a unit vector normal to the interface directed out of the phase k $V_k(t)$. J_k is a generalized molecular flux of the variable ψ_k and can be a vector or a tensor quantity, and S_k is a source term characterized by a scalar or vector quantity.

The ordinary time derivative, Eq. (1), takes also into account the change of the variable ψ_k in the control element caused by the displacement of the interface, and can be included into the balance by means of the Leibniz theorem

$$\frac{d}{dt} \int_{V_k(t)} (\rho_k \psi_k) dV = \int_{V_k(t)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \psi_k) dV + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^3 \int_{A_{kp}} (\rho_k \psi_k (\vec{v}_I \cdot \vec{n}_{kp})) dA \quad k = 1, 2, 3 \quad (2)$$

Similarly, the convection and diffusion terms were transformed using the Gauss theorem

$$\int_{V_k(t)} \nabla \cdot (\rho_k \psi_k \vec{v}_k) dV = \int_{A_k(t)} \rho_k \psi_k (\vec{v}_k \cdot \vec{n}_k) dA + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^3 \int_{A_{kp}(t)} \rho_k \psi_k (\vec{v}_k \cdot \vec{n}_{kp}) dA \quad k = 1, 2, 3 \quad (3)$$

$$\int_{V_k(t)} \nabla \cdot J_k dV = \int_{V_k(t)} \vec{J}_k \cdot \vec{n}_k dA + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^3 \int_{A_{kp}} \vec{J}_k \cdot \vec{n}_{kp} dA \quad k = 1, 2, 3 \quad (4)$$

Introducing Eqs. (2), (3) and (4) into the balance equation (1) and performing appropriate transformations whereby the surface integrals are separated from the volume integrals, the following relationship is obtained

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^3 \left(\int_{V_k(t)} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \psi_k) + \nabla \cdot (\rho_k \psi_k \vec{v}_k) + \nabla \cdot J_k - \rho_k S_k \right) dV \right) = \\ & = \sum_{\substack{k=1 \\ p \neq k}}^3 \sum_{\substack{p=1 \\ A_{kp}(t)}}^3 \int \rho_k \psi_k (\vec{v}_k \cdot \vec{n}_{kp}) dA - \sum_{\substack{k=1 \\ p \neq k}}^3 \sum_{\substack{p=1 \\ A_{kp}(t)}}^3 \int \rho_k \psi_k (\vec{v}_I \cdot \vec{n}_{kp}) dA + \sum_{\substack{k=1 \\ p \neq k}}^3 \sum_{\substack{p=1 \\ A_{kp}(t)}}^3 \int J_k \cdot \vec{n}_{kp} dA \end{aligned} \quad (5)$$

If we expand right-hand side of Eq. (5) and introduce the definition

$$\rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}_I) \cdot \vec{n}_{kp} = \dot{m}_{kp} \quad (6)$$

the integrals over the surfaces A_{kp} and A_{pk} are obtained. As these surfaces are identical, these integrals can be combined to give

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^3 \left(\int_{V_k(t)} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \psi_k) + \nabla \cdot (\rho_k \psi_k \vec{v}_k) + \nabla \cdot J_k - \rho_k S_k \right) dV \right) = \\ & = \sum_{\substack{k=1 \\ p \neq k}}^3 \sum_{\substack{p=1 \\ A_{kp}(t)}}^3 \left(\int_{A_{kp}(t)} \left(\dot{m}_{kp} \psi_k + J_k \cdot \vec{n}_{kp} + \dot{m}_{pk} \psi_p + J_p \cdot \vec{n}_{pk} \right) dA \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Eq. (7) must be satisfied for any values of $V_k(t)$ and $A_{kp}(t)$, giving as a result the local, instantaneous, one-phase equation

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \psi_k) + \nabla \cdot (\rho_k \psi_k \vec{v}_k) + \nabla \cdot J_k - \rho_k S_k = 0 \quad k = 1, 2, 3 \quad (8)$$

together with the boundary conditions at the interface called jump conditions

$$\dot{m}_{kp} \psi_k + J_k \cdot \vec{n}_{kp} + \dot{m}_{pk} \psi_p + J_p \cdot \vec{n}_{pk} = 0 \quad k = 1, 2, 3; \quad p = 1, 2, 3; \quad k \neq p \quad (9)$$

3. AVERAGED EQUATIONS OF THE THREE-PHASE FLOW

3.1. METHODS OF AVERAGING

The averaging methods applied can be classified depending on the character of flow in three different groups: Euler's averages and the averages of Lagrange and Boltzmann, all containing subgroups for different variables based on which the averaging is performed.

The most important and generally applied is the group of Euler's averages, as it is strictly connected with the Eulerian description of physical phenomena, where the time and space variables are the independent variables in the relationships determining the changes of physical quantities. Moreover, the local, instantaneous equations derived in the previous chapter fully correspond to this manner of description of physical phenomena. Similarly, the Lagrange average is directly related to the description of the various phenomena (mainly mechanistic) by means of Lagrange's formulation. In this formulation the movement of a single particle is analyzed in terms of the so called "material coordinate", instead of the space coordinate. This leads to an exact description of the hydrodynamics of the dispersed system and to the estimation of the average in the case of low concentrations of particles. In the case of high particle concentrations the estimation of the average requires a considerable number of observations of the particle trajectories and becomes impractical. The Boltzmann average is a statistical average and thus is the most general method of averaging. It demands, however, the knowledge of the density function of the number of particles, which can be estimated by performing additional experiments and therefore is used only in exceptional cases.

In the Eulerian formulation a physical quantity (which can be a scalar, vector or tensor) is defined by the function $f(\vec{r}, t)$, which determines its value in space $\vec{r}$ and time t . Therefore, the most frequently used Eulerian averages are the volume average and the time average. The volume average is estimated in the volume around the point $\vec{r}$ in time t , while the time average is estimated at point $\vec{r}$ over a time interval $\psi \Delta t$.

The volume average is defined as

$$\langle f(\vec{r}, t) \rangle_v = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} f(\vec{r}, t) dV \quad (10)$$

fulfilling the following restrictions [16]:

- [characteristic dimension of phases]
- << [characteristic dimension of averaging volume]

$\ll$ [characteristic dimension of physical system]

The time average is given by

$$\langle f(\vec{r}, t) \rangle_t = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} f(\vec{r}, t) dt \quad (11)$$

According to Delhaye and Archard [3] the time interval must satisfy the following conditions:

[time scale of flow fluctuations]

$\ll$ [time interval of averaging]

$\ll$ [time scale of mean flow fluctuations]

Both Eulerian averages, i.e. the volume and the time average treat the multiphase system as quasicontinuous. Consequently, the choice of an appropriate average depends on the type of the multiphase system considered. It has to be pointed out that the dynamic characteristic of a dispersed flow system depends on the interactions of the solid state particles, gas bubbles, and liquid droplets between themselves as well as with the surrounding, continuous fluid phase. In contrast, in the separated flow systems this characteristic is connected with the structure and dynamics of the interfaces which undergo wave changes. This structure influences considerably the fluxes of mass, momentum and energy at the interface. Therefore, for the dispersed flow systems both the volume average and the time average lead to almost identical results. For a fixed bed, where the solid particles do not move, the average concentration of particles at a fixed point can take either a constant value or zero, whereas the volume average gives the correct value.

Thus, in the following considerations the volume average is used, although in the majority of publications cited the time average was used.

In what follows the following properties of the average will be necessary:

$$\langle f + g \rangle = \langle f \rangle + \langle g \rangle \quad (12)$$

$$\langle \langle f \rangle g \rangle = \langle f \rangle \langle g \rangle \quad (13)$$

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle f \rangle}{\partial t} \quad (14)$$

$$\langle \nabla f \rangle = \nabla \langle f \rangle \quad (15)$$

$$\langle \nabla \cdot f \rangle = \nabla \cdot \langle f \rangle \quad (16)$$

3.2. DEVELOPMENT OF THE MACROSCOPIC, AVERAGED FLOW EQUATIONS

In the procedure of averaging physical quantities over the volume of the control element which contains all three phases it is necessary to locate the individual phases in the specified parts of the control element. To this end a function is introduced called phase indicator [6] and defined as follows

$$L_k(\vec{r}, t) = \begin{cases} 1 & \text{if } \vec{r} \in k \\ 0 & \text{if } \vec{r} \notin k \end{cases} \quad (17)$$

It is worth mentioning that the volume average of the function L_k which comprises numerous experiments $L_k = 0$ and $L_k = 1$, gives the volume average of the phase k with respect to the volume of the control element and thus the volume fraction of the phase

$$\langle L_k \rangle = \frac{1}{V} \int_V L_k dV = \alpha_k \quad (18)$$

and

$$\sum_{k=1}^3 \alpha_k = 1 \quad (19)$$

The first step in the averaging procedure is to multiply the local, instantaneous equation (8) by the function L_k , and then to estimate the volume averages of its terms. This leads to the following equation

$$\left\langle L_k \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \psi_k) \right\rangle + \langle L_k \nabla \cdot (\rho_k \psi_k \vec{v}_k) \rangle + \langle L_k \nabla \cdot J_k \rangle - \langle L_k \rho_k S_k \rangle = 0 \quad k = 1, 2, 3 \quad (20)$$

Employing the following rules of the differential calculus

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle L_k f_k \rangle = \left\langle L_k \frac{\partial f_k}{\partial t} \right\rangle + \left\langle f_k \frac{\partial L_k}{\partial t} \right\rangle \quad (21)$$

$$\nabla \langle L_k f_k \rangle = \langle L_k \nabla f_k \rangle + \langle f_k \nabla L_k \rangle \quad (22)$$

$$\nabla \cdot \langle L_k f_k \rangle = \langle L_k \nabla \cdot f_k \rangle + \langle f_k \cdot \nabla L_k \rangle \quad (23)$$

in Eq. (20), the general form of the averaged balance of the variable ψ_k is obtained

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \langle L_k \rho_k \psi_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k \rho_k \psi_k \vec{v}_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k J_k \rangle - \langle L_k \rho_k S_k \rangle \\ & = \left\langle \rho_k \psi_k \frac{\partial L_k}{\partial t} \right\rangle + \langle \rho_k \psi_k \vec{v}_k \cdot \nabla L_k \rangle + \langle J_k \cdot \nabla L_k \rangle \end{aligned} \quad k = 1, 2, 3 \quad (24)$$

Let us now take into account the following fundamental relationship derived by Drew [4]

$$\frac{\partial L_k}{\partial t} + \vec{v}_I \cdot \nabla L_k = 0 \quad (25)$$

which, according to Drew and Lahey [17], can be interpreted as a substantial derivative of the phase indicator at the interface. This relationship is introduced into Eq. (24) to give

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \langle L_k \rho_k \psi_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k \rho_k \psi_k \vec{v}_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k J_k \rangle - \langle L_k \rho_k S_k \rangle \\ & = \langle \rho_k \psi_k (\vec{v}_k - \vec{v}_I) \cdot \nabla L_k \rangle + \langle J_k \cdot \nabla L_k \rangle \end{aligned} \quad k = 1, 2, 3 \quad (26)$$

Let us now analyze the values of the gradient ∇L_k . This gradient is equal to zero inside the phase k as $L_k = 1$ in the whole region of this phase. Similarly, in the region outside the phase k this quantity also equals zero. Thus, the change of this gradient can only take place at crossing the interface, where the function L_k undergoes a step change from the value $L_k = 1$ for $\vec{r}_k \in k$ to $L_k = 0$ for $\vec{r}_k \notin k$. Therefore, the gradient ∇L_k assumes an infinitely large value at the interface and can be defined by the following relation

$$\nabla L_k = \frac{\partial L_k}{\partial n_I} \vec{n}_k \quad (27)$$

which, introduced into Eq. (26) together with the definition (6), leads to the following equation

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle L_k \rho_k \psi_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k \rho_k \psi_k \vec{v}_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k J_k \rangle - \langle L_k \rho_k S_k \rangle = \left\langle \left(\dot{m}_k \psi_k + J_k \cdot \vec{n}_k \right) \frac{\partial L_k}{\partial n_I} \right\rangle$$

$$k = 1, 2, 3 \quad (28)$$

As the quantity $\partial L_k / \partial n_I$ assumes an infinitely large value at the interface, it can be expressed by Dirac's delta function

$$\frac{\partial L_k}{\partial n_I} = -\delta_{kl} = -\delta_k (\vec{v}_k - \vec{v}_I) \quad (29)$$

Consequently, the average over the volume V yields the quantities $\dot{m}_k$ and J_k at the interface. They form the terms of the interphase mass, momentum and energy exchange or, generally, the interphase actions introduced into the macroscopic balance of the variable J_k as a result of the averaging of the local instantaneous equations. They are, as has been mentioned in the Introduction, empirical relationships and have to be estimated experimentally.

The gradient of the phase indicator is also used to average the local, instantaneous jump condition (9) at the interface

$$\left\langle \left(\dot{m}_{kp} \psi_k + J_k \cdot \vec{n}_{kp} \right) \frac{\partial L_k}{\partial n_{rp}} \right\rangle + \left\langle \left(\dot{m}_{pk} \psi_p + J_p \cdot \vec{n}_{pk} \right) \frac{\partial L_p}{\partial n_{pk}} \right\rangle = 0 \quad k = 1, 2, 3;$$

$$p = 1, 2, 3; p \neq k \quad (30)$$

As the interactions between the phases are introduced into the averaged flow equation (28) (right-hand side of this equation), the jump conditions at the interface (30) form the restrictions imposed onto the averaged balance equations.

The right-hand side of the averaged balance equation (28) represents the interphase actions in a global manner, in the sense that it defines the sum of interactions of the phase k with other phases through all its interfacial surfaces. In order to introduce a differentiation of the interphase actions with regard to the transport of the vari-

ables through different interfaces one has to select these actions by means of the jump conditions. This leads to the following expression

$$N_{kI} = \left\langle \left(\dot{m}_k \psi_k + J_k \cdot \vec{n}_k \right) \frac{\partial L_k}{\partial n_I} \right\rangle = \left\langle \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^3 \left(\dot{m}_{kp} \psi_k + J_k \cdot \vec{n}_{kp} \right) \frac{\partial L_k}{\partial n_{kp}} \right\rangle \quad k = 1, 2, 3 \quad (31)$$

Unfortunately, the averaged balance equation (28) cannot be used directly to determine the functions which define the physical quantities appearing in these equations, as they present the averages of the products of these quantities. Thus, it is necessary to convert these equations into such a form which would contain the products of the averages of the physical quantities. To this end Drew and Lahey [17] as well as Ishii and Hibiki [6] proposed the weighting averaging procedure connected with the Reynolds decomposition for the ensemble averages and the time averages. The Reynolds decomposition connected with time averaging is used in the theory of turbulent, one-phase flow in order to separate the fluctuating components from the time-averaged variables. In this study this procedure was used to transform the average of the products into the product of the averages.

Therefore, the dependent variable $f(\vec{r}, t)$ is presented in the following form

$$f = \langle f \rangle^w + f' \quad (32)$$

where $\langle f \rangle^w$ is the weighted average and f' the fluctuating deviation from this average.

Generally, the weighted average of the dependent variable (a scalar, vector or tensor) is

$$\langle f \rangle^w = \langle W f \rangle / \langle W \rangle \quad (33)$$

where W is an arbitrary weighting factor. In order to transform the average of the products of variables into the product of their averages two types of weighting are used. In the first type the phase indicator L_k is used as the weighting factor (phase average), whereas in the second the product of the phase indicator L_k and the density of the fluid ρ_k (mass weighted average) are employed

$$\langle f_k \rangle^{L_k} = \frac{\langle L_k f_k \rangle}{\langle L_k \rangle} \quad (34)$$

$$\langle f_k \rangle^{L_k \rho_k} = \frac{\langle L_k \rho_k f_k \rangle}{\langle L_k \rho_k \rangle} \quad (35)$$

The average $\langle L_k f_k \rangle$ is the volume averaged quantity f over the volume of the control element. It extracts and sums the values of f in the existing region of the phase k , while the values of f outside this region are equal zero. Upon dividing the sum (integral) thus determined by the volume of the control element, the volume average of the function f is obtained over the volume of the control element. This quantity is

analogous to the “superficial velocity” used to define the averaged velocity in a fixed bed.

The average $\langle L_k \rangle$ is the volume averaged indicator of phase k in the control element. Thus, it determines the volume fraction α_k . The quotient of these two quantities defines the real averaged value of the function f inside phase k . The goal of these two functions is to transform the average of the products of the variables into the product of their averages

$$\langle L_k f_k \rangle = \alpha_k \langle f_k \rangle^{L_k} \quad (36)$$

The averaged density of phase k is obtained by applying the phase average

$$\langle \rho_k \rangle^{L_k} = \rho_k^{L_k} = \frac{\langle L_k \rho_k \rangle}{\langle L_k \rangle} = \frac{\langle L_k \rho_k \rangle}{\alpha_k} \quad (37)$$

The quantity $\rho_k^{L_k}$ is the real phase averaged density of the phase k , while $\langle L_k \rho_k \rangle$ is the density of the phase k referred to the volume of the whole element, analogous to the “superficial velocity”, so

$$\langle L_k \rho_k \rangle = \alpha_k \rho_k^{L_k} \quad (38)$$

Applying the phase average in a similar way, the averaged value of the molecular flux can be obtained

$$\langle J_k \rangle^{L_k} = J_k^{L_k} = \frac{\langle L_k J_k \rangle}{\langle L_k \rangle} = \frac{\langle L_k J_k \rangle}{\alpha_k} \quad (39)$$

Therefore,

$$\langle L_k J_k \rangle = \alpha_k J_k^{L_k} \quad (40)$$

Using relation (32) let us separate the flow velocity into the weighted average and the fluctuating deviation, based on the average

$$\vec{v}_k = \langle \vec{v}_k \rangle^{L_k \rho_k} + \vec{v}_k' = \vec{V}_k + \vec{v}_k' \quad (41)$$

In a similar way, the variable ψ_k can be presented as

$$\psi_k = \langle \psi_k \rangle^{L_k \rho_k} + \psi_k' = \Psi_k + \psi_k' \quad (42)$$

It has to be pointed out that

$$\langle \vec{v}_k' \rangle^{L_k \rho_k} = 0 \quad (43)$$

as well as

$$\langle \psi_k' \rangle^{L_k \rho_k} = 0 \quad (44)$$

Introducing relations (41) and (42) into Eq. (28) gives

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \langle L_k \rho_k (\Psi_k + \psi_k') \rangle + \nabla \cdot \langle L_k \rho_k (\Psi_k + \psi_k') (\vec{V}_k + \vec{v}_k') \rangle + \nabla \cdot \langle L_k J_k^{L_k} \rangle \\ & = \langle L_k \rho_k S_k \rangle + N_{kl} \end{aligned} \quad k = 1, 2, 3 \quad (45)$$

Averaging every term of Eq. (45) leads to the final form of the averaged three-phase flow equation (see the Appendix)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_k \rho_k^{L_k} \Psi_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k^{L_k} \Psi_k \bar{V}_k) = -\nabla \cdot (\alpha_k (J_k^{L_k} + J_k^f)) + \alpha_k \rho_k^{L_k} S_k^{L_k} \rho_k + N_{kl} \quad (46)$$

$k = 1, 2, 3$

in which the averaged term of interphase interactions (31) is given by

$$N_{kl} = \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^3 - \left(\overset{\vee}{m}_{kp} \Psi_k + \overset{\vee}{J}_{kp} \right) \quad (47)$$

In this equation $\overset{\vee}{m}_{kp}$ represents the averaged value of the interphase convective mass flux per unit volume, while $\overset{\vee}{J}_{kp}$ is the averaged interphase molecular flux per unit volume defined by

$$-\overset{\vee}{J}_{kp} = - \left\langle J_k \cdot \bar{n}_{kp} \frac{\partial L_k}{\partial n_{kp}} \right\rangle = \overset{\vee}{J}_{pk} \quad (48)$$

According to Eq. (6), the mass fluxes $\overset{\vee}{m}_{kp}$ can take positive or negative values. Following Eq. (47), for the positive values of $\overset{\vee}{m}_{kp}$ the mass flux leaves phase k . Thus, it is directed from phase k to one of the phases p . For the negative values of $\overset{\vee}{m}_{kp}$ the direction of the mass flux is from phase p into phase k .

Among the p phases in contact with the phase k there are p_1 phases where the mass flux is directed from phase p into phase k and p_2 where it leaves phase k ($p_1 + p_2 = p$). Thus, Eq. (47) can be rewritten as

$$N_{kl} = \sum_{\substack{p_1 \\ p_1 \neq k}} \overset{\vee}{m}_{pk} \Psi_p - \sum_{\substack{p_2 \\ p_2 \neq k}} \overset{\vee}{m}_{kp} \Psi_k + \sum_{p=1}^3 \overset{\vee}{J}_{pk} \quad (p_1 + p_2 = p); \quad k = 1, 2, 3 \quad (49)$$

4. CONSERVATION EQUATIONS IN TRICKLE-BED REACTORS

As mentioned in the Introduction, the majority of chemical reactors operating in a number of industrial sectors involve predominantly multiphase reactor technology in order to transform selected raw materials into desired products (e. g. bulk chemicals, syngas and natural gas conversion, fine chemicals, pharmaceuticals and petroleum products). Among them the three phase reactor called “trickle-bed reactor” plays a very important and special role. In the TBR, which includes a fixed bed of catalyst

particles, two phases flowing concurrently down (gas and liquid) are brought into contact with a solid catalyst to carry out the required chemical transformation.

As the reactants of the chemical reactions taking place in the catalyst pellet occur both in the gas phase and in the liquid phase, a very important role in the trickle-bed processes is played by the transport phenomena of mass and energy between the gas, the liquid, and the catalyst surface. They influence considerably the solutions of the model equations and, therefore, have to be carefully selected in order to safeguard the accuracy of the numerical results..

In order to close the system of the averaged macroscopic partial differential equations of the three-phase flow additional equations are needed. These equations define the two types of the closure laws: constitutive and transfer laws.

The constitutive laws relate the fluxes and sources in the bulk of the fluid phases to their driving forces composed of state variables. The transfer laws are empirical equations obtained mostly on the basis of experiments, and define the interactions between the phases occurring at the interface.

The selection of the appropriate closure laws is crucial for the accurate modeling of the reactor process.

4.1. MASS BALANCE

In order to obtain the averaged mass balance of component i in the phase k , the variable Ψ_k in Eq. (46) is set equal to the mass fraction of component i in this phase

$$\Psi_k = Y_k^i \quad (50)$$

It is assumed that the generalized flux J_k is equal to the diffusional flux of component i in the phase k and, therefore, is a vector quantity (constitutive law)

$$J_k = \vec{J}_k^i \quad (51)$$

defined by the relationship

$$\vec{J}_k^i = -\rho_k D_k^{ij} \nabla Y_k^i \quad (52)$$

which is rigorous for binary mixtures. An approximate equation for multicomponent mixtures uses the effective diffusion coefficient D_k^{ief} .

The diffusion process in nonideal multicomponent mixtures is described by the Maxwell-Stefan relations

$$-\frac{y_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \sum_{j=1}^n \frac{y_k^j \vec{J}_k^i - y_k^i \vec{J}_k^j}{CD_k^{ij}} \quad (53)$$

Thus, the term of interphase interactions (49) takes the form

$$N_{kl} = \sum_{\substack{p_1 \\ p_1 \neq k}}^{\vee} m_{pk} Y_p^i - \sum_{\substack{p_2 \\ p_2 \neq k}}^{\vee} m_{kp} Y_k^i + \sum_{p=1}^3 \vec{J}_{pk}^i \quad (p_1 + p_2 = p); \quad k = 1, 2, 3 \quad (54)$$

where $\overset{\vee}{m}_{pk} Y_p^i$ is the average convective mass flux per unit volume of component i from phase p into phase k . Similarly, $\overset{\vee}{J}_{pk}^i$ is the interphase diffusional flux from phase p into phase k .

The source term expresses the production of component i as a result of R_k chemical reactions taking place in the phase k (constitutive law)

$$\alpha_k \rho_k S_k = \alpha_k \rho_k M_k^i \sum_{r=1}^{R_k} v_{rk}^i r_{rk} \quad (55)$$

Finally, the averaged mass balance of component i in the phase k can be presented as

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k Y_k^i) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k Y_k^i \vec{V}_k) = & -\nabla \cdot (\alpha_k \vec{J}_k^i) + \\ & + \alpha_k \rho_k M_k^i \sum_{r=1}^{R_k} v_{rk}^i r_{rk} + \sum_{p_1} \overset{\vee}{m}_{pk} Y_p^i - \sum_{p_2} \overset{\vee}{m}_{kp} Y_k^i + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^3 \overset{\vee}{J}_{pk}^i \end{aligned} \quad (56)$$

($p_1 + p_2 = p$); $k = 1, 2, 3$; $i = 1, 2, \dots, n$)

The diffusional mass flux at the interface is defined by means of empirical relationships which use the mass transfer coefficients determined experimentally (transfer law)

$$\overset{\vee}{J}_{pk}^i = K_{pk}^i \left(Y_p^i - \frac{Y_k^i}{H_{pk}^i} \right) \quad (57)$$

The overall mass transfer coefficient K_{pk}^i is related to the mass transfer coefficient in the individual phases by the equation

$$\frac{1}{K_{pk}^i} = \frac{1}{k_k^i} + \frac{H_{pk}^i}{k_p^i} \quad (58)$$

where H_{pk}^i is the approximate slope of the equilibrium curve of component i between phases p and k .

The mass transfer coefficients are usually presented in the form of empirical correlations of dimensionless numbers, which determine the particular mass transfer process. These correlations can be found in monographs on mass transfer [18 – 20] for various structures of packings and phases as well as in numerous publications specially devoted to trickle-bed reactors [21 – 26].

Among the references cited of particular importance is the study by Iliuta et al. [25]. The authors employ a wide – ranging data base (3200 measurements) for the correlations of the liquid and gas-side mass transfer coefficients. The correlations have been elaborated by using a combination of artificial neural network and dimensional analysis.

In processes with very low liquid flow rates the outer catalyst's surface may not be fully wetted and then an additional transfer law has to be used which determines the wetting efficiency of the bed [27].

Thus, in order to describe the mass transfer process in the trickle-bed reactor the following mass transfer coefficients should be used: bulk gas – gas liquid interface (k_G); gas liquid interface – bulk liquid (k_L); bulk liquid – catalyst's outer surface (k_{LS}) and, additionally, the direct mass transfer from the bulk gas to the outer catalyst's surface (k_{GS} – incompletely wetted catalyst surface).

Special explanation demands the stationary solid phase composed of porous catalyst particles. The catalyst particle is a very complex geometrical structure usually characterized by the pore size distribution. As intraparticle transport limitations often play an important role in the design of chemical reactors, the relationship between the structure of the porous medium and the transport phenomena is crucial in modeling of the processes taking place in the catalyst particle. In the majority of mathematical models of transport phenomena in porous media the pellet is assumed to be pseudo-homogenous and isotropic representing a monodispersed pore size distribution with a mean pore diameter. Therefore the parameters in the models used are effective values like e.g. the bulk diffusivity

$$D_s^{ijef} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_s^{ij} \quad (59)$$

or the Knudsen diffusivity

$$D_s^{iKef} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_s^{iK} \quad (60)$$

where ε is the mean porosity of the particle and τ the tortuosity of pores forming the transport channels for reagents to and from the active centres of the catalyst.

However, it has to be noticed that the pore size distribution of a catalyst pellet can in some cases range from micropores to macropores, thus representing a two-modal distribution.

As mentioned before the choice of an appropriate relationship defining the molecular mass flux $\vec{J}_s^i$ is crucial for accurate modeling of phenomena taking place in the catalyst pellet. In many models the mass transport in a porous, granular catalyst is described by the Fick's law

$$J_s^i = -\rho_s D_s^{ief} \nabla Y_s^i \quad (61)$$

assuming D_s^{ief} constant for the conditions analyzed.

However, this equation is valid only in two quite special cases:

- a) when mass transport is controlled by the Knudsen diffusion, i.e. the pressure is low or the diameter of the pore in catalyst is comparable with the free path of the gas molecules
- b) when an isomerization reaction is taking place on the catalyst surfaces, thereby giving rise to equimolar binary diffusion.

In all other cases, Eq (61) has to be replaced by a more general equation for multi-component mass transport.

According to the opinion of many authors the most general model is the dusty gas model [38, 39] which combines the bulk diffusion defined by the Maxwell-Stefan relations and the Knudsen diffusion.

Additional mass flux of component i is generated by the viscous flow of the reaction mixture which is caused by the pressure gradient according to the Darcy's law. This mass flux is added to the combined diffusion flux defining in this way a total mass flux $\vec{N}_i$ of the component which in consequence leads to the elimination of the mixture velocity $\vec{V}_s$ from the averaged mass balance (56).

Following equation defines the dusty gas model

$$\frac{\vec{N}_s^i}{D_s^{Kief}} + \sum_{j=1}^n \frac{y_s^j \vec{N}_s^i - y_s^i \vec{N}_s^j}{D_s^{ijef}} = -\frac{P}{RT} \nabla y_s^i - \frac{y_s^i}{RT} \left(1 + \frac{B_0 P}{\mu_s D_s^{Kief}} \right) \nabla P \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (62)$$

where B_0 is the permeability factor of the porous pellet.

Summation of the above equation over all components i yields the expression for the pressure gradient in the pellet which introduced into Eq. (62) leads to the final form of the dusty gas model

$$\begin{aligned} \frac{\vec{N}_s^i}{D_s^{Kief}} + \sum_{j=1}^n \frac{y_s^j \vec{N}_s^i - y_s^i \vec{N}_s^j}{D_s^{ijef}} = \\ -\frac{P}{RT} \nabla y_s^i - \frac{y_s^i}{RT} \left(1 + \frac{B_0 P}{\mu_s D_s^{Kief}} \right) \frac{\sum_{j=1}^n \frac{\vec{N}_s^j}{D_s^{Kjef}}}{1 + \frac{B_0 P}{\mu_s} \sum_{j=1}^n \frac{y_s^j}{D_s^{Kjef}}} \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (63)$$

In order to obtain relations in form of the generalized Fick's law for multicomponent mixtures the above equations have to be inverted [40].

Finally the averaged mass balance of component i in the catalyst phase can be presented as

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_s \rho_s Y_s^i) = -\nabla \cdot (\alpha_s \vec{N}_s^i) + f_s \alpha_s \rho_s M_s^i \sum_{r=1}^{R_s} v_{rs}^i \eta_{rs} r_{rs} + \sum_{p_1} \dot{m}_{ps} Y_p^i - \sum_{p_2} \dot{m}_{sp} Y_s^i + \sum_{p=1}^3 J_{ps}^i \quad (64)$$

where f_s is the wetting efficiency of the catalyst pellet [27] and τ_{rs} the effectiveness factor of the r -th reaction.

The effectiveness factor for a first or pseudo-first order reaction can be calculated by means of analytical formulae given in the monographs on chemical reaction engineering [41]. For a nonlinear kinetics of a single reaction (e.g. Langmuir-Hinshelwood kinetics) one can use the approximate formulae given in [42, 43].

For a multicomponent and multireaction system the set of differential equations defining the mass and energy transport in the porous catalyst pellet must be integrated in order to estimate the effectiveness factor for every reaction. A coherent numerical procedure to solve this problem has been presented by Burghardt and Patzek [40].

The interface mass flux of component i is calculated by the equation

$$J_{ps}^i = k_{ps} (Y_p^i - Y_s^i) \quad (65)$$

4.2. CONTINUITY EQUATION

The continuity equation can be obtained by summing up Eq. (56) over all the components $i=1,2,\dots,n$ of the phase k , taking into account the following relationships

$$\sum_{i=1}^n Y_k^i = 1 \quad (66)$$

$$\sum_{i=1}^n \vec{J}_k^i = 0 \quad (67)$$

and transforming the reaction source term in the following way

$$\sum_{i=1}^n \alpha_k M_k^i \sum_{r=1}^{R_k} v_{rk}^i r_{rk} = \alpha_k \sum_{r=1}^{R_k} r_{rk} \sum_{i=1}^n v_{rk}^i M_k^i = 0 \quad (68)$$

This term becomes equal to zero because $\sum_{i=1}^n v_{rk}^i M_k^i = 0$ is the stoichiometric equation of the r -th reaction in phase k .

The continuity equation then takes the following form

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \vec{V}_k) = \sum_{p_1} \check{m}_{pk} - \sum_{p_2} \check{m}_{kp} \quad (p_1 + p_2 = p); \quad k = 1, 2, 3 \quad (69)$$

The right-hand side of this equation presents the convective mass exchange between the phases, which can occur in the processes of condensation and evaporation. If there is no convective mass exchange between the phases the classical continuity equation is obtained

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \vec{V}_k) = 0 \quad (70)$$

4.3. MOMENTUM BALANCE

This balance can be derived from Eq. (46) by setting

$$\Psi_k = \vec{V}_k \quad (71)$$

and equating the molecular flux to the stress tensor

$$J_k = -\vec{\pi}_k = P_k I - \vec{\tau}_k \quad (72)$$

in which $\vec{\tau}_k$ is the viscous stress tensor representing the molecular momentum flux defined by the strain-stress relations (constitutive law)

$$\vec{\tau}_k = \mu_k \left(\nabla \vec{V}_k + (\nabla \vec{V}_k)^T \right) + \left(\chi_k - \frac{2}{3} \mu_k \right) \nabla \cdot \vec{V}_k I \quad (73)$$

In this equation μ_k is the shear and χ_k the bulk viscosity, usually neglected in the calculations because of the lack of reliable values.

According to Eqs (48) and (72) the interphase molecular momentum exchange is given by

$$\check{J}_{pk} = \vec{R}_{pk} = \left\langle -\vec{\pi}_p \cdot \vec{n}_{pk} \frac{\partial L_p}{\partial n_{pk}} \right\rangle \quad (74)$$

which determines the interphase friction force, the pressure changes and other interphase effects and has to be estimated experimentally.

It is subject to the following conditions

$$\vec{R}_{pk} = -\vec{R}_{kp} \quad \text{and} \quad \vec{R}_{kk} = 0 \quad (75)$$

The source term is equated with the body force

$$S_k = \vec{g}_k \quad (76)$$

Thus, the averaged momentum balance can be presented as

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k \vec{V}_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \vec{V}_k \vec{V}_k) = \\ & -\alpha_k \nabla P_k + \nabla \cdot (\alpha_k \vec{\tau}_k) + \alpha_k \rho_k \vec{g}_k + \sum_{p_1} \check{m}_{pk} \vec{V}_p - \sum_{p_2} \check{m}_{kp} \vec{V}_k + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^3 \vec{R}_{pk} \quad k = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (77)$$

If there is no convective mass exchange, the term expressing interphase interactions represents only the interaction forces between the phases p and k , and is usually defined as (transfer law)

$$\vec{R}_{pk} = F_{pk} (\vec{V}_p - \vec{V}_k) \quad (78)$$

where F_{pk} is the volumetric coefficient of the interphase momentum exchange determined experimentally.

Over the last three decades a growing research has been aimed at improving our understanding of the phenomena occurring in trickle-bed reactors. Special attention has been devoted to the hydrodynamics of the TBR [28 – 31]. The relevant experiments led to the estimation of correlations of the pressure drop and average liquid hold-up in the bed. The experimental results clearly indicate that the fluid dynamics has to be introduced into the quantitative description of the process. The momentum balance enables the estimation of the dynamic parameters of the fluid flow, i.e. the velocity profile of the two phases, the hold-up profile and the pressure gradient in the

reactor. These are strictly connected with the phenomena of mass and energy transport between the phases, and thus indirectly influence the yield of a chemical process.

Among numerous studies there are three models which provide the values of the coefficients of the interphase momentum exchange F_{pk} . These include the relative permeability model of Saez and Carbonell [34], the single slit model of Holub et al. [35] and the two-fluid phase interaction model of Attou et al. [36]. The form of the relationship which defines the interaction forces between the phases has been developed from the Ergun equation.

The relative permeability model as well as the slit model neglects the inter-phase force between the gas and liquid phases, thus assuming zero drag force at the gas – liquid interface. Obviously, this can only be true for very low flow rates of both phases. Thus only the two-fluid phase interaction model provides the formulae for the coefficients of interphase momentum exchange which determine all the interaction forces in a three-phase flow system (gas, liquid, solid particles). The exchange coefficients F_{pk} defined by the equations proposed by Attou et al. [36] are presented below:

– gas-liquid momentum exchange coefficient:

$$F_{GL} = \alpha_G \left[\frac{E_1 \mu_G (1 - \alpha_G)^2}{\alpha_G^2 d_p^2} \left(\frac{\alpha_s}{1 - \alpha_G} \right)^{0.667} + \frac{E_2 \rho_G (V_G - V_L)(1 - \alpha_G)}{\alpha_G d_p} \left(\frac{\alpha_s}{1 - \alpha_G} \right)^{0.333} \right] \quad (79)$$

– gas-solid momentum exchange coefficient:

$$F_{GS} = \alpha_G \left[\frac{E_1 \mu_G (1 - \alpha_G)^2}{\alpha_G^2 d_p^2} \left(\frac{\alpha_s}{1 - \alpha_G} \right)^{0.667} + \frac{E_2 \rho_G V_G (1 - \alpha_G)}{\alpha_G d_p} \left(\frac{\alpha_s}{1 - \alpha_G} \right)^{0.333} \right] \quad (80)$$

– liquid-solid momentum exchange coefficient:

$$F_{LS} = \left[\frac{E_1 \mu_L \alpha_s^2}{\alpha_L^2 d_p^2} + \frac{E_2 \rho_L V_L \alpha_s}{\alpha_L d_p} \right] \quad (81)$$

The constants E_1 and E_2 , called the Ergun constants, are determined experimentally for a dry bed, using only the gas flow through the bed.

The drag force exerted by the fluid (gas and liquid) on the catalyst phase is balanced by the gravity force and the interactions between particles and between particles and walls of the reactor. Thus, an established equilibrium between the drag force, gravitational force and contact forces and torques between neighboring particles as well as particle and walls holds the catalyst phase stationary and therefore the momentum balance for this phase is omitted.

4.4. ENERGY BALANCE

The variable Ψ_k represents the total energy which includes of the internal energy and the kinetic energy

$$\Psi_k = E_k = u_k + \frac{1}{2} V_k^2 \quad (82)$$

The flux J_k comprises the molecular heat flux (heat conduction) and the energy flux generated by the mechanical effect which represents the work performed by the stress tensor $\vec{\pi}_k$ (constitutive law)

$$J_k = \vec{q}_k - \vec{\pi}_k \cdot \vec{V}_k \quad (83)$$

The heat flux is given by the relation (constitutive law)

$$\vec{q}_k = -\lambda_k \nabla T_k \quad (84)$$

where λ_k is the heat conductivity.

The source term determines only the physical heat sources, such as the work performed by the body forces or heat radiation, since the heat effects generated by chemical reactions are defined by the internal energy which contains the heats of formation of the reacting species. Thus,

$$S_k = \vec{g}_k \cdot \vec{V}_k + S'_k \quad (85)$$

The total energy balance takes the following form

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k E_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k E_k \vec{V}_k) \\ &= -\nabla \cdot (\alpha_k \vec{q}_k) - \nabla \cdot (\alpha_k P_k \vec{V}_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \vec{\tau}_k \cdot \vec{V}_k) + \alpha_k \rho_k \vec{g}_k \cdot \vec{V}_k + \alpha_k \rho_k S'_k + N_{kl} \\ & \quad k = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (86)$$

Eliminating the kinetic energy by means of the kinetic energy balance and replacing the internal energy by enthalpy

$$h_k = u_k + P_k v_k \quad (87)$$

the heat balance is finally obtained

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k h_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k h_k \vec{V}_k) = \frac{D}{Dt} (\alpha_k P_k) - \nabla \cdot (\alpha_k \vec{q}_k) + \alpha_k \vec{\tau}_k : \nabla \vec{V}_k \\ & + \alpha_k \rho_k S'_k - \alpha_k \sum_{r=1}^{R_k} \Delta H_{rk} r_{rk} + \sum_{p_1}^{\vee} m_{pk} h_p - \sum_{p_2}^{\vee} m_{kp} h_k + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^3 \check{Q}_{pk} \end{aligned} \quad k = 1, 2, 3 \quad (88)$$

where h_k is the specific enthalpy of phase k and $\check{Q}_{pk}$ defines the heat exchange between the phases p and k per unit volume (transfer law)

$$\check{Q}_{pk} = U_{pk} (T_p - T_k) \quad (89)$$

U_{pk} is the volumetric overall heat transfer coefficient which depends on the heat transfer coefficients in the individual phases as estimated experimentally, while $D(\alpha_k P_k)/Dt$ is the substantial derivative of the pressure in the phase k

$$\frac{D(\alpha_k P_k)}{Dt} = \frac{\partial(\alpha_k P_k)}{\partial t} + \vec{V}_k \cdot \nabla(\alpha_k P_k) \quad (90)$$

This term and the term $\alpha_k \vec{\tau}_k : \nabla \vec{V}_k$ in Eq. 88 (which represents the energy dissipated as a result of the viscous friction) are usually neglected in the computations, because their values are extremely small in comparison to the other terms and begin to be comparable only at very high fluid velocities (which generate large velocity gradients) or for fluids of very high viscosities.

The heat transfer coefficients in the individual phases can be taken from the VDI Heat Atlas [37] which provides a wide range of such correlations for the various packing structures of the fixed bed. There is also the possibility of using the formulae for mass transfer coefficients estimated for a trickle-bed reactor based on the heat – mass transfer analogy and substituting the Nusselt number for the Sherwood number and the Schmidt number for the Prandtl number.

The parameters in the heat balance of the catalyst phase (88) are effective values. Thus, the effective conductivity of this phase is a function of the conductivity values of both the solid phase and of the gaseous mixture in the pores and the porosity of the particle [37]. The velocity of the gaseous mixture in the pores is usually neglected thus the heat balance for the catalyst phase is presented as

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_s \rho_s h_s) = & -\nabla \cdot (\alpha_s \vec{q}_s) - \alpha_s \rho_s \sum_{r=1}^{R_k} \Delta H_{rs} \eta_{rs} r_{rs} + \sum_{p_1} \dot{m}_{ps} h_p - \sum_{p_2} \dot{m}_{sp} h_s + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq s}}^3 \dot{Q}_{ps} \\ p_1 + p_2 = & p \end{aligned} \quad (91)$$

5. CONCLUSIONS

In this study the method is presented for developing the averaged, macroscopic equations of the three-phase flow. The basic equations of the method applied are the local, instantaneous balance equations, which rigorously describe the dynamics of the flow of each of the three phases, together with the interfacial boundary conditions called jump conditions. The variable ψ_k per unit mass chosen as the independent variable represents a scalar or vector quantity and thus includes the three conservation equations of mass, momentum and energy.

In principle this system of differential equations, characterized by interfacial surfaces variable in time and space, could be solved by applying the method of direct numerical simulation. Unfortunately, such a method of integration encounters tremendous mathematical and numerical difficulties and becomes completely unrealistic in practical applications.

It is thus necessary to formulate a macroscopic model of the three-phase flow by means of appropriate averaging methods with respect to the local, instantaneous

equations which determine the averaged values of the flow parameters and the physicochemical properties.

As it is assumed that the averaged model should also encompass the separated flows, Euler's volume average was employed although in the majority of publications the time average is used which is better adapted to dispersed flows.

As a result of averaging the terms of interfacial transport of mass, momentum and energy the so-called relationships of interphase interactions are introduced into the balance equation for the variable ψ_k . These relationships are mostly empirical and have to be estimated experimentally.

The method of weighted averaging together with the Reynolds decomposition is used to derive the final form of the averaged balance equations which define the averaged variables of the system. This set of differential equations together with the jump conditions fully defines the averaged three-phase flow.

Substituting the mass fraction of component i in the phase k , the velocity of phase k or the total energy of phase k for ψ_k , the averaged balances of mass, momentum and energy, respectively, are derived. The conservations equations in trickle-bed reactors (mass, momentum, energy) are discussed in detail, especially with respect to the relationships which define the interphase interactions.

SYMBOLS - OZNACZENIA

A	surface area, m^2
B_0	permeability factor, m^2
C	molar density, kmol m^{-3}
D^{ij}	binary diffusion coefficient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D^{ki}	Knudsen diffusion coefficient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_p	particle diameter, m
E_1, E_2	Ergun constants (-)
E	total energy, kJ kg^{-1}
F_{pk}	coefficient of interphase momentum transfer, $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
ΔH_r	heat effect of r -th reaction, kJ kmol^{-1}
h_k	specific enthalpy, kJ kg^{-1}
J_k	generalized molecular flux of mass, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ momentum, $(\text{kg m s}^{-1}) \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ energy, $\text{kJ m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\tilde{J}_{pk}$	generalized interphase molecular flux of mass, $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ momentum, $(\text{kg m s}^{-1}) \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ energy, $\text{kJ m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$\tilde{J}_{pk}^i$	diffusional flux of component, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

$\tilde{J}_{pk}^i$	interphase diffusional flux of component i , $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
k_{pk}^i	mass transfer coefficient, $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
k_{pk}^q	heat transfer coefficient, $\text{W m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$L_k(\vec{r}, t)$	phase indicator (-)
M_k^i	molar mass of component i , kg kmol^{-1}
$\dot{m}$	convective mass flux, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\vec{n}_k$	unit vector normal to the interface and directed out of phase k (-)
P	pressure, Pa
q_k	heat flux, $\text{kJ m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\tilde{Q}_{pk}^i$	interphase heat flux, $\text{kJ m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$\vec{R}_{pk}$	interphase molecular momentum flux, $(\text{kg m s}^{-1}) \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_{rk}	reaction rate of r -th reaction in phase k , $\text{kmol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
U	overall heat transfer coefficient, $\text{W m}^{-3} \text{K}^{-1}$
V	volume, m^3
$\vec{v}$	velocity, ms^{-1}
v_l	displacement velocity of the interface, m s^{-1}
v_k	specific volume, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
Y_k^i	mass fraction of component i in phase k (-)
y_k^i	mole fraction of component i in phase k (-)

Greek letters

α_k	volume fraction of phase k
δ_{kl}	Dirac's delta function (-)
χ_k	bulk viscosity, Pa s
μ_k	shear viscosity, Pa s
μ_k^i	chemical potential of component i , kJ kmol^{-1}
ν_{rk}^i	stoichiometric coefficient of component i of the r -th reaction in phase k (-)
$\vec{\pi}_k$	stress tensor in phase k , N m^{-2}
ρ_k	density, kg m^{-3}
$\vec{\tau}_k$	viscous stress tensor in phase k , N m^{-2}
ψ_k	generalized variable (scalar or vector)

Subscripts

$k=1,2,3$	phase
-----------	-------

kp	interface between phases p and k
I	interface

Superscript

i	component
V	quantity per unit volume

REFERENCES - PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Boemer A., Renz H. Qi, U., Vasquez S., Boysan F., *Eulerian computation of fluidized-bed hydrodynamics – a comparison of physical models*, ASME FBC Conf. 2. 1995, 775.
- [2] Boure J.A., Delhay J.M., In: *Handbook of multiphase systems*, ed. G. Hetsroni 1982, Section 1, 2 pp. 1-36-1-95 McGraw Hill, New York.
- [3] Delhay J.M., Achard J.L., *On the use of averaging operation in two-phase flow modeling. Thermal and hydraulic aspects of nuclear reactor safety 1: Light Water Reactors*, ASME Winter Meeting 1977.
- [4] Drew D.A., *Mathematic modeling of two-phase flow*, Ann. Rev. Fluid-Mech., 1983, 15, 261.
- [5] Gidaspow D., *Hydrodynamics of fluidization and heat transfer: supercomputer modeling*, Appl. Mech. Rev., 1986, 39, 1.
- [6] Ishii M., Hibiki T., *Thermo-fluid dynamics of two-phase flow*, Sec. Ed. Springer, New York 2011.
- [7] Soo S.L., *Multiphase fluid dynamics*, Science Press, Gower Technical, New York 1990.
- [8] Enwald H., Peirano E., Almsted A.E., *Eulerian two-phase flow theory applied to fluidization*, Int. J. Multiphase Flow, 1986, 22, 21.
- [9] Lyczkowski R.W., *The history of multiphase computational fluid dynamics*, Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49, 5029.
- [10] Dudukowic M. P., Larachi F., Mills P.L., *Multiphase catalytic reactors: a perspective on concurrent knowledge and future trends*, Catalysis Reviews, 2002, 44, 123.
- [11] Martinez O.M., Casenello M. C., Cukierman A.L., *Three-phase fixed bed catalytic reactors, application to hydrotreating processes*, Trends in Chem. Eng., 1994, 2.
- [12] Shah Y.T., *Gas-liquid-solid reactor design*, Mc Graw Hill, New York 1979.
- [13] Satterfield C.N., *Trickle-bed reactors*, AIChE J., 1975, 21, 209.
- [14] Bartelmus G., Gancarczyk A., Stasiak M., *Hydrodynamics of cocurrent fixed-bed three-phase reactors, the effect of physicochemical properties of the liquid on pulse velocity*, Chem. Eng. Proc., 1998, 37, 331.
- [15] Burghardt A., Bartelmus G., Gancarczyk A., *Hydrodynamics of pulsing flow in three-phase catalytic reactors*, Chem. Eng. Proc., 1999, 38, 441.
- [16] Whitaker S., *Advances in theory of fluid motion in porous media*, Ind. Eng. Chem., 1969, 61, 14.
- [17] Drew D.A., Lahey R.T., In: *Particulate two-phase flow*, Ch., 1993, 16, 509, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [18] Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke Ch. R., *Mass transfer*, McGraw-Hill Book Company, New York 1975.

- [19] Cussler E.L., *Diffusion and mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, Cambridge, Second Edition, 1997.
- [20] Taylor R., Krishna R., *Multicomponent mass transfer*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1993.
- [21] Dwivendi P.N., Upadhyah S.N., *Particle fluid mass transfer in fixed and fluidized beds*, Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, 1977, 16, 157.
- [22] Fukushima S., Kusaka K., *Liquid-phase volumetric mass transfer coefficient and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with concurrent downflow*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 1977, 10, 468.
- [23] Tan C.S., Smith, J.M., *Catalyst particle effectiveness with unsymmetric boundary conditions*, Chem. Eng. Sci., 1980, 35, 1601.
- [24] Goto S., Smith J.M., *Trickle-bed reactor performance, Part I Holdup and mass transfer effects*, AIChE J., 1975, 21, 706.
- [25] Iliuta I., Larachi F., Grandjean P.B.A., Wild G., *Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors: State of the art correlations*, Chem. Eng. Sci., 1999, 54, 5633.
- [26] Dudukowic M.P., Larachi F., Mills P.L., *Gas-solid and gas-liquid mass transfer coefficients*, AIChE J., 1996, 42, 269.
- [27] Al-Dahhan M.H., Dudukovic M.P., *Catalyst bed dilution for improving catalyst wetting in laboratory trickle-bed reactors*, AIChE J., 1996, 42, 2594.
- [28] Al-Dahhan M.H., Larachi F., Duduković M.P., Laurent A., *High pressure trickle-bed reactors: a review*, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 3292.
- [29] Al-Dahhan M.H., Duduković M.P., *Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors*, Chem. Eng. Sci., 1994, 49 5681.
- [30] Szlemp A., Janecki D., Bartelmus G., *Hydrodynamics of a co-current three-phase solid-bed reactor for foaming systems*, Chem. Eng. Sci., 2001, 56, 1111.
- [31] Wammes W.J.A., Middelkamp J., Huisman W.J., deBaas C.M., Westerterp, K.R., *Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle bed at elevated pressures*, AIChE J., 1991, 37, 1849.
- [32] Bartelmus G., *Local solid-liquid mass transfer in fixed-bed reactor with concurrent flow*, Chem. Eng. Process., 1993, 32, 65.
- [33] Burghardt A., Bartelmus G., Jaroszyński M., Kołodziej A., *Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with concurrent gas-liquid flow*, Chem. Eng. J., 1995, 58, 83.
- [34] Saez A.E., Carbonell R.G., *Hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds*, AIChE J., 1985, 31, 52.
- [35] Holub R.A., Duduković M.P., Ramachandran P.A., *A phenomenological model for pressure drop, liquid holdup and flow regime transition in gas-liquid trickle flow*, Chem. Eng. Sci., 1992, 42, 2343.
- [36] Attou A., Ferschneider G., *A two-fluid hydrodynamic model for the transition between trickle and pulse flow in cocurrent gas-liquid packed-bed reactor*, Chem. Eng. Sci., 2000, 55, 491.
- [37] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemie-Ingenieurwesen (GVC), Editor "VDI Heat Atlas" Springer-Verlag Berlin-Heidelberg 2010.
- [38] Jackson R., *Transport in porous catalysts*, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [39] E. Mason A., Malinauskas A. P., *Gas transport in porous media*, Elsevier, Amsterdam 1983.
- [40] Burghardt A., Patzek T., *Mass and energy transport in porous granular catalysts in multicomponent and multireaction systems*, Int. Chem. Eng., 1983, 23, 739.

- [41] Froment G.F., Bischoff K.B., Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, New York 1990.
- [42] Haynes H.W., jr., *An explicit approximation of the effectiveness factor in porous heterogeneous catalyst*, Chem. Eng. Sc., 1998, 41 412.
- [43] Burghardt A., Bartelmus G., Chemical Reactors Engineering, PWN Warsaw 2001 in Polish.

APPENDIX

The procedure of averaging Eq. (45) is performed by analyzing separately its individual terms.

Term I of the left-hand side

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle L_k \rho_k \Psi_k + L_k \rho_k \psi'_k \rangle = \frac{\partial}{\partial t} (\Psi_k \langle L_k \rho_k \rangle) + \frac{\partial}{\partial t} \langle L_k \rho_k \psi'_k \rangle = \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k^{L_k} \Psi_k) \quad (A1)$$

as according to Eq. (44), the second expression in (A1) equals zero.

Term II of the left-hand side

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot \langle L_k \rho_k \Psi_k \vec{V}_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k \rho_k \Psi_k \vec{v}'_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k \rho_k \psi'_k \vec{V}_k \rangle + \nabla \cdot \langle L_k \rho_k \psi'_k \vec{v}'_k \rangle \\ &= \nabla \cdot (\Psi_k \vec{V}_k \langle L_k \rho_k \rangle) + \nabla \cdot (\Psi_k \langle L_k \rho_k \vec{v}'_k \rangle) + \nabla \cdot (\vec{V}_k \langle L_k \rho_k \psi'_k \rangle_k) + \nabla \cdot (L_k \rho_k \psi'_k \vec{v}'_k) \end{aligned} \quad (A2)$$

The second and third expression in (A2) are equal to zero, according to Eq. (43) and (44).

The last expression represents the flux of variable 1979, ψ_k caused by the fluctuation of velocity $\vec{v}'_k$ and variable ψ'_k , and is presented as the phase average of the product of fluctuating variables (similarly as the molecular flux).

$$\nabla \cdot \langle L_k \rho_k \psi'_k \vec{v}'_k \rangle = \nabla \cdot (\alpha_k J_k^f) \quad (A3)$$

Finally, the second term of the left hand side takes the following form

$$\text{Term II} = \nabla \cdot \langle \alpha_k \rho_k^{L_k} \Psi_k \vec{V}_k \rangle + \nabla \cdot (\alpha_k J_k^f) \quad (A4)$$

Term I of the right-hand side

Averaging the source term in a similar way gives

$$\langle L_k \rho_k S_k \rangle = \alpha_k \rho_k^{L_k} S_k^{L_k S_k} \quad (A5)$$

Introducing Eqs (A1), (A4) and (A5) into Eq. (45) leads to the averaged balance equation of the variable ψ_k (46).

EULEROWSKI MODEL PRZEPŁYWU TRÓJFAZOWEGO W ZASTOSOWANIU DO REAKTORÓW STRUŻKOWYCH

Przepływy wielofazowe występują w wielu procesach technologicznych związanych z różnymi sektorami przemysłu, jak przemysł chemiczny i farmaceutyczny, przemysł spożywczy, procesy ochrony środowiska, energetyka (konwencjonalne i jądrowe siłownie), systemy transportu ciepła (wyparki, kondensatory, suszarki, chłodnie kominowe) itp. Tym samym zagadnienia dotyczące przepływów wielofazowych stały się jednym z głównych zainteresowań dla wielu systemów inżynierskich, gdzie badania ukierunkowano na stworzenie podstaw teoretycznych tego zjawiska fizycznego, a w konsekwencji szerokiej aplikacji dla optymalnego projektowania tego typu układów.

Z matematycznego punktu widzenia przepływ wielofazowy może być traktowany jako obszar podzielony na jednofazowe podobszary, o przemieszczających się i zmieniających granicach faz, oddzielających istniejące fazy. W zasadzie tak otrzymany system różniczkowych równań bilansowych, charakteryzujący się zmiennymi w czasie i przestrzeni powierzchniami międzyfazowymi mógłby być rozwiązany w wyniku bezpośredniej symulacji numerycznej to znaczy stosując siatkę numeryczną o wymiarach znacznie mniejszych od najmniejszej skali długości przepływu i krok czasu mniejszy od najmniejszej skali czasowej najszybszych fluktuacji zmiennych układu. Ta metoda całkowania równań różniczkowych natrafia na trudności natury matematycznej i numerycznej nie do pokonania i staje się zupełnie nierealistyczna dla zastosowań praktycznych.

W ostatnich czterech dekadach badania, tak teoretyczne jak i eksperymentalne, mające na celu uzyskanie możliwie ogólnego i ścisłego opisu ilościowego przepływów wielofazowych uległy znacznej intensyfikacji [1-8]. Niemniej znaczna większość publikacji (jeśli nie wszystkie) przedstawia badania dotyczące wyłącznie przepływów dwufazowych, a w szczególności przepływów zdyspergowanych takich jak barbotaż gazu przez ciecz, krople cieczy zawieszone w gazie czy cząstki ciała stałego zawieszone w gazie lub cieczy. Podobnie zaproponowana przez Ishii i Hibiki [6] generalna klasyfikacja dotyczy również tylko przepływów dwufazowych: gaz-ciało stałe, gaz-ciecz, ciało stałe-ciecz lub gaz.

Niemniej jednak w przemyśle chemicznym, petrochemicznym i ochrony środowiska, obok aparatów o przepływach dwufazowych, obszar zastosowań układów trójfazowych, gdzie trzecią fazę stanowi katalizator w postaci cząstek ciała stałego, jest niezmiernie szeroki [10, 11]. Są to reaktory zawieszinowe (ang. *slurry reactors*), w których drobne ziarna katalizatora zawieszone są w dobrze wymieszanym układzie dwufazowym gaz-ciecz [12]. Podobnie, bardzo szeroki jest wachlarz procesów prowadzonych w trójfazowych reaktorach o stałym złożu katalizatora (ang. *trickle-bed reactors*), gdzie płynące współprądowo gaz i ciecz doprowadzane są do kontaktu ze stałymi cząstkami katalizatora aby przeprowadzić pożądaną transformację chemiczną [13-15]. Bezpośrednie wykorzystanie wyników badań uzyskanych dla przepływów dwufazowych w układach analizujących układy trójfazowe napotyka na trudności ze względu na stosowaną w tych poprzednich metodę identyfikacji faz. Np. pakiet obliczeniowy *Fluent User's Guide* 6.1.22 jednoznacznie definiuje jako fazę pierwotną lub podstawową (*primary phase*) fazę ciągłą, a jako fazę drugorzędną lub dodatkową (*secondary phase*) fazę zdyspergowaną, składającą się z kropel cieczy, banieczek gazu lub cząstek ciała stałego.

Dlatego celem niniejszej pracy było wyprowadzenie makroskopowych, uśrednionych równań bilansów masy dla każdego składnika mieszaniny, pędu i energii dla układów o przepływach trójfazowych w możliwie ogólnej postaci pozwalającej na ich rozszerzenie na dowolną liczbę faz.

Dla wyprowadzenia uśrednionych równań przepływu trójfazowego zastosowano następującą procedurę:

- I. Wyprowadzenie lokalnych, chwilowych równań bilansowych przepływu trójfazowego (masy, pędu i energii) łącznie z warunkami brzegowymi (*jump conditions*) na granicach faz, stanowiących podstawę zastosowanej metody uśrednienia.

- II. Uśrednienie lokalnych, chwilowych równań bilansowych w wyniku zastosowania Eulerowskiej procedury uśredniania objętościowego oraz metody dekompozycji Reynoldsa dla oddzielenia średniej ważonej od odchylenia fluktuacyjnego zmiennej. Dekompozycja Reynoldsa była konieczna dla transformacji średnich wartości iloczynów wielkości fizycznych na iloczyn średnich tych wielkości.
- III. Zdefiniowanie uśrednionych makroskopowych zależności konstytutywnych i oddziaływań międzyfazowych.
- IV. Wyprowadzenie układu cząstkowych równań różniczkowych, które definiują makroskopowy, uśredniony model przepływu trójfazowego i adaptację tego modelu w reaktorach strużkowych. Szczególny nacisk położono na jednoznaczne zdefiniowanie oddziaływań międzyfazowych, które w modelu reaktora strużkowego odgrywają kluczową rolę. Omawiany model matematyczny pozwala na wyznaczenie profili stężeń reagujących składników, profilu temperatury i ciśnienia jako funkcji położenia w reaktorze.