

Analiza roztwarzania substancji aktywnych z uwzględnieniem efektów dyfuzyjnych okołoziernowej warstwy granicznej

MARIUSZ R. SŁAWOMIRSKI

Instytut Mechaniki Górotworu PAN, ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków

Streszczenie

W pracy przedstawiono matematyczny model roztwarzania substancji aktywnej rozproszonej w złożu o płaskiej powierzchni przez swobodny strumień napływającego płynu. Na przebieg procesu roztwarzania mają wówczas wpływ zjawiska zachodzące w warstwie granicznej poruszającego się płynu. Jako podstawowe parametry przyjęto koncentrację substancji aktywnej w złożu H oraz koncentrację tej substancji w roztworze C . Sam proces roztwarzania potraktowano jako hetero-geniczną reakcję chemiczną opisaną zmodyfikowanym równaniem kinetyki chemicznej rzędu pierwszego lub rzędu $\frac{3}{4}$ w zależności od kształtu ziaren substancji aktywnej. Modyfikacja równań kinetyki polega na uwzględnieniu wpływu iloczynu rozpuszczalności na dynamikę procesu roztwarzania. Ze względu na zerową prędkość zarówno normalnej jak i stycznej składowej wektora prędkości napływającego płynu na powierzchni złoża, w obrębie warstwy granicznej wydzielono przylegającą do złoża podwarstwę dyfuzyjną o małej miąższości. Przyjęto, że w podwarstwie dyfuzyjnej transport roztworzonej substancji aktywnej odbywa się wyłącznie drogą dyfuzji, natomiast w pozostałej strefie warstwy granicznej – drogą adwekcji. Korzystając z bilansu molowego substancji aktywnej na granicy podwarstwy dyfuzyjnej określono rozkład stężeń substancji roztworzonej na granicy tej podwarstwy. Wchodzący do bilansu strumień dyfuzji wyznaczono korzystając ze zmodyfikowanego równania kinetyki roztwarzania. Zmiany koncentracji substancji rozproszonej w złożu określa się korzystając z równania kinetyki chemicznej procesu roztwarzania. Rozkład koncentracji substancji roztworzonej w warstwie granicznej wyznacza się z równania adwekcji, w którym składowe prędkości określone są rozwiązaniami hydrodynamicznych równań warstwy granicznej. W przypadku jednorodnego strumienia równoległego do powierzchni złoża rozwiązania równań warstwy granicznej określone są poprzez tzw. funkcje Blasiusa.

Słowa kluczowe: roztwarzanie, ługowanie, kinetyka reakcji chemicznych, laminarna warstwa graniczna, modelowanie matematyczne

1. Roztwarzanie przez strumień płynu

Zgodnie z definicją powszechnie przyjętą w fizykochemii roztwarzanie polega na przechodzeniu substancji stałej do roztworu z towarzyszącą mu zmianą chemiczną i molekularnej struktury tej substancji. Tym samym roztwarzaniu towarzyszy reakcja chemiczna. W przypadku soli nieorganicznych przechodzących do roztworów wodnych jest to reakcja dysocjacji elektrolitycznej. Natomiast rozpuszczanie polega na przechodzeniu substancji do roztworu bez zmiany jej struktury chemicznej.

Roztwarzanie rozproszonych substancji aktywnych jest zjawiskiem powszechnie spotykanym zarówno w warunkach naturalnych jak i w rozmaitych procesach technologicznych. Wiele procesów technologicznych inżynierii chemicznej wymaga ługowania substancji rozproszonych w naturalnym lub sztucznym złożu. Ekstrakcja substancji aktywnej rozproszonej w masie wydobytej i przemielonej surowej rudy realizowana drogą roztwarzania drobnych ziaren stanowi podstawę procesów hydrometalurgicznych. Roztwarzanie ziaren substancji mineralnych przez przepływającą wodę połączone z wymianą jonową odgrywa decydującą rolę w chemicznych przemianach gleb.

Roztwarzanie silnie rozproszonych substancji aktywnych i przechodzenie ich do roztworu stanowi jeden z poważniejszych problemów inżynierii środowiska. Dotyczy to zwłaszcza substancji o wysokim stopniu toksyczności. Substancje takie, zwłaszcza w postaci roztworów stanowiąc zagrożenie dla zwierząt, ludzi, a nawet całych ekosystemów.

Sytuacja w tej materii jest szczególnie drastyczna w rejonach starych hałd i wysypisk, stanowiących pozostałości po nieistniejących już zakładach przemysłowych rozwijających ‘pełnię mocy produkcyjnych’ w epoce, gdy nie obowiązywały restrykcyjne przepisy ekologiczne. W przodujących pod względem ekologicznym krajach europejskich sytuacja w tej materii jest w dużym stopniu opanowana, lub przynajmniej monitorowana. Jest ona natomiast często drastyczna w krajach rozwijających się, których władze zafascynowane ideą wzrostu gospodarczego nie wykazują żadnego zainteresowania problematyką ochrony środowiska. W krajach tych produkowane masowo i składowane na niekontrolowanych hałdach wielkie ilości toksycznych odpadów przemysłowych stanowią prawdziwą ‘bombę ekologiczną’.

Jak już wcześniej powiedziano, roztwarzanie związków nieorganicznych traktować należy jako heterogeniczną reakcję chemiczną, w której roztwarzana substancja przechodzi do roztworu w postaci jonów. Reakcja taka, podobnie jak wszystkie inne reakcje chemiczne, podlega równaniu kinetyki wiążącemu szybkość reakcji w (tj. wziętą ze znakiem ujemnym pochodną czasową koncentracji substratu) z jego koncentracją aktualną H . W najprostszym przypadku jest to tzw. kinetyka reakcji pierwszego rzędu opisana równaniem różniczkowym [2, 15, 25, 27]:

$$w = -\frac{dH}{dt} = \kappa H \quad (1)$$

gdzie t jest czasem, a κ jest stałą reakcji chemicznej, zależną od parametrów termodynamicznych (zwłaszcza temperatury). Równanie (1) z warunkiem początkowym

$$H(t)|_{t=0} = H_o \quad (2)$$

posiada rozwiązanie w postaci wykładniczej:

$$H(t) = H_o \exp(-\kappa t) \quad (3)$$

Z rozwiązania (3) wynika, że czas roztwarzania jest nieograniczony, a koncentracja nieroztworzonej substancji znajdującej się w złożu maleje monotonicznie zdążając do zerowej wartości asymptotycznej po nieskończonym czasie roztwarzania.

W przypadku roztwarzania substancji aktywnej w postaci drobnych cząstek rozproszonych w materiale pasywnym równanie (1) jest adekwatne jedynie w sytuacji, gdy rozproszone cząstki mają postać płaskich ‘blaszek’, ułożonych równoległe do napływającego strumienia, a dostęp substancji roztwarzającej możliwy jest tylko z jednej strony ‘blaszki’. W przypadku natomiast, gdy dostęp płynu roztwarzającego do ziaren substancji aktywnej możliwy jest z wielu stron, wówczas równanie kinetyczne szybkości reakcji odpowiada reakcji rzędu 2/3 [15, 23]:

$$-\frac{dH}{dt} = \kappa H^{2/3} \quad (4)$$

Rozwiązanie równania (4) z warunkiem początkowym (2) przyjmuje postać:

$$H(t) = \begin{cases} \left(\sqrt[3]{H_o} - \frac{1}{3} \kappa t \right)^3 & \text{dla } t \leq t_L \\ 0 & \text{dla } t > t_L \end{cases} \quad (5)$$

Rozwiązanie (5) wskazuje, że w tym przypadku koncentracja nieroztworzonej substancji znajdującej się w złożu maleje również monotonicznie, lecz czas roztwarzania t_L jest skończony, a jego długość określona jest wzorem:

$$t_L = \frac{3}{\kappa} \sqrt[3]{H_o} \quad (6)$$

Jeśli transport roztworzonej substancji aktywnej w pobliżu ścianek nieroztworzonych ziaren odbywa się na drodze dyfuzji, wówczas, zgodnie z prawem Ficka wektor gęstości strumienia dyfuzji \mathbf{J} jest wprost proporcjonalny do wziętego ze znakiem ujemnym gradientu koncentracji substancji w roztworze C , tj.:

$$J = -D \text{ grad } C \quad (7)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji. Dyfuzja będzie mieć wówczas miejsce, o ile występuje różnica stężeń między koncentracją roztworzonej substancji na ścianie ziarna i koncentracją w płynie w pewnym oddaleniu od ścianki.

Z drugiej strony koncentracja substancji w roztworze C jest ograniczona przez wielkość odnoszącego się do niej iloczynu rozpuszczalności R . Ponieważ dyfuzja w roztworze, zgodnie z prawem Ficka, występuje wtedy, gdy istnieje różnica stężeń, a zarazem roztwarzanie ustaje, gdy nasycenie roztworu osiągnie wartość iloczynu rozpuszczalności, zatem wprowadzić można następującą modyfikację równań (1), (4) dla kinetyki procesu roztwarzania [20, 21]:

$$w = -\frac{dH}{dt} = \kappa \left(1 - \frac{C}{R}\right) H \quad (8)$$

$$w = -\frac{dH}{dt} = \kappa \left(1 - \frac{C}{R}\right) H^{2/3} \quad (9)$$

Równania (8) i (9) pokazują, że gdy nasycenie roztworu osiągnie maksymalną wartość równą iloczynowi rozpuszczalności, wówczas osiągnięty zostanie stan równowagi i dalsze roztwarzanie nie będzie możliwe.

Rozważmy swobodny przepływ płynu wokół płaskiej, poziomej ścianki ciała stałego (złoża) zawierającej w sobie ziarna substancji aktywnej. Przyjmijmy układ współrzędnych prostokątnych x, y, z , w którym oś y jest normalna (prostopadła) do ścianki, a oś x jest umieszczona na niej i równoległa do zasadniczego kierunku przepływu. W tym przypadku, przepływ ma charakter dwuwymiarowy, a ruch płynu odbywa się głównie zgodnie z osią x , tj. składowa x -owa wektora prędkości u przyjmuje znacznie większe wartości od jego składowej y -owej v . Transport roztworzonej substancji ma wówczas charakter adwekcyjno-dyfuzyjny i jest on opisany równaniem adwekcji-dyfuzji:

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} + u(x, y, t) \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial x} + v(x, y, t) \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial y} = D \left[\frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial y^2} \right] \quad (10)$$

Niestety, równanie (10) nie może być bezpośrednio zastosowane do opisu transportu roztworzonej substancji w sąsiedztwie złoża ze względu na problemy z określeniem warunków brzegowych. Ponieważ zakłada się, że napływający strumień płynu nie zawiera roztworzonej substancji, możemy przyjąć:

$$C(x, y, t)|_{x=0} = 0 \quad (11)$$

Warunek ten jest niewystarczający do poprawnego postawienia zagadnienia początkowo-brzegowego, a pozostałe warunki (np. warunek dotyczący koncentracji substancji rozpuszczonej H na powierzchni złoża, tj. dla $y = 0$) jest praktycznie niemożliwy do określenia *a priori*. Ponadto należy określić wartości składowych prędkości płynu u, v w całym obszarze przepływu. To jednak możliwe jest do wyznaczenia w oparciu o teorię warstwy granicznej.

2. Warstwa graniczna

Warstwa graniczna jest obszarem w płynie położonym w pobliżu sztywnych ścianek, gdzie lepkość płynu i kształt ścianek wpływają decydująco na obraz przepływu.

Zgodnie ze sformułowaną przez Prandtla [17] ideą warstwy granicznej zakłada się, że ruch płynu w jej obszarze ma charakter przepływu lepkiego. Natomiast poza obszarem warstwy granicznej ruch płynu różni się od przepływu płynu idealnego tak nieznacznie, że wpływ lepkości może być tutaj niemal całkowicie pominięty. Podobnie przedstawia się sytuacja z wirowością prędkości. Przepływ w warstwie granicznej jest silnie wirowy, natomiast poza jej obszarem wirowość prędkości jest tak niewielka, że może być ona praktycznie zaniedbana. Tym samym ruch płynu w obszarze poza warstwą graniczną może być traktowany w wystarczającym przybliżeniu jako potencjalny.

W konsekwencji w całym obszarze przepływu mogą być wyróżnione dwie strefy: obszar warstwy granicznej, w której ruch płynu ma charakter lepkiego przepływu wirowego oraz zasadniczy strumień płynu, którego ruch nie różni się zbyt od potencjalnego przepływu płynu idealnego. Granica między tymi strefami nie jest na ogół wyraźnie określona – przy przejściu z warstwy granicznej do zasadniczego strumienia płynu następuje raczej niemal asymptotyczne zanikanie wirowości i wpływu lepkości płynu.

Na sztywnych ściankach płyn ‘przykleja się’ do nich, a zatem na ściance składowe prędkości płynu, zarówno normalna v jak i styczna u , są równe zeru. Założenie to pozwala sformułowanie warunków brzegowych dla warstwy granicznej.

Ponieważ ruch płynu w warstwie granicznej jest lepkiem przepływem wirowym, zatem w ogólnym przypadku jest on opisany układem równań Naviera-Stokesa [1, 3, 14]. Do analizy ruchu płynu w warstwie granicznej najlepiej wybrać układ współrzędnych prostokątnych x, y, z , w którym oś y jest normalna (prostopadła) do ścianki, a oś x jest styczna do niej i równoległa do zasadniczego kierunku przepływu. W przypadku, gdy przepływ ma charakter stacjonarny i dwuwymiarowy, a zasadniczy ruch płynu odbywa się zgodnie z osią x , wówczas układ równań Naviera-Stokesa oraz równanie ciągłości przepływu dla składowych wektora prędkości przepływu stycznej u , i normalnej v oraz ciśnienia P redukują się do postaci:

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (12)$$

$$\rho \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (13)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (14)$$

gdzie ρ jest gęstością płynu, a μ jego lepkością.

Biorąc pod uwagę niewielką grubość warstwy granicznej δ wydaje się być oczywiste, że wartość składowej prędkości równoległej do ścianki u jest większa od wartości składowej prędkości prostopadłej do ścianki v . Ponadto u zmienia się znacznie z odległością od ścianki y , poczynając od wartości zerowej na ściance do prędkości strumienia zasadniczego U na zewnętrznej granicy warstwy. Natomiast zmiany u wzdłuż ścianki są stosunkowo niewielkie, podobnie jak zmiany v z odległością od ścianki y . Pomijając pochodne wyrażające niewielkie zmiany w porównaniu do przyjmującej duże wartości normalnej pochodnej składowej stycznej $\partial u / \partial y$ możemy zredukować równania (12), (13), (14) do prostszej postaci. Równanie (13) daje wówczas:

$$\frac{\partial P}{\partial y} \cong 0 \quad (15)$$

co oznacza, że ciśnienie P nie zmienia się praktycznie w poprzek warstwy granicznej i możemy go traktować jako funkcję jedynie zmiennej x . W takich warunkach pochodna cząstkowa ciśnienia redukuje się do pochodnej zwyczajnej względem zmiennej x i równanie (11) przybiera zredukowaną postać:

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = - \frac{dP}{dx} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (16)$$

Ciśnienie w warstwie granicznej jest praktycznie takie samo jak w otaczającym ją zasadniczym, potencjalnym strumieniu płynu, w którym obowiązuje równanie Bernoulliego:

$$\rho \frac{U^2}{2} + P = \text{const.} \quad (17)$$

Różniczkując to równanie względem zmiennej x będziemy mieć:

$$\rho U \frac{\partial U}{\partial x} = - \frac{dP}{dx} \quad (18)$$

Podstawiając otrzymane tu wyrażenie na pochodną ciśnienia do równania (16) otrzymamy:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = U \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (19)$$

W ten sposób uzyskano układ równań (19), (14) opisujących ruch płynu w laminarnej warstwie granicznej.

3. Warstwa graniczna wzdłuż poziomej płaskiej ścianki

Choć grubość warstwy granicznej δ nie jest ściśle określona, wzdłuż poziomej ścianki możemy ją oszacować w następujący sposób:

Pomijając wielkości małe, naprężenie styczne τ zgodnie z hydrodynamicznym prawem Newtona wyrazi się przybliżonym wzorem:

$$\tau \cong \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad (20)$$

Ponieważ wartość stycznej składowej prędkości u rośnie monotonicznie od zera do U na grubości warstwy granicznej δ , dlatego też można napisać:

$$\tau \propto \mu \frac{u}{\delta} \quad (21)$$

gdzie \propto oznacza znaki proporcjonalności.

Siła bierna tarcia wewnętrznego związana z istnieniem lepkości wyniesie:

$$F_t = lb\tau \propto lb\mu \frac{u}{\delta} \quad (22)$$

gdzie l oznacza długość ścianki, a b – jej głębokość. Stosunek siły ścinającej do poprzecznego przekroju warstwy granicznej będzie:

$$\varphi = \frac{F_t}{\delta b} \propto l\mu \frac{U}{\delta^2} \quad (23)$$

Nietrudno zauważyć, że stosunek energii kinetycznej podzielonej przez jednostkę objętości ma ten sam wymiar, co stosunek siły ścinającej do poprzecznego przekroju warstwy granicznej; dlatego też te dwie wielkości powinny być proporcjonalne, tj.:

$$\rho \frac{U^2}{2} \propto l\mu \frac{U}{\delta^2} \quad (24)$$

Otrzymamy stąd następujący wzór na grubość warstwy granicznej:

$$\delta \propto \sqrt{\frac{\mu l}{\rho U}} \quad (25)$$

Jeśli długość ścianki potraktować jako zmienną x i założyć, że punkt $x = 0$ odpowiada początkowi ścianki, otrzymuje się wówczas następującą formułę na zależność grubości warstwy granicznej od odległości od początku ścianki:

$$\delta(x) \propto \sqrt{\frac{\mu x}{\rho U}} \quad (26)$$

Rozważmy za Blasiusem [5] stacjonarną laminarną warstwę graniczną wzdłuż płaskiej ścianki równoległej do zasadniczego strumienia płynu. Ponieważ prędkość zasadniczego strumienia płynu U poruszającego się ruchem potencjalnym traktować można jako stałą, zatem równanie (19) upraszcza się wówczas do postaci:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (27)$$

Warunki brzegowe dla składowych u, v wektora prędkości przepływu występujących w układzie równań (27), (14) są:

$$u(x, y)|_{y=0} = 0 \quad (28)$$

$$u(x, y)|_{y \rightarrow \infty} = U \quad (29)$$

$$v(x, y)|_{y=0} = 0 \quad (30)$$

Blasius [5] wykazał, że poprzez odpowiedni wybór zmiennych zastosowanych do analizy problemu, rozwiązanie zagadnienia brzegowego (27), (14), (28), (29), (30) może być wówczas sprowadzone do rozwiązania równania różniczkowego zwyczajnego. Rozwiązanie takie nazywa się często wówczas ‘rozwiązaniem samopodobnym’.

Wprowadzając nową zmienną zdefiniowaną w sposób:

$$\eta = \frac{y}{\delta(x)} = y \sqrt{\frac{\rho U}{\mu x}} \quad (31)$$

można spróbować poszukiwania rozwiązań zagadnienia brzegowego (27), (14), (28), (29), (30) w następującej postaci:

$$u = UB_1(\eta) = UB_1\left(y \sqrt{\frac{\rho U}{\mu x}}\right) \quad (32)$$

$$v = \sqrt{\frac{\mu U}{\rho x}} B_2(\eta) = \sqrt{\frac{\mu U}{\rho x}} B_2\left(y \sqrt{\frac{\rho U}{\mu x}}\right) \quad (33)$$

gdzie $B_1(\eta)$ i $B_2(\eta)$ są pewnymi funkcjami ciągłymi (zwanymi niekiedy odpowiednio styczną i normalną funkcją Blasiusa). Przedstawmy teraz funkcję Blasiusa w postaci pochodnej pewnej funkcji pierwotnej $f(\eta)$:

$$B_1(\eta) = \frac{df(\eta)}{d\eta} \quad (34)$$

Warunki brzegowe dla funkcji $f(\eta)$ będą jak następuje:

$$f(\eta)|_{\eta=0} = 0 \quad (35)$$

$$\left. \frac{df(\eta)}{d\eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad (36)$$

$$\left. \frac{df(\eta)}{d\eta} \right|_{\eta \rightarrow \infty} = 1 \quad (37)$$

Składową równoległą wektora prędkości w warstwie granicznej u przedstawić można wówczas w sposób:

$$u = U \frac{df(\eta)}{d\eta} \quad (38)$$

Korzystając z wynikającej z równania ciągłości (14) zależności

$$v = -\int_0^y \frac{\partial u(x, y)}{\partial y} dy \quad (39)$$

otrzymuje się wyrażenie na składową normalną:

$$v = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\rho U}{\mu x}} f(\eta) + \sqrt{\frac{\mu U x}{\rho}} \frac{df(\eta)}{d\eta} \frac{1}{2} y \sqrt{\frac{\rho U}{\mu x^3}} \quad (40)$$

tj.:

$$v = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu U}{\rho x}} \left[\eta \frac{df(\eta)}{d\eta} - f(\eta) \right] \quad (41)$$

Pochodne stycznej składowej wektora prędkości u są:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{U}{x} \eta \frac{d^2 f(\eta)}{d\eta^2} \quad (42)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = U \sqrt{\frac{\rho U}{\mu x}} \frac{d^2 f(\eta)}{d\eta^2} \quad (43)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\rho U^2}{\mu x} \frac{d^3 f(\eta)}{d\eta^3} \quad (44)$$

Podstawienie powyższych wyrażeń do równania (27) daje:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} U \frac{df(\eta)}{d\eta} \frac{U}{x} \eta \frac{d^2 f(\eta)}{d\eta^2} \\ & \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu U}{\rho x}} \left[\eta \frac{df(\eta)}{d\eta} - f(\eta) \right] U \sqrt{\frac{\rho U}{\mu x}} \frac{d^2 f(\eta)}{d\eta^2} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\rho U^2}{\mu x} \frac{d^3 f(\eta)}{d\eta^3} \end{aligned} \quad (45)$$

i po uporządkowaniu:

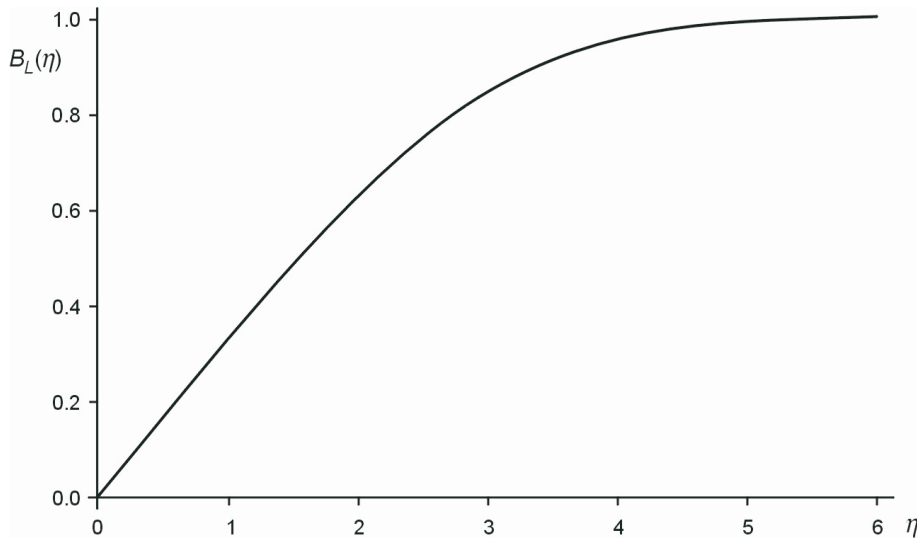
$$\frac{d^3 f(\eta)}{d\eta^3} + \frac{1}{2} f(\eta) \frac{d^2 f(\eta)}{d\eta^2} = 0 \quad (46)$$

Jest to *quasi*-liniowe równanie różniczkowe trzeciego rzędu dla poszukiwanej funkcji $f(\eta)$. Wraz z warunkami brzegowymi (35), (36), (37) tworzy ono *quasi*-liniowe zagadnienie brzegowe. Zagadnienia tego nie można rozwiązać metodami bezpośrednimi. Blasius [5] poszukiwał przybliżonego rozwiązania zagadnienia (46),(35),(36),(37) w postaci rozwinięcia w szereg nieskończony. Metoda Blasiusa, żmudna i skomplikowana, została później znacznie udoskonalona przez Töpfera [26], Goldsteina [10, 11] i Howartha [13], który otrzymał przybliżenie rozwiązania z dużą dokładnością.

Obecnie zagadnienie brzegowe (46), (35), (36), (37) rozwiązuje się tzw. metodą strzałów. Polega ona na zamianie zagadnienia brzegowego na zagadnienie początkowe z 'ruchomym parametrem'. Zastępcze zagadnienie początkowe rozwiązuje się wielokrotnie numerycznie, zwykle metodą Rungego-Kutty czwartego lub wyższych rzędów, a następnie tak manipuluje się ruchomym parametrem, aby spełniony został warunek brzegowy. W rezultacie otrzymuje się numeryczne przybliżenie funkcji $f(\eta)$ o dużej dokładności.

Funkcję $B_1(\eta)$ otrzymuje się poprzez zwykłe różniczkowanie funkcji $f(\eta)$, natomiast funkcję $B_2(\eta)$ wyznacza się z prostego wzoru:

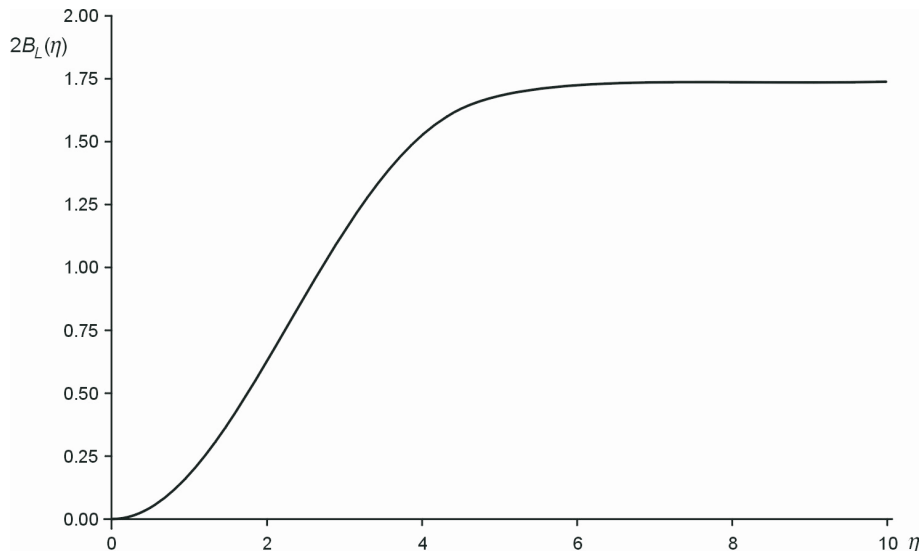
$$B_2(\eta) = \frac{1}{2} \left[\eta \frac{df(\eta)}{d\eta} - f(\eta) \right] \quad (47)$$



Rys. 1. Pierwsza funkcja Blasiusa

Wszystkie trzy funkcje $B_1(\eta)$, $B_2(\eta)$, $f(\eta)$ dla dodatnich wartości argumentu η są regularne i monotonicznie rosnące. Dla argumentu $\eta = 0$ będącego ‘punktem startowym’ wszystkie trzy funkcje przyjmują wartość zerową. Funkcja $f(\eta)$ posiada jedną asymptotę ukośną. Funkcja $B_2(\eta)$ posiada jedną asymptotę poziomą, do której funkcja zbliża się, gdy η zdąży do nieskończoności. Natomiast funkcja $B_1(\eta)$ posiada dwie asymptoty: asymptotę poziomą na wysokości równej 1, do której $B_1(\eta)$ zbliża się, gdy η zdąży do nieskończoności oraz asymptotę ukośną, do której $B_1(\eta)$ zbliża się, gdy η zdąży do zera. Funkcja $f(\eta)$ jest przy tym wklęsła, funkcja $B_1(\eta)$ – wypukła, natomiast funkcja $B_2(\eta)$ jest początkowo wklęsła a później wypukła posiadając jeden punkt przegięcia.

Funkcja $B_1(\eta)$ przedstawiona jest na Rys. 1, natomiast funkcja $2B_2(\eta)$ – na Rys. 2.



Rys. 2. Druga funkcja Blasiusa

Staranne wyznaczenie przebiegu funkcji $B_1(\eta)$ pozwoliło na uściślenie formuły (26) na grubość warstwy granicznej poprzez podanie wartości współczynników proporcjonalności. Grubość warstwy granicznej δ_{95} rozumiana jako odległość od ścianki, przy której prędkość styczna u osiąga 95% wartości prędkości zasadniczego strumienia płynu U wyraża się wzorem:

$$\delta_{95}(x) = 3.91804 \sqrt{\frac{\mu x}{\rho U}} \quad (48)$$

Grubość warstwy granicznej δ_{99} rozumiana jako odległość od ścianki, przy której prędkość styczna u osiąga 99% wartości prędkości zasadniczego strumienia płynu U wyraża się wzorem:

$$\delta_{99}(x) = 4.0999 \sqrt{\frac{\mu x}{\rho U}} \quad (49)$$

natomiast grubość warstwy granicznej δ_{999} rozumiana jako odległość od ścianki, przy której prędkość styczna u osiąga 99.9% wartości prędkości zasadniczego strumienia płynu U wyraża się wzorem:

$$\delta_{999}(x) = 6.0 \sqrt{\frac{\mu x}{\rho U}} \quad (50)$$

Dokładne pomiary doświadczalne przeprowadzone między innymi przez Nikuradsego [27] potwierdziły wysoką zgodność otrzymanego obrazu przepływu z rzeczywistością.

5. Transport w podwarstwie dyfuzyjnej

W bezpośredniej bliskości powierzchni złoża zarówno składowa styczna u jak i normalna v wektora prędkości są równe zero. Transport roztworzonej substancji będzie miał tam charakter dyfuzyjny. Dopiero w pewnej odległości od powierzchni złoża składowe wektora prędkości płynu w warstwie granicznej staną się znaczące. Dlatego też postulujemy się wydzielenie z warstwy granicznej bliskiej ściance 'podwarstwy dyfuzyjnej', w której transport roztworzonej substancji odbywa się drogą dyfuzji. W pozostałej natomiast części warstwy granicznej przyjmować się będzie, że transport substancji ma charakter głównie adwekcyjny.

Ponieważ transport w warstwie dyfuzyjnej o miąższości h podlega prawu Ficka i występuje przy różnicy między stężeniem roztworzonej substancji na powierzchni złoża C_b i stężeniem na granicy warstwy dyfuzyjnej C_0 , dlatego też możemy napisać:

$$J = D \frac{C_b - C_0}{h} \quad (51)$$

gdzie J jest gęstością strumienia dyfuzji, a D współczynnikiem dyfuzji.

Ponieważ cały strumień dyfuzji pochodzi od roztwarzania substancji zawartej w złożu, dlatego też, porównując ubytek ilości moli substancji aktywnej ze strumieniem gęstości dyfuzji przez powierzchnię złoża S możemy napisać:

$$-\frac{1}{\varepsilon} \int_0^t \int_S \frac{\partial H}{\partial t} dS dt = \int_0^t \int_S J dS dt \quad (52)$$

Dodatkowy parametr ε musiał zostać wprowadzony w powyższym równaniu biorąc pod uwagę, że koncentracja substancji aktywnej w złożu H wyraża się w molach/m² powierzchni złoża, natomiast koncentracja substancji aktywnej w roztworze C wyrażona jest w molach/m³ objętości roztworu. Z równania (52) otrzymujemy bezpośrednią zależność między spadkiem koncentracji substancji w złożu a gęstością strumienia dyfuzji:

$$-\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial H}{\partial t} = J \quad (53)$$

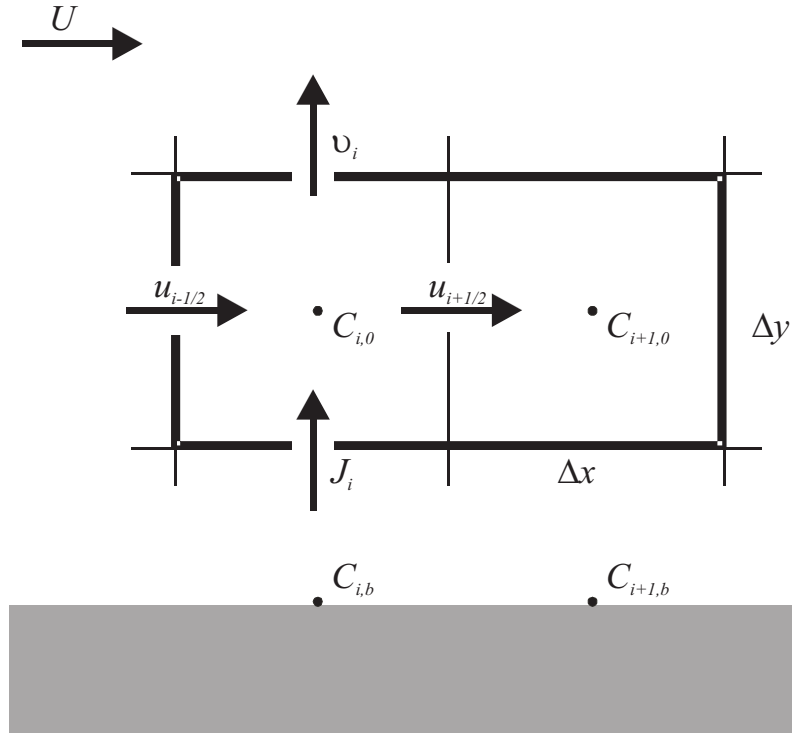
Lecz, z drugiej strony, spadek koncentracji substancji w złożu, tj. szybkość reakcji roztwarzania określona jest uogólnionymi równaniami kinetyki chemicznej (8) lub (9) uwzględniającymi wpływ iloczynu rozpuszczalności R . Podstawiając teraz prawe strony tych równań w miejsce pochodnej czasowej koncentracji H w równaniu (53) będziemy mieć:

$$\frac{1}{\varepsilon} \kappa \left(1 - \frac{C_0}{R}\right) H = J \quad (54)$$

dla kinetyki procesu roztwarzania pierwszego rzędu oraz

$$\frac{1}{\varepsilon} \kappa \left(1 - \frac{C_0}{R} \right) H^{2/3} = J \quad (55)$$

dla kinetyki procesu roztwarzania rzędu 2/3.



Rys. 3. Schemat bilansu molowego na granicy podwarstwy dyfuzyjnej

Rozważmy teraz sytuację na granicy podwarstwy dyfuzyjnej i podzielmy sąsiadujący z nią obszar na prostokątne bloki, którym przypiszemy kolejne numery 1, 2, 3, ... przebiegające zgodnie z kierunkiem zasadniczego przepływu strumienia płynu (Rys. 3). Do dowolnego lecz ustalonego i -tego bloku dostarczana jest substancja aktywna transportowana adwekcyjnie z bloku $i - 1$ z prędkością $u_{i-1/2}$ oraz transportowana dyfuzyjnie od strony złoża ze strumieniem gęstości J . Równocześnie z tego samego i -tego bloku odprowadzana jest substancja aktywna transportowana adwekcyjnie do bloku $i + 1$ z prędkością $u_{i+1/2}$ oraz w kierunku zasadniczego strumienia płynu prędkością v_i . Możemy zatem sporządzić bilans molowy substancji dla i -tego bloku w postaci:

$$u_{i-1/2} C_{i-1,0} \Delta y \Delta z \Delta t + J_i \Delta x \Delta z \Delta t = u_{i+1/2} C_{i,0} \Delta y \Delta z \Delta t + v_i \Delta x \Delta z \Delta t \quad (56)$$

lub, po uproszczeniach:

$$u_{i-1/2} C_{i-1,0} \Delta y + J_i \Delta x = u_{i+1/2} C_{i,0} \Delta y + v_i \Delta x \quad (57)$$

Odnosząc teraz równania (54) i (55) do położenia i -tego bloku będziemy mieć:

$$\frac{1}{\varepsilon} \kappa \left(1 - \frac{C_{i,0}}{R} \right) H_i = J_i \quad (58)$$

oraz

$$\frac{1}{\varepsilon} \kappa \left(1 - \frac{C_{i,0}}{R} \right) H_i^{2/3} = J_i \quad (59)$$

Podstawienie lewych stron wyrażeń (58) i (59) w miejsce gęstości strumienia dyfuzji J_i w równaniu (57) daje:

$$u_{j-1/2}C_{i-1,0}\Delta y + \frac{\Delta x}{\varepsilon}\kappa\left(1 - \frac{C_{j,0}}{R}\right)H_j = u_{j+1/2}C_{j,0}\Delta y + v_j\Delta x \quad (60)$$

lub alternatywnie:

$$u_{i-1/2}C_{i-1,0}\Delta y + \frac{\Delta x}{\varepsilon}\kappa\left(1 - \frac{C_{i,0}}{R}\right)H_i^{2/3} = u_{i+1/2}C_{i,0}\Delta y + v_i\Delta x \quad (61)$$

Biorąc pod uwagę, że napływający z zewnątrz strumień płynu nie zawiera roztworzonej substancji, lub też jej koncentracja w napływającym strumieniu może być traktowana jako znana, można, na podstawie równań (60) lub (61) określić nieznane koncentracje $C_{i,0}$ w sposób sekwencyjny poczynając od bloku $i = 1$. W ten sposób wyznaczone zostają koncentracje substancji aktywnej na granicy strefy dyfuzyjnej.

Wielkość strumienia dyfuzji J_i odpowiadającemu każdemu z i -bloków określić można z równania (58) lub (59). Wielkość koncentracji substancji aktywnej na powierzchni złoża może być teraz łatwo wyznaczona korzystając z odniesionej do poszczególnych i -bloków dyskretnej wersji równania (51):

$$J_i = D \frac{C_{i,b} - C_{i,0}}{h} \quad (62)$$

Pozostaje wyznaczenie zmiany koncentracji substancji w złożu w przedziale czasowym Δt . Uczynić to można korzystając z wersji równania kinetyki reakcji roztwarzania odniesionej do każdego z i -bloków. W przypadku reakcji pierwszego rzędu równanie (8) przybierze wówczas postać:

$$-\frac{H_i^{n+1} - H_i^n}{\Delta t} - \kappa\left(1 - \frac{C_{i,0}^n}{R}\right)H_i^n \quad (63)$$

w wersji explicite lub

$$-\frac{H_i^{n+1} - H_i^n}{\Delta t} - \kappa\left(1 - \frac{C_{i,0}^n}{R}\right)H_i^{n+1} \quad (64)$$

w wersji implicite, przy czym różnica między poziomami czasowymi n i $n + 1$ odpowiada interwałowi czasowemu Δt . Równania analogiczne do (63) i (64) podać można dla kinetyki reakcji rzędu 2/3.

Obliczenie według przedstawionego tu algorytmu prowadzić można na kolejnych poziomach czasowych $n = 1, 2, 3, \dots$

6. Propagacja roztworzonej substancji w warstwie granicznej

Rozprzestrzenianie się roztworzonej substancji aktywnej w pozostałej części warstwy granicznej (poza podwarstwą dyfuzyjną) odbywa się głównie drogą adwekcyjną. Równanie adwekcji przyjmuje w tym przypadku postać:

$$u(x, y) \frac{\partial C(x, y)}{\partial x} + v(x, y) \frac{\partial C(x, y)}{\partial y} = 0 \quad (65)$$

gdzie składowe wektora prędkości, styczna u i normalna v do powierzchni złoża, są określone rozwiązaniami hydrodynamicznych równań warstwy granicznej. Jako warunki brzegowe dla równania (65) przyjąć można zerową koncentrację w napływającym strumieniu płynu

$$C(x, y)|_{x=0} = 0 \quad (66)$$

oraz koncentrację na brzegu podwarstwy dyfuzyjnej wyznaczoną w sposób dyskretny według algorytmu omówionego w poprzednim rozdziale. Mamy więc:

$$C(x, y)|_{y=0} = C_{i,0} \quad (67)$$

i po ekstrapolacji:

$$C(x, y)|_{y=0} = C_o(x) \quad (68)$$

Równanie (65) z warunkami brzegowymi (66), (68) tworzy zagadnienie brzegowe Cauchy'ego. Charakterystyki dla równania (65) określone są przez wyznacznik:

$$\det \begin{bmatrix} dx & dy \\ u(x, y) & v(x, y) \end{bmatrix} = 0 \quad (69)$$

tj.:

$$v(x, y) dx - u(x, y) dy = 0 \quad (70)$$

lub:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{v(x, y)}{u(x, y)} \quad (71)$$

Rozwiązaniem tego równania jest funkcja uwikłana w postaci:

$$\Theta(x, y) = K_1 \quad (72)$$

gdzie K_1 jest stałą całkowania. Ponieważ równanie (65) jest jednorodne, druga charakterystyka jest:

$$C(x, y) = K_2 \quad (73)$$

gdzie K_2 jest inną stałą całkowania. W sytuacji, gdy $y = 0$ mamy:

$$\Theta(x, y)|_{y=0} = \Theta_o(x) = K_1 \quad (74)$$

Stąd:

$$x = \Theta_o^{-1}(K_1) \quad (75)$$

Podstawiając otrzymane wyrażenie na zmienną x do funkcji $C_o(x)$ występującej w warunku brzegowym (68) będziemy mieć:

$$C_o(x) = C_o(\Theta_o^{-1}(K_1)) \quad (76)$$

Równocześnie, z drugiej charakterystyki (73) mamy:

$$C_o(x) = K_2 \quad (77)$$

Odejmując równania (76) i (77) stronami otrzymujemy:

$$0 = C_o(\Theta_o^{-1}(K_1)) - K_2 \quad (78)$$

Podstawiając teraz wyrażenia (73), (74) na stałe K_1 i K_2 będziemy mieć:

$$0 = C_o(\Theta_o^{-1}(\Theta(x, y))) - C(x, y) \quad (79)$$

skąd otrzymamy ostatecznie rozwiązanie w postaci ogólnej:

$$C(x, y) = C_o(\Theta_o^{-1}(\Theta(x, y))) \quad (80)$$

Ze względu na skomplikowaną postać funkcji prędkości $u(x, y)$ i $v(x, y)$, a zarazem skomplikowaną postać funkcji uwikłanej $\Theta(x, y)$ dogodnie jest przeprowadzić numeryczne całkowanie zagadnienia Cauchy'ego

(65), (66), (68). Stosując numeryczną metodę Kuty-Rungego do rozwiązania równania (71) otrzymuje się rozwiązanie w postaci jawnej:

$$y(x) = \Theta_1(x) - K_1 \quad (81)$$

Stała K_1 wyraża wówczas warunek początkowy dla równania (71) wzięty ze znakiem ujemnym. Jawne wyrażenie (81) równoważne jest funkcji $\Theta(x,y)$ w formie:

$$\Theta(x,y) = \Theta_1(x) - y = K_1 \quad (82)$$

Rozwiązanie (80) przyjmuje wówczas postać:

$$C(x,y) = C_o(\Theta_o^{-1}(\Theta_1(x) - y)) \quad (83)$$

Taka postać ostatecznego rozwiązania nie wymaga stosowania skomplikowanych procedur numerycznych dla zagadnienia Cauchy'ego (65), (66), (68).

Publikacja niniejsza została sporządzona w 2007 roku w ramach realizacji pracy statutowej Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, nr T01/Z2/P1.

Literatura

1. ARIS R., (1962): *Vectors, Tensor, and the Basic Equations of Fluid Mechanics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
2. BASIŃSKI A., (1968): *Kinetyka chemiczna*, w monografii *Chemia Fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
3. BATCHELOR G.K. (1967): *Introduction to fluid Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge.
4. BERKER R., (1963): *Mouvement d'un fluide visqueux incompressible*, w *Handbuch der Physik*, herausgegeben von S. FLÜGGE und C. TRUESDEL, Bd. VIII/2, *Strömungsmechanik II*, Springer, Berlin – Göttingen – Heidelberg.
5. BLASIUS H., (1908): *Grenzschichten in Flüssigkeiten mit kleiner Reibung*, *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, **56**, 1.
6. CEBECI T., KELLER H.B., (1971): *Sooting and Parallel Soooting Methods for Solving Falkner-Skan Boundary Layer Equation*, *Journal of Computational Physics*, **71**, 289.
7. COLLAZ L., (1955a): *Numerische Behandlung von Differentialgleichungen*, Springer, Berlin – Göttingen – Heidelberg.
8. COLLAZ L., (1955b): *Numerische und Graphische Methoden*, w *Handbuch der Physik*, herausgegeben von S. FÜEGGE, Bd. II, *Mathematische Methoden II*, Springer, Berlin – Göttingen – Heidelberg.
9. FALKNER V.M., SKAN W., (1931): *Some Approximate Solutions of the Boundary Layer Equations*, *Philosophical Magazine*, **12**, 865.
10. GOLDSTEIN S., (1930): *Concerning some Solutions of the Boundary Layer Equations in Hydrodynamics*, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **26**, 1.
11. GOLDSTEIN S., (1933): *On the Two-Dimensional Steady Flow of a Viscous Fluid behind a Solid Body*, *Proceedings of The Royal Society London*, **A142**, 545.
12. GÖRTLER H., TOLLIEN W., (1955): *50 Jahre Grenzschichtforschung*, Vieweg, Braunschweig.
13. HOWARTH L., (1938): *On the Solution of Laminar Boundary Layer Equation*, *Proceedings of The Royal Society London*, **A164**, 547.
14. KOTCHIN N.E., KIBEL I.A., ROZE N.V., (1949): *Teoretichesкая gidrodinamika*, vol. 1, 2, Moskva – Leningrad.
15. LAVENSPIEL O., (1972): *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York.
16. NIKURADSE J., (1942): *Laminare Reibungsschichten an der längsangeströmten Platte*, Monographie, Zentrale f. Wiss. Berichtswesen, Berlin.
17. PRANDTL L., (1904): *Über Flüssigkeit bei sehr kleiner Reibung*, Verhandlung der III International Mathematische Kongress, Heidelberg 1904.
18. SCHLICHTING H., (1965): *Grenzschicht-Theorie*, Braun, Karlsruhe.
19. SŁAWOMIRSKI M.R., (2002): *The Balance Equations for Chemically Active Substances Flowing through Porous Media*, *Bulletin of Polish Academy of Sciences, Series Earth Sciences*, **50**, 1.

20. SŁAWOMIRSKI M.R., (2004): *The Modelling of Certain Physicochemical Effects Accompanying Underground Deposition of Industrial Waste Materials*, Acta Metallurgica Slovaca, **10**, 249.
21. SŁAWOMIRSKI M.R., (2005): *The Modelling of Dissolution of Active Substances contained in the Underground Depository of Industrial Waste Materials*, Hydrometallurgy, **77**, 115.
22. SŁAWOMIRSKI M.R., (2005): *Kinetyka homogenicznego i heterogenicznego rozstwarzania substancji aktywnych*, Przegląd Naukowo-Dydaktyczny Prywatnej Wyższej Szkoły Ochrony Środowiska, **9**.
23. SŁAWOMIRSKI M.R., (2005): *The Analysis of the Dynamics of Leaching Process Applying Non-Linear Boundary Value Problem*, Pan-American Institute of Advanced Studies on Differential Equations and Non-Linear.
24. Analysis, Centro de Modeliamento Matematico, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 10,- 21 January 2005.
25. SMITH M.J., (1956): *Chemical Reaction Kinetics*, McGraw-Hill, New York.
26. TÖPFER C., (1912): *Bemerkungen zu dem Aufsatz von H. Blasius „Grenzschichten in Flüssigkeiten mit kleiner Reibung“*, Zeitschrift für Mathematik und Physik, **60**, 397.
27. WALAS S.M., (1963): *Kinetyka reakcji dla inżynierów chemików*, Warszawa.

The Analysis of Dissolution of Active Substances Involving Diffusion Effects in a Grain Neighbouring Boundary Layer

Abstract

The paper presents a mathematical model of dissolution of the active substance dispersed in a flat bed by a liquid stream. The phenomena occurring in the boundary layer of the flowing fluid influence then on the dissolution process. For the description of the dissolution process two primary dependent parameters, the concentration of the active substance in the bed H , and the concentration of the active substance in the solution C have been introduced. In the paper the dissolution process is regarded as heterogeneous chemical reaction described by means of the modified kinetics equation. The form of the kinetics equation depends on the grain form, and the first order equation, and/or alternatively $2/3$ order equation have been applied. The modification of the kinetics equation involves the influence of the solubility product on the dissolution kinetics. Taking into account that at the horizontal bed surface the normal and tangent components of fluid velocity are equal to zero, in the boundary layer the author have introduced a diffusion sublayer of small thickness. It has been assumed that in the diffusion sublayer the transfer of dissolved active substance is realized by means of the diffusion only whereas the outside the diffusion sublayer it proceeds according to the advection mode. Applying the mole balance with respect to the active substance the distribution of concentration of the dissolved active substance has been determined at the external boundary of the diffusion sublayer. The diffusion stream involved in the mole balance has been determined by means of the modified equation for the dissolution kinetics. The concentration of dissolved active substance in the boundary layer is determined applying the advection equation in which the components of the velocity vector are represented by the solutions of hydrodynamic equations of the boundary layer. In the case of homogeneous fluid stream parallel to the bed surface the solutions of the boundary layer equations are represented by the Blasius functions.

Keywords: dissolution, leaching, chemical reaction kinetics, laminar boundary layer, mathematical modelling

Recenzent: Prof dr hab. inż. *Janusz Roszkowski*, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków