

Wojciech Adamski

NAUKOWE PODSTAWY ANALIZY, STEROWANIA I PROJEKTOWANIA PROCESU ADSORPCJI W UKŁADACH TECHNOLOGICZNYCH OCZYSZCZANIA WODY

Proces adsorpcji z roztworów wodnych rozpatruje się w trzech płaszczyznach:

Pierwsza obejmuje analizę warunków braku stanu dynamicznej równowagi — wpływ czynników kinetycznych. Matematyczny opis stanowią tutaj równania kinetyki przepływu adsorbentu na zewnątrz cząstki adsorbentu oraz równania kinetyki nasycenia cząstek adsorbentu. Druga płaszczyzna obejmuje analizę czynników statycznych wpływających na stan równowagi, wyrażony izotermą adsorpcji.

Trzecia płaszczyzna obejmuje dynamikę adsorpcji, która w swoim zapisie korzysta zarówno z równań kinetyki jak i statyki adsorpcji oraz z równania bilansu masy adsorbentu.

Kinetyka przenoszenia masy w procesie adsorpcji

Adsorpcja z roztworów wodnych na adsorbentach porowatych, takich jak węgiel aktywny, jest w swojej istocie procesem dyfuzyjnym. Można wyróżnić kilka etapów tego procesu. Pierwszy to transport sorbowanych cząstek w masie roztworu w pobliżu powierzchni czynnej adsorbentu. Przenoszenie masy adsorbentu w tym etapie odbywa się zarówno w wyniku dyfuzji jak i konwekcji. Konwekcja wynika bądź z warunków przepływu przez warstwę węgla aktywnego, bądź też z warunków mieszania, w przypadku porcjowego kontaktowania roztworu z sorbentem. Drugi etap to dyfuzja w warstwie granicznej w pobliżu powierzchni ciała stałego. Trzeci etap to dyfuzja w kapilarach ziarn sorbentu. Czwarty — dyfuzja powierzchniowa, natomiast piąty — adsorpcja właściwa, polegająca na lokalizacji cząstek sorbowanych na aktywnych miejscach sorbentu.

Dyfuzyjne i konwekcyjne przenoszenie adsorbentu

Dyfuzja, czyli jednokierunkowy transport adsorbentu od stężeń wyższych do niższych, wynika z działania sił osmotycznych na cząstki rozpuszczone w kierunku zmniejszania ich ciśnienia osmotycznego:

$$dP = -F dO_s \quad (1)$$

Siła osmotyczna działająca w kierunku r na pojedynczą cząstkę adsorbentu opisana jest zależnością:

$$P_1 = \frac{dP}{NcFdr} = - \frac{dO_s}{Ncdr} \quad (2)$$

Stosunek iloczynu ciśnienia osmotycznego i objętości molowej substancji rozpuszczonej do temperatury bezwzględnej jest wielkością stałą i praktycznie identyczną co do wartości ze stałą gazową:

$$\frac{O_s V_m}{T} = R \quad (3)$$

Ponieważ objętość molowa substancji rozpuszczonej odpowiada odwrotności stężenia, to:

$$O_s = cRT \quad (4)$$

Prędkość migracji cząstek adsorbentu o średnicy d_a w roztworze o lepkości η opisana jest równaniem Stokesa-Einsteina:

$$V_d = \frac{P_1}{3\pi\eta d_a} \quad (5)$$

Uwzględniając wyrażenie na wartość ciśnienia osmotycznego można zapisać:

$$V_d = \frac{RT dc}{3\pi N\eta c d_a dr} \quad (6)$$

Stosunek stałej gazowej (R) do liczby Avogadro (N) jest tzw. stałą Boltzmana (K). Przez przekrój F , który znajduje się w odległości r od punktu maksymalnego stężenia, i w którym w chwili t gradient stężenia wynosi dc/dr , w czasie dt dyfundują wszystkie cząstki zawarte w roztworze o objętości $FVdt$. Zatem:

$$dN = NcFVdt \quad (7)$$

przy czym liczbę moli adsorbentu przechodzących przez przekrój F opisuje zależność:

$$dn = cFVdt \quad (8)$$

Po przekształceniu i uwzględnieniu równania (6) uzyskuje się równanie dyfuzji molekularnej, które znane jest jako pierwsze równanie Ficka:

$$\frac{dn}{dt} = -F \frac{KT}{3\pi\eta d_a} \frac{dc}{dr} \quad (9)$$

Występujące w powyższym równaniu wyrażenie $KT/3\pi\eta d_a$ jest dla określonego układu adsorpcyjnego wielkością stałą i nosi nazwę współczynnika dyfuzji molekularnej (D). W zapisie wektorowym równanie dyfuzji molekularnej ma postać:

$$\vec{n}_d = -DF \text{grad } c \quad (10)$$

Jeżeli w określonej chwili t w odległości r od środka strumienia gradient stężenia równy jest $(dc/dr)_t$, to liczba moli dn , która przepływa przez przekrój F w czasie dt w tym punkcie opisana jest równaniem (9). Natomiast gradient stężenia w odległości $r+dr$ jest większy o wartość:

$$-\frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{\partial c}{\partial r} \right)_t dr = \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right)_t dr \quad (11)$$

Liczba moli dn' przechodzących w czasie dt przez ten przekrój w odległości $r+dr$ opisana jest równaniem:

$$\frac{dn'}{dt} = -DF \left[\frac{\partial c}{\partial r} + \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right)_t dr \right] \quad (12)$$

Zmiana ilości moli adsorbentu w warstwie o grubość dr w czasie dt wynosi:

$$\frac{dn-dn'}{dt} = -DF \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_t + DF \left[\frac{\partial c}{\partial r} + \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right)_t dr \right] \quad (13)$$

$$\frac{dn-dn'}{dt} = DF \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right)_t dr \quad (14)$$

Ponieważ

$$Fdr = dV \quad (15)$$

to

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_r = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right)_t ; \quad c=c(r, t) \quad (16)$$

Rozwiązanie powyższego równania różniczkowego drugiego rzędu — noszącego nazwę drugiego prawa Ficka — wymaga przyjęcia odpowiednich warunków początkowych i brzegowych [1—4].

Drugi mechanizm przenoszenia w pierwszym etapie adsorpcji to konwekcja. W procesie konwekcji ilość przenoszona masa adsorbentu jest proporcjonalna do stężenia adsorbentu i prędkości ruchu strumienia. W przypadku układu przepływowego:

$$\vec{n}_k = \pi r^2 c \vec{V}_p \quad (17)$$

Przyjmując stałość gradientu stężenia adsorbentu, sumaryczne przenoszenie masy w pierwszym etapie opisuje zależność:

$$\vec{n} = -DF \text{grad } c + \pi r^2 c \vec{V}_p \quad (18)$$

Z bilansu masy adsorbentu w dowolnej objętości roztworu V wynika, że różnica masy dopływającej i odpływającej przez powierzchnię ograniczającą F , w wyniku której zwiększa się stężenie adsorbentu wewnątrz analizowanej objętości, równa się całe po całej powierzchni w kierunku prostopadłym do tej powierzchni. Przyrównując ilość zatrzymanej w objętości V masy adsorbentu z szybkością tej zmiany otrzymuje się:

$$-\iint_F n_n dF = \iiint_V \frac{\partial c}{\partial t} dV \quad (19)$$

Zakładając, że analizowany obszar będzie przestrzennie jednorodny, można zastosować wzór Gaussa-Ostrogradzkiego, wiążący całkę potrój-

ną po obszarze przestrzennym z całką powierzchniową po brzegu tego obszaru:

$$n_n dF = \iiint_V \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} + \frac{\partial n_z}{\partial z} \right) dV = \iiint_V \text{div } \vec{n} dV \quad (20)$$

Można zatem napisać, że:

$$\iiint_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div } \vec{n} \right) dV = 0 \quad (21)$$

Warunek przestrzennej jednorodności obszaru będzie spełniony, gdy:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div } \vec{n} = 0 \quad (22)$$

Po podstawieniu do powyższego równania wyrażenia na sumaryczne przenoszenie masy w pierwszym etapie otrzymuje się:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} (-DF \text{grad } c + \pi r^2 c \vec{V}_p) = 0 \quad (23)$$

i następnie

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \pi r^2 \text{div} (c \vec{V}_p) = DF \text{div grad } c \quad (24)$$

Po uwzględnieniu operacji dywergencji na iloczynie wielkości skalarnej c i wektorowej \vec{V}_p otrzymuje się:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \pi r^2 [\vec{V}_p \text{grad } c + c \text{div } \vec{V}_p] = DF \text{div grad } c \quad (25)$$

Ponieważ dla płynu nieściśliwego:

$$\text{div } \vec{V}_p = 0 \quad (26)$$

to ostateczna postać równania dyfuzji i konwekcji, przy zastosowaniu w zapisie symbolicznego wektora Hamiltona, przedstawia się następująco:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \pi r^2 \vec{V}_p \text{grad } c = DF \nabla^2 c \quad (27)$$

Przekształcając powyższe równanie i wprowadzając parametry średnicy ziarna adsorbentu d , liniową prędkość przepływu przez kolumnę V_p oraz definicje kryterialnych liczb Pecleta i Fouriera otrzymuje się:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \pi r^2 \text{Pe} \frac{\vec{V}_p}{V_p} \cdot d \text{grad } c = Fd^2 \nabla^2 c \quad (28)$$

Z analizy powyższego równania wynika, że przy dużych wartościach kryterialnej liczby Pecleta (Pe) dyfuzyjne przenoszenie masy jest nieistotnie małe w porównaniu do przenoszenia konwekcyjnego i może być zaniebane. Przy wartościach liczby Pecleta poniżej jedności dominuje przenoszenie masy w wyniku dyfuzji i wówczas konwekcja może być zaniebana. W układach adsorpcyjnych na złożach węgla aktywnego, przy dużych wartościach liczby Pecleta, strumień roztworu składa się z dwóch części. Pierwsza, główna masa strumienia w centrum kapilary międzyziarnowej, charakteryzuje się znaczną przewagą przenoszenia konwekcyjnego. Druga, w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni węgla aktywnego, charakteryzuje się występowaniem stosunkowo dużego gradientu stężenia w kierunku prostopadłym do tej powierzchni [1–5].

Przenoszenie adsorbentu w dyfuzyjnej warstwie granicznej

Drugi etap adsorpcji to dyfuzja w przyściennej warstwie granicznej. Uwzględniając małą grubość warstwy granicznej δ_D , a więc $\delta^2 c / \partial r^2 \gg \partial^2 c / \partial H^2$ i przyjmując, że składowe prędkości w kierunku prostopadłym do powierzchni węgla V_{py} i V_{pz} są sobie równe oraz zakładając stałość stężenia adsorbentu w każdym punkcie ($\partial c / \partial t = 0$) można przekształcić równanie (27) do postaci:

$$\pi r^2 \left[V_{pH} \frac{\partial c}{\partial H} + V_{pr} \frac{\partial c}{\partial r} \right] = DF \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad (29)$$

Dla układów adsorpcyjnych z roztworów wodnych, dla których kryterialna liczba Schmidta jest większa o kilka rzędów od jedności, a więc charakter przepływu określają siły tarcia lepkiego, wartości składowych prędkości oszacowane mogą być na podstawie analizy równania profilu prędkości przepływu wzdłuż powierzchni płaskiej w obszarze hydrodynamicznej warstwy granicznej δ_H :

$$V_{pH} = V_{pH} \sim V_p \frac{r}{\delta_H} \quad (30)$$

$$V_{py} = V_{pr} \sim \nu \frac{r^2}{\delta_H^3} \quad (31)$$

Przyjmując, że maksymalna prędkość przepływu występuje w osi kapilary międzyziarnowej, to grubość hydrodynamicznej warstwy granicznej równa jest wówczas promieniowi tej kapilary. Zatem równanie (29) może być zapisane w postaci:

$$\pi r^2 V_p \frac{\partial c}{\partial H} + \pi r \frac{\partial c}{\partial r} = DF \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad (32)$$

Dla liczby Pecleta znacznie mniejszej od jedności można przyjąć, że dyfuzja zachodzi w nieruchomej objętości roztworu i wówczas równanie dyfuzji i konwekcji można przedstawić w postaci równania drugiego prawa Ficka (16), a dla procesu ustalonego w postaci pierwszego prawa Ficka (9). Powszechnie przy-

jętą formą do opisu dyfuzyjnej warstwy granicznej w złożu modelowanym prostoliniowymi kapilarami o stałej średnicy jest przedstawienie jej w funkcji kryterialnej liczby Schmidta:

$$\delta_D = 3 \left(\frac{\eta d}{\rho V_p} \right)^{0,5} \left(Sc \right)^{-0,333} \quad (33)$$

Przy powszechnie spotykanej wartości liczby Schmidta dla roztworów wodnych rzędu $10^2 \div 10^3$ można przyjąć, że grubość dyfuzyjnej warstwy granicznej stanowi około 10% promienia kapilary międzyziarnowej.

Intensywność wnikania masy w obszarze dyfuzyjnej warstwy granicznej przedstawia się często w formie kryterialnej liczby Sherwooda:

$$Sh = \frac{k'_e \delta_D}{D} \quad (34)$$

Współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy k'_e jest współczynnikiem proporcjonalności w równaniu na szybkość zmiany masy adsorbentu w strumieniu przepływającym przez jednostkę powierzchni:

$$\frac{dn}{dt} = k'_e (c - c^*) \quad (35)$$

Wartość liczby Sherwooda dla przepływu masy w warstwie granicznej wyznaczona może być z równań korelacyjnych:

$$Sh = 0,664 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (36)$$

Dla liczb Reynoldsa w zakresie $1,5 \cdot 10^{-3} < Re < 55$ i porowatości złoża $0,35 < \varepsilon < 0,75$ liczbę Sherwooda definiuje zależność zaproponowana przez Wilsona i Geankoplisza:

$$Sh = 1,09 \varepsilon^{-1} (Re Sc)^{1/3} \quad (37)$$

Dla zakresu $10 < Re \varepsilon^{-1} < 100$ Gaffney i Drew zaproponowali równanie:

$$Sh = 1,724 \varepsilon (Re Sc \varepsilon^{-1})^{0,42} \quad (38)$$

Dla porcjowego układu adsorpcyjnego równanie korelacyjne ma postać [5, 6]:

$$Sh = 1,3 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (39)$$

Przenoszenie masy w cząstkach adsorbentu

Trzeci etap adsorpcji rozpoczyna się wówczas, gdy droga swobodnego poruszania się cząstek adsorbentu staje się mniejsza od promienia kapilary ziarna węgla aktywnego. Przy analizie mechanizmów przenoszenia masy adsorbentu, ziarna węgla aktywnego modeluje się prostoliniowymi cylindrycznymi kapilarami o stałym przekroju i promieniu r_k . Dla kapilar dużych o promieniu rzędu 10^{-4} m można przyjąć ciągłość strumienia i wówczas ruch adsorbentu w tych kapilarach jest wynikiem procesu dyfuzji opisanej równaniem (9). W przypadku kapilar o średnicach mniejszych, liczba zderzeń cząstek adsorbentu z wewnętrzną powierzchnią ziarn przewyższa ilość zderzeń między cząsteczkami. Wówczas zanika podstawowy warunek ciągłości strumienia roztworu wypełniającego kapilary i ruch adsorbentu nie może być opisany równaniem dyfuzji normalnej Ficka.

Przepływ taki zwany jest dyfuzją knudsenowską lub efuzją.

Strumień adsorbentu wyraża się równaniem w postaci analogicznej do równania (10) z tym, że w miejscu współczynnika dyfuzji normalnej D występuje współczynnik dyfuzji efektywnej D_e :

$$\vec{n}_e = -D_e \pi \frac{d^2}{4} \varepsilon_z \frac{\partial c}{\partial L} \quad (40)$$

Zastosowanie efektywnego współczynnika dyfuzji pozwala na traktowanie pojedynczego porowatego ziarna węgla aktywnego jako hipotetycznego układu jednorodnego, w którym strumień dyfuzyjny w całym przekroju jest jednakowy.

Kolejny etap procesu adsorpcji to dyfuzja powierzchniowa nazywana volmerowską. Strumień adsorbentu w dyfuzji volmerowskiej opisuje zależność:

$$\vec{n}_p = -D_p \frac{2V_k d_a}{L r_k} \frac{\partial x}{\partial L} \quad (41)$$

Zatem sumaryczne przenoszenie masy adsorbentu w ziarnach węgla aktywnego można zapisać jako [3, 4]:

$$\vec{n}_{pr} = \vec{n}_e + \vec{n}_p = -D_e \left[\frac{\pi d^2}{4} \varepsilon_z + \frac{D_p}{D_e} \frac{2V_k d_a}{L r_k} \frac{\partial x}{\partial c} \right] \frac{\partial c}{\partial L} \quad (42)$$

Przybliżone równania kinetyki adsorpcji

Do analizy danych eksperymentalnych tam, gdzie nie jest wymagany dokładny opis procesów przenoszenia masy adsorbentu, można zastosować przybliżone równania kinetyki adsorpcji izotermicznej. Określają one szybkość wysycenia pojemności sorpcyjnej w funkcji modułu napędowego adsorpcji. Jeżeli szybkość odniesiona jest do modułu w fazie roztworu, to równanie ma postać:

$$\frac{dx}{dt} = k_e (c - c^*) \quad (43)$$

Rozwiązując powyższe równanie dla układu przepływowego uzyskuje się czas, w jakim punkt o stężeniu początkowym c_0 , przesuwa się w dół kolumny z prędkością u osiągnie stężenie c . W tym czasie punkt ten przemieści się o długość równą strefie przenikania masy h :

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{h}{u} \quad (44)$$

Wprowadzając podstawienie w równanie (43), rozdzielając zmienne i całkując w granicach $t_1 - t_2$ oraz $c - c_0$ otrzymuje się:

$$\int_{t_1}^{t_2} dt = -\frac{V_p \Delta t}{h} \int_c^{c_0} \frac{dc}{k_e (c - c^*)} \quad (45)$$

oraz

$$h = -V_p \int_c^{c_0} \frac{dc}{k_e (c - c^*)} \quad (46)$$

Dla przypadku, gdy szybkość adsorpcji limitowana jest dyfuzją wewnętrzną, przybliżone równanie kinetyki niestacjonarnej dyfuzji może mieć następującą postać [7]:

$$\frac{dx}{dt} = k_i (x^* - x) \quad (47)$$

Rozwiązanie tego równania przy całkowaniu w granicach $x - x_0$ i $t_1 - t_2$ prowadzi do postaci:

$$t_2 - t_1 = \frac{h}{u} = \int_x^{x_0} \frac{dx}{k_i (x^* - x)} \quad (48)$$

Dla układów adsorpcyjnych, w których proces limitowany jest przez oba mechanizmy dyfuzyjne, często stosuje się równanie kinetyki w postaci:

$$\frac{dx}{dt} = k_g (c - c^*) \quad (49)$$

Współczynnik przenoszenia masy k_g w tym równaniu, zastosowanym dla opisu procesu w układzie porcjowym, jest funkcją zarówno współczynnika zewnętrznego przenoszenia k_e , jak i współczynnika wewnętrznego przenoszenia k_i . Dla układu przepływowego ogólny współczynnik przenoszenia jest dodatkowo funkcją prędkości przepływu V_p oraz współczynnika dyfuzji wzdłużnej [8].

Statyka procesu adsorpcji

Proces adsorpcji trwa w określonym układzie aż do momentu, gdy stężenie substancji rozpuszczonej pozostającej w roztworze znajduje się w równowadze dynamicznej ze stężeniem tej substancji na wewnętrznej powierzchni sorbentu. W tym stanie równowagi istnieje określony rozdział adsorbentu między fazą roztworu i adsorbentem. Uznana i powszechnie stosowana forma do opisu tego rozdziału jest przedstawienie ilości substancji adsorbowanej na jednostkę wagi adsorbentu w funkcji stężenia tej substancji pozostającej w roztworze w stanie równowagi i w stałej temperaturze. Wyrażenie tego typu określone jest jako izoterma adsorpcji:

$$x = f(c)_T \quad (50)$$

Z wielu ogłoszonych teorii adsorpcji na szczególną uwagę, ze względu na możliwość ich praktycznego zastosowania w układach technologicznych uzdatniania i odnowy wody, zasługuje teoria Langmuira, BET, Dubinina-Raduszkiewicza oraz Freundlicha [9-12].

Teoria Langmuira opiera się na podstawowym założeniu, że liczba zaadsorbowanych cząstek

nie może być większa od liczby miejsc aktywnych. Powstała warstwa adsorpcyjna izoluje działanie sił adsorpcyjnych, co uniemożliwia powstawanie następnych warstw. Teoria Langmuira została potwierdzona w wielu przypadkach, zwłaszcza w układach adsorpcyjnych o nieznacznym początkowym stężeniu adsorbentu — układach z jakimi mamy do czynienia w technologii uzdatniania i odnowy wody. Matematyczny zapis teorii stanowi równanie:

$$x = \frac{x_m bc}{1 + bc} \quad (51)$$

Teoria BET zakłada, że na powierzchni adsorbentu formuje się pewna ilość warstw cząstek adsorbentu. Podczas adsorpcji cząstka trafiająca na zajęte miejsce powierzchni adsorbentu nie opuszcza go, lecz tworzy kompleks adsorpcyjny. Ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej zmniejsza się ilość nie zajętych miejsc aktywnych oraz ilość miejsc aktywnych zajętych przez jedną cząstkę adsorbentu. Tworzą się podwójne, potrójne, itd. kompleksy adsorpcyjne. Założeniem teorii BET jest możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej. Matematycznym zapisem modelu BET jest równanie:

$$x = \frac{x_m a c c_0^{-1}}{(1 - c c_0^{-1}) [1 + (a - 1) c c_0^{-1}]} \quad (52)$$

Teorie Langmuira i BET wywodzą się z tego samego wzorca fizycznego, tj. z pojęcia geometrycznej powierzchni rozdziału faz, na której zachodzi adsorpcja z wytworzeniem jednej lub kilku kolejnych warstw adsorpcyjnych.

Według teorii Dubinina-Raduszewicza adsorpcja w mikroporach charakteryzuje się objętościowym zapełnieniem przestrzeni adsorpcyjnej. Dlatego też podstawowym parametrem geometrycznym charakteryzującym adsorbent porowaty, w teorii objętościowego zapełnienia mikroporów, jest objętość mikroporów a nie ich powierzchnia. Prowadzi to do sprecyzowania wielkości granicznej adsorpcji x_0 jako ilości zapełniającej całą objętość mikroporów. Matematyczny opis tej teorii w odniesieniu do adsorpcji z roztworów wodnych przedstawia się następująco:

$$x = \frac{V_k}{V_m} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\alpha E_0} \right)^2 \ln^2 \frac{c_0}{c} \right] \quad (53)$$

Równanie Freundlicha, w przeciwieństwie do poprzednio omawianych, nie wywodzi się z żadnych koncepcji teoretycznych. Jednak z uwagi na swoją prostą budowę, łatwość w obróbkę matematycznej oraz stosunkowo dużą dokładność w opisie wyników eksperymentalnych, znalazło ono szerokie zastosowanie, szczególnie w odniesieniu do adsorpcji z naturalnych roztworów wodnych. Równanie to ma postać:

$$x = K_F c^{nF} \quad (54)$$

Dynamika procesu adsorpcji

Dynamika adsorpcji rozpatruje czasowo-przestrzenny rozkład adsorbentu w złożu adsorpcyjnym. Prawa dynamiki określają stopień wyeksploatowania pojemności adsorpcyjnej w dowolnym przekroju złoża i w dowolnym momencie trwania procesu oraz stężenia adsorbentu w roztworze w przestrzeni międzyziarnowej w zależności od warunków hydrodynamicznych prowadzenia procesu. Dla uproszczenia rozwiązania zagadnienia przyjmuje się pewne założenia, które w układach adsorpcyjnych uzdatniania i odnowy wody w dużym stopniu zgodne są z rzeczywistością. Przyjmuje się, że sorbowany jest tylko jeden składnik strumienia. Przy małym stężeniu adsorbentu jego ubytek w czasie adsorpcji nie wpływa na zmianę lepkości i gęstości strumienia. Proces przebiega w układzie izotermicznym, a ruch strumienia odbywa się w jednym kierunku ze stałą prędkością. Ogólny model matematyczny dynamiki adsorpcji obejmuje w swoim zapisie równania bilansu masowego adsorbentu, izotermie adsorpcji i kinetyki adsorpcji.

Równanie bilansu masowego wg Raczińskiego uwzględnia proces dyfuzji wzdłużnej D_h i przedstawia się następująco [13]:

$$\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} + V_p \frac{\partial c}{\partial H} = D_h \frac{\partial^2 c}{\partial H^2} \quad (55)$$

Efekt dyfuzji wzdłużnej wynika z mieszania się strumienia wywołanego niejednorodnością upakowania złoża, a co za tym idzie, niejednorodną dostępnością cząstek adsorbentu do przestrzeni międzyziarnowej i porów cząstek adsorbentu. Innymi czynnikami wpływającymi na dyfuzję wzdłużną są: nierównomierny rozkład strumienia w przekroju złoża, efekt przyścienny, mieszanie konwekcyjne, zmienność prędkości przepływu oraz dyfuzja zewnętrzna. O ile w bilansie wg Raczińskiego geometria złoża adsorpcyjnego uwzględniona jest we współczynniku dyfuzji wzdłużnej; to w niżej prezentowanym parametry charakteryzujące złożo występują bezpośrednio [14]:

$$-V_p \left(\frac{\partial c}{\partial H} \right)_t - \varepsilon_w (1 - \varepsilon) \frac{dx}{dt} = \varepsilon \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_H \quad (56)$$

Do rozwiązania układu równań opisujących dynamikę adsorpcji niezbędne jest przyjęcie następujących warunków początkowych i granicznych:

— proces rozpoczyna się przy czystym sorbencie:

$$c(t=0)=0; \quad x(t=0)=0 \quad (57)$$

— w początkowym momencie procesu zadany jest rozkład adsorbentu w fazie roztworu i w adsorbencie, zgodnie z izotermą adsorpcji:

$$c(0 \leq H \leq H_0) = g(H); \quad x = f(c) = f[g(H)] \quad (58)$$

— stężenie adsorbentu w dopływie na kolumnę jest wielkością stałą, a stężenie w fazie adsorbentu równe jest stężeniu równowagowemu:

$$c(H=0) = c_0; \quad x(H=0) = x^* \quad (59)$$

W przypadku znikomego efektu dyfuzji wzdłużnej przy wykorzystaniu równania izotermy, równanie (55) przyjmuje postać:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{V_p}{1+f'(c)} \frac{\partial c}{\partial H} = 0 \quad (60)$$

Występujące w równaniu wyrażenie $V_p/[1+f'(c)]$ nosi nazwę równania Wicke'a i określa szybkość u migracji punktów stężeniowych w dół kolumny. W dowolnym momencie t pracy złoża sorpcyjnego wielkość niewykorzystanej warstwy węgla aktywnego określa zależność:

$$z = H - u \cdot t \quad (61)$$

Dla czasu $t=0$, $z=H$. Z przyjętych warunków początkowych wynika, że dla określenia stężenia w odpływie z kolumny niezbędna jest znajomość rozkładu adsorbentu w początkowej fazie procesu. Można napisać, że:

$$c = g(H) = g(z) \quad (62)$$

oraz

$$c = g(H - ut) \quad (63)$$

Równanie ruchu punktów stężeniowych czoła sorpcji będzie miało następującą postać:

$$H = \frac{1}{g} (c) + ut \quad (64)$$

Analiza równania Wicke'a pozwala na określenie wpływu rodzaju izotermy adsorpcji opisującej dany układ adsorpcyjny na kształt frontu sorpcji, przy braku efektu dyfuzji wzdłużnej. W warunkach równowagi adsorpcyjnej dla izotermy wypukłej $(dx/dc)_1 > (dx/dc)_2$ punkty stężeniowe o większym stężeniu przemieszczają się szybciej od punktów o stężeniu mniejszym ($u_1 < u_2$). Oznacza to, że odległość między tymi punktami będzie się zmniejszała i będzie następowało zważanie frontu sorpcji. W przypadku izotermy wklęsłej $(dx/dc)_1 < (dx/dc)_2$ punkty o mniejszym stężeniu przesuwały się szybciej od punktów o stężeniu większym ($u_1 > u_2$). Znaczący to, że będzie następować wzrastające rozmycie frontu adsorpcji proporcjonalne do czasu trwania procesu. W przypadku izotermy liniowej występuje równoległe przemieszczanie frontu adsorpcji. Istnienie efektu dyfuzji wzdłużnej objawia się rozmyciem frontu adsorpcji. W przypadku izotermy wypukłej działają zatem dwa czynniki w kierunkach przeciwnych. W ekstremalnych warunkach można założyć, że czynnik rozmycia frontu kompensuje czynnik zawężenia i front sorpcji przemieszczać się będzie równoległe ze stałą prędkością. W przypadku izotermy wklęsłej efekt dyfuzji wzdłużnej potęguje rozmycie frontu sorpcji. W przypadku izotermy liniowej rozmycie będzie narastać proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z czasu trwania procesu, przy czym punkt o stężeniu $c/c_0 = 0,5$ przesuwać się będzie ze stałą prędkością.

Dla stadium równoległego przenoszenia frontu sorpcji, kiedy w izotermicznym układzie adsorpcyjnym istnieją stosunki równowagowe i dynamika adsorpcji wyrażana jest układem dwu równań — bilansu masy (55) i izotermy — istnieje rozwiązanie tego układu. W rozwiązaniu wprowadza się zmienną wysokości niewykorzystanej warstwy adsorpcyjnej (z) opisaną równaniem (61), a przyjęte warunki graniczne mają postać:

$$z = -\infty; \quad c = c_0; \quad x = x_0; \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (65)$$

$$z = \infty; \quad c = 0; \quad x = 0 \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (66)$$

Przy rozwiązaniu rozpatruje się asymptotyczne stadium procesu przy $t \rightarrow \infty$. Rozwiązanie układu równań bilansu masowego, uwzględniającego efekt dyfuzji wzdłużnej i równania izotermy adsorpcji z uwzględnieniem zależności (61), (65) i (66), prowadzi do równania profilu frontu stacjonarnego:

$$z = \frac{D_h}{V_p} \cdot \frac{x_0 + c_0}{x_0} \int_c^{c_0} \frac{dc}{c - (c_0/x_0) f(c)} \quad (67)$$

oraz do wyrażenia na szybkość jego migracji w dół kolumny:

$$u = \frac{V_p \cdot c_0}{c_0 + x_0} \quad (68)$$

Przybliżone równania dynamiki adsorpcji

Znane są przybliżone równania w postaci całkowej, które opisują dynamikę adsorpcji w obu stadiach procesu — przy formowaniu się frontu stacjonarnego i przy jego równoległym przemieszczaniu się w dół kolumny. Równanie Żuchowickiego, Zabiezińskiego i Tichonowa dla układu adsorpcyjnego opisanego równaniem Langmuira wyraża czas pracy kolumny przy założonych parametrach procesu:

$$t = \frac{x_m \cdot \varrho_w}{V_p \cdot c_0} \left\{ H - \frac{V_p}{k_e} \left[\frac{1}{w} \ln \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) + \ln \frac{c_0}{c} - 1 \right] \right\} \quad (69)$$

Parametr (w) oznacza stosunek stężenia początkowego do stężenia adsorbentu w strumieniu równowaznym połowie granicznej wielkości adsorpcji. Równanie powyższe wywodzi się z równania kinetyki niestacjonarnej dyfuzji zewnętrznej. Dla izotermy prostokątnej równanie to ma uproszczoną formę:

$$t = \frac{x_m \varrho_w}{V_p c_0} \left[H - \frac{V_p}{k_e} \left(\ln \frac{c_0}{c} - 1 \right) \right] \quad (70)$$

Podobną postać do przedstawionych powyżej równań ma równanie Boharta-Adamsa:

$$t = \frac{x_m \varrho_w}{V_p c_0} \left\{ H - \frac{V_p}{k_e} \left[\ln \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) + \ln \frac{c_0}{c} - 1 \right] \right\} \quad (71)$$

Zależność czasu ochronnego działania warstwy adsorpcyjnej — czasu osiągnięcia za warstwą dopuszczalnego stężenia — a wysokością warstwy opisana jest równaniem Szyłowa:

$$t = \beta H - t_0 = \beta(H - p) \quad (72)$$

Równanie to opisuje czas ochronnego działania warstwy dla nieskończenie dużej szybkości adsorpcji i wypukłej izotermy adsorpcji. W każdym rozpatrywanym momencie sorpcja przebiega w nieskończenie cienkiej warstwie, aż do momentu jej wysycenia i proces przenosi się do następnej elementarnej warstwy. Bilans masy dla warstwy o wysokości H przy stałym stężeniu dopływającego roztworu opisuje równanie:

$$(c_0 - c)V_p F_k t_c = x_m F_k H \varrho_w \quad (73)$$

stąd

$$t_c = \frac{x_m \varrho_w H}{V_p (c_0 - c)} = \beta H \quad (74)$$

Współczynnik β jest czasem ochronnego działania warstwy o wysokości 1 m. Odwrotność współczynnika jest szybkością przesuwania się frontu adsorpcji. Długość strefy przenikania masy h związana jest z wielkością p zależnością:

$$\phi = ph^{-1} \quad (75)$$

Czynnik symetryczności ϕ równa się stosunkowi ilości zaadsorbowanej od momentu przebiecia warstwy adsorpcyjnej do całkowitego jej wyczerpania, do ilości zaadsorbowanej w tym samym czasie przez warstwę świeżego adsorbentu. Czynnik symetryczności waha się na ogół w granicach 0,3–0,65. Uwzględniając równania (72) i (75) otrzymuje się:

$$t = \beta(H - h\phi) \quad (76)$$

oraz

$$t = \frac{x_m \varrho_m (H - h\phi)}{V_p (c_0 - c)} \quad (77)$$

Do określenia wysokości strefy przenikania masy (frontu adsorpcji) na podstawie rozkładu stężenia adsorbentu w odpływie z kolumny, stosuje się często równanie Michaelisa-Treybala w postaci [17, 18]:

$$h = \frac{H \Delta t}{t_c - (1 - \phi) \Delta t} \quad (78)$$

Podsumowanie

Przedstawione teoretyczne podstawy procesu adsorpcji zawierają zarówno aspekty poznawcze jak i aplikacyjne. Analiza elementarnych zjawisk przenoszenia masy oraz ustalenie na jej podstawie czynników limitujących przebieg adsorpcji umożliwiają dobór optymalnych, z uwagi na efekty i czas procesu, warunków

panujących w układach adsorpcyjnych uzdatniania i odnowy wody.

Zaprezentowane matematyczne modele kinetyki zewnętrznego i wewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu oraz równania statyki pozwalają na symulację krzywych kinetycznych adsorpcji w układach porcjowych. Modele dynamiki adsorpcji stanowią z kolei punkt wyjścia do symulacji krzywych pracy kolumn sorpcyjnych. Wykorzystanie tych modeli dla układów adsorpcyjnych uzdatniania i odnowy wody wymaga ustalenia uśrednionych wartości współczynników kinetycznych i dyfuzyjnych dla mieszaniny wielkoskładnikowej, w której stężenie adsorbentu mierzone jest poziomem ogólnego węgla organicznego. To z kolei wymaga ustalenia zastępczych uśrednionych rozmiarów cząstek adsorbentu. Można tego dokonać w oparciu o analizę podobieństwa przebiegu adsorpcji z roztworów modelowych i z testowanych wód i ścieków po różnych procesach technologicznych ich oczyszczania [19].

Analiza procesów przenoszenia masy adsorbentu, dokonana w oparciu o przedstawione teoretyczne podstawy procesu, powinna stanowić podstawę do projektowania układów adsorpcyjnych w uzdatnianiu i odnowie wody.

WYKAZ OZNACZEŃ

- a — stała równania izotermy adsorpcji BET
- b — stała równania izotermy Langmuira
- c — stężenie adsorbentu
- c_0 — początkowe stężenie adsorbentu
- c^* — równowagowe stężenie adsorbentu
- D — współczynnik dyfuzji normalnej
- D_e — współczynnik dyfuzji efektywnej
- D_p — współczynnik dyfuzji powierzchniowej
- D_h — współczynnik dyfuzji wzdłużnej
- d — średnica cząstki adsorbentu
- d_a — średnica cząstki adsorbentu
- E_0 — energia adsorpcji
- F — powierzchnia przez którą zachodzi dyfuzja
- F_k — pole przekroju poprzecznego kolumny
- F_0 — kryterialna liczba Fouriera
- H — wysokość kolumny
- h — wysokość frontu sorpcji
- K — stała Boltzmanna
- K_F — stała równania izotermy Freundlicha
- k_g — ogólny współczynnik przenoszenia masy adsorbentu
- k_e, k'_e — współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu
- k_i — współczynnik wewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu
- N — liczba Avogadro
- n — masa adsorbentu
- n' — masa adsorbentu po czasie dt w objętości dV
- n_d — masa adsorbentu przenoszona w procesie dyfuzji
- n_e — masa adsorbentu przenoszona w procesie efuzji
- n_k — masa adsorbentu przenoszona w procesie konwekcji

n_p — masa adsorbentu przenoszona w procesie dyfuzji powierzchniowej
 n_{pr} — masa adsorbentu przenoszona w strukturze porowatej ziarna sorbentu
 n_F — parametr równania izotermy Freundlicha
 O_s — ciśnienie osmotyczne
 P — siła osmotyczna
 p — wielkość charakteryzująca niewykorzystaną pojemność sorpcyjną
 Pe — kryterialna liczba Pecleta
 R — stała gazowa
 r — kierunek dyfuzji, promień kapilary międzyziarnej
 r_k — promień kapilary ziarna adsorbentu
 Re — kryterialna liczba Reynoldsa
 Sc — kryterialna liczba Schmidta
 Sh — kryterialna liczba Sherwooda
 T — temperatura
 t — czas
 u — szybkość migracji frontu sorpcji
 V_d — prędkość dyfuzji
 V_p — liniowa prędkość przepływu strumienia
 V — objętość roztworu
 V_k — objętość kapilar ziarna adsorbentu
 V_m — objętość molowa adsorbentu
 w — parametr równania Zabiezińskiego
 x — stężenie w fazie adsorbentu
 x_o — maksymalne stężenie w fazie adsorbentu
 x_m — stężenie adsorbentu w monowarstwie adsorbentu
 x^* — stężenie równowagowe w fazie adsorbentu
 z — zmienna określająca nie wykorzystaną warstwę sorbentu
 α — współczynnik podobieństwa energii adsorpcji
 β — parametr równania Szyłowa
 δ_D — grubość dyfuzyjnej warstwy granicznej
 δ_H — grubość hydrodynamicznej warstwy granicznej
 ρ — gęstość roztworu
 ρ_w — gęstość adsorbentu
 ν — współczynnik lepkości kinematycznej
 η — współczynnik lepkości dynamicznej
 ϵ — porowatość złoża
 ϵ_z — porowatość ziarna adsorbentu
 ϕ — czynnik symetryczności izoplany

LITERATURA

1. R. BRDIČKA: Podstawy chemii fizycznej. PWN, Warszawa 1970.
2. A. SCHELUDKE: Chemia koloidów. WNT, Warszawa 1969.
3. R. B. BIRD, W. E. STEWARD, E. N. LIGHT-FOOT: Transport phenomena. Wiley, New York 1960.
4. L. E. SISSON, D. R. PITTS: Elements of transport, phenomena. Mac Graw Hill, 1972.
5. J. CRANK: The mathematics of diffusion. Oxford Clarendon Press, 1956.
6. S. WRONSKI, B. POHORECKI, J. SIWIŃSKI: Przykłady obliczeń z termodynamiki i kinetyki procesów inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1979.
7. E. GLÜCKAUF: Theory of chromatography — Part 10 — Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography. Trans. Faraday Soc. 51 (11) p. 1540, 1955.
8. P. G. ROMANKOW, N. B. BASZKOWSKA, W. F. FROŁOW: Procesy wymiany masy w technologii chemicznej. WNT, Warszawa 1980.
9. I. LANGMUIR: The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, Journal Am. Chem. Society, 40 p. 1361, 1918.
10. S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER: Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal Am. Chem. Society, 60 p. 309, 1938.
11. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1973.
12. H. JANKOWSKA, A. ŚWIATKOWSKI, J. CHOMA: Węgiel aktywny, WNT, Warszawa 1985.
13. W. W. RACZIŃSKI: Wwiedzenie w obszarze teorii dynamiki sorpcji i chromatografii. Nauka, Moskwa, 1964.
14. V. BALES, B. R. GANHO, H. ANGELINO: Determination de coefficient de transfert de matiere en lit fluidise. Chemicke Zvesti, 29 (2), s. 199, 1975.
15. W. L. SZCZERBAKOW: Kinetika i dynamika fizycznej adsorpcji. Nauka, Moskwa 1973.
16. W. KIELCEW: Podstawy techniki adsorpcyjnej. WNT, Warszawa 1980.
17. R. E. TREYBAL: Mass-transfer operations. Mc Graw Hill Book, N. York, London 1955.
18. A. S. MICHAELS: Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. Ind. Eng. Chem., 44 (8) p. 1922, 1952.
19. W. ADAMSKI, A. L. KOWAL: Modified models of dynamics and kinetics of adsorption: possible application to the design and control of adsorption as a unit process in system for water treatment and reuse. Environment Protection Engineering, 13 (1) 1987.

W. Adamski

SCIENTIFIC APPROACH TO ANALYSIS, CONTROL AND DESIGN OF THE ADSORPTION PROCESS IN TECHNOLOGICAL SYSTEMS FOR WATER TREATMENT

The paper gives a theoretical background to the kinetics of adsorbate mass transfer by convection and

diffusion outside and inside the adsorbent particles, as well as to the statics and dynamics of adsorption from aqueous solutions. The kinetics and the dynamics of adsorption are described by simplified mathematical models. The author points out the practical aspects of the problem. The mathematical description of some basic phenomena involved in adsorbate mass transfer may be of utility in the design and control of the adsorption process for water treatment and water reuse systems.