

Krzysztof Lipiński  
Krzysztof Wilmański

## ZASTOSOWANIE ZMODYFIKOWANEGO MODELU ADSORPCJI DO PROJEKTOWANIA KOLUMN Z WĘGLEM AKTYWNYM

Podjęmowanych jest wiele prób matematycznego opisu procesu adsorpcji organicznych zanieczyszczeń wód powierzchniowych na węglu aktywnym. Jednakże złożoność mechanizmu tego procesu utrudnia opracowanie właściwego modelu matematycznego, uwzględniającego wszystkie zjawiska występujące w filtrach z węglem aktywnym.

W pracy podjęto próbę opracowania prostej procedury obliczania krzywej przebiegu kolumny z węglem aktywnym opartej na modelu adsorpcji jednoskładnikowej, z zastosowaniem modyfikacji uwzględniającej specyfikę oczyszczania wód powierzchniowych.

### Założenia modelu

Do opisu procesu adsorpcji zanieczyszczeń organicznych (wyrażonych liniowym współczynnikiem absorpcji w 254 nm oraz utlenialnością) z wód powierzchniowych wykorzystano model adsorpcji jednoskładnikowej [1, 2]. Model ten opiera się na założeniu dyfuzji adsorbentu w porach i nieodwracalnej adsorpcji na powierzchni adsorbentu. Ponadto w modelu zakłada się, że szybkość adsorpcji z cieczy wypełniającej pory jest dużo większa niż szybkość dyfuzji w porach; ziarna adsorbentu są kuliste; ilość adsorbentu w wodzie wypełniającej pory jest dużo mniejsza niż w stanie zaadsorbowanym oraz, że dyspersja wzdłużna adsorbentu może być pominięta. Powyższe uproszczenia są stosowane w literaturze technicznej dla tego typu obliczeń [3]. Zgodnie z tymi założeniami cząsteczki adsorbentu dyfundują przez warstwę przyścienną, przy czym stężenie obniża się liniowo od wartości  $C(t)$  w głębi roztworu do wartości  $C_1(t)$  przy ścianie adsorbentu. Następnie cząsteczki adsorbentu dyfundują w porach adsorbentu do strefy, w której następuje adsorbowanie się związków organicznych z roztworu wypełniającego pory. Stężenie adsorbentu w tej strefie spada do zera. Warstewka ta stanowi swoisty front sorpcji (strefę obsadzenia) wewnątrz ziarna adsorbentu, przesuwający się w głąb ziarna. Na podstawie powyższego mechanizmu i przyjętych założeń szybkość adsorpcji w ziarnie adsorbentu można wyrazić następująco:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{3 C_o k_f}{Bi \rho_p q_h R} \cdot \frac{1 - \frac{m q_h}{V C_o}}{(1-Q)^{-1/3} - 1 + 1/Bi} \quad (1)$$

gdzie:

$Q$  — względny stopień adsorpcji  $q/q_h$ ,  
 $t$  — czas,  
 $C_o$  — początkowe stężenie adsorbentu,  
 $k_f$  — współczynnik wnikania masy w warstwie przyściennej,  
 $Bi$  — liczba Biota,  
 $\rho_p$  — gęstość pozorną adsorbentu,  
 $q_h$  — hipotetyczny, maksymalny stopień adsorpcji w adsorbencie,  
 $R$  — promień ziarna adsorbentu,  
 $m$  — masa adsorbentu,  
 $V$  — objętość wody,  
 $q$  — stopień adsorpcji.

Liczbę kryterialną Biota definiuje poniższa zależność:

$$Bi = \frac{k_f \cdot R}{D_{\text{pof}}} \quad (2)$$

gdzie:

$D_{\text{pof}}$  — efektywny współczynnik dyfuzji w porach.

Równanie bilansu masy w kolumnie jest następujące:

$$\frac{\partial c}{\partial h} + \frac{\partial Q}{\partial \tau} = 0 \quad (3)$$

gdzie:

$c$  — stężenie względne adsorbentu ( $C/C_o$ ),  
 $C$  — aktualne stężenie adsorbentu,  
 $h$  — bezwymiarowy moduł wysokości złoża,  
 $\tau$  — bezwymiarowy moduł czasu.

Bezwymiarowy moduł wysokości złoża opisany jest równaniem:

$$h = \frac{m \cdot D_{\text{pof}} \cdot H}{V \cdot \rho_p \cdot R^2 \cdot H_o} \quad (4)$$

gdzie:

$H$  — wysokość złoża w kolumnie,  
 $H_o$  — całkowita wysokość złoża w kolumnie,  
 $V$  — natężenie przepływu wody.

Bezwymiarowy moduł czasu jest zdefiniowany zależnością:

$$\tau = \frac{C_o \cdot D_{\text{pof}} \cdot t}{\rho_p \cdot q_h \cdot R^2} \quad (5)$$

Do rozwiązania układu równań (1) i (3) przyjęto następujące warunki graniczne:

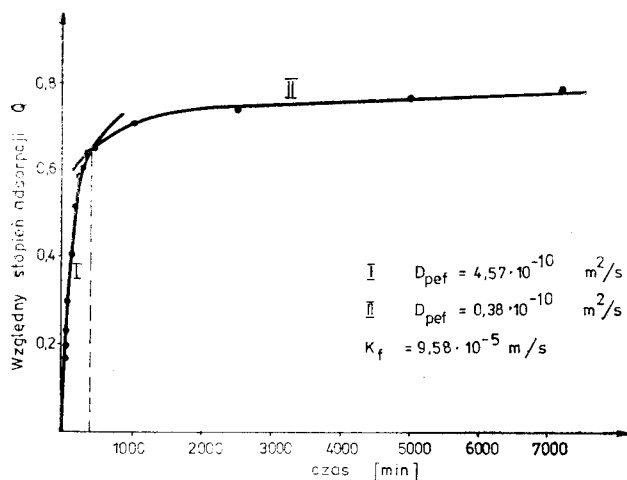
$Q(h=0, \tau < \tau_1) < 1$   
 $Q(h=0, \tau \geq \tau_1) = 1$   
 $Q(h \leq h_1, \tau < \tau_1) = 1$   
 $Q(h, \tau) = 0$

gdzie:

$\tau_1$  — czas, po którym na wlocie do kolumny adsorbent zostaje całkowicie nasycony adsorbentem,

$h_1$  — głębokość złoża, do której będzie się gało całkowite nasylenie adsorbentem po czasie  $\tau$ .

Układ równań (1) i (3) przy przyjętych warunkach granicznych (6) ma rozwiązanie analityczne, które stanowi układ równań w postaci uwikłanej [2]. Wartość efektywnego współczynnika dyfuzji wyznacza się zwykle na podstawie testu statycznego. Wyniki badań laboratoryjnych mogą posłużyć do estymacji tego parametru z równania kinetycznego (1). Na rysunku 1 przedstawiono krzywą kinetyczną adsorpcji zanieczyszczeń organicznych (wyrażonych liniowym współczynnikiem absorpcji w 254 nm) na węglu aktywnym typu A. Dokładny opis metodyki badań doświadczalnych został przedstawiony w pracy [4]. Estymację efektywnego współczynnika dyfuzji dokonywano numerycznie metodą Marquardta [5], przy czym równanie (1) było rozwiązywane metodą Runge-Kutty ze zmiennym krokiem całkowania.



Rys. 1 Krzywa kinetyczna adsorpcji wyznaczona przy użyciu oznaczenia liniowego współczynnika absorpcji w 254 nm

Na rysunku 1 widoczne jest, że krzywa obliczona z równania (1) dla stałej wartości współczynnika dyfuzji dobrze opisuje jedynie część danych eksperymentalnych. Dlatego wyniki doświadczeń podzielono na dwie grupy i dla każdej z tych grup estymowano osobno wartości współczynnika dyfuzji (krzywa I i II). W miarę upływu czasu uzyskana wartość współczynnika dyfuzji dużych cząstek związków humusowych uzależniona jest od wielkości porów i obniża się w miarę jak docierają one do porów o coraz mniejszych rozmiarach. Podobny mechanizm dyfuzji, określony jako adsorpcja z dwoistą szybkością, opisany jest w pracy [6].

Uwzględnienie w modelowaniu zjawiska obniżania się szybkości dyfuzji adsorbentu w porach węgla aktywnego stwarza możliwość interpretacji matematycznej rzeczywistych efektów

pracy kolumny oczyszczającej wody powierzchniowe. W takich przypadkach występuje charakterystyczny okres ustabilizowanej efektywności pracy kolumny. Powyższe rozważania skłoniły do wprowadzenia modyfikacji do modelu (1), która polega na użyciu zmiennej wartości współczynnika dyfuzji efektywnej w porach w obliczeniach krzywej przebiecia kolumny. Do opisu tej zmienności proponuje się stosowanie poniższego równania:

$$D'_{\text{puf}} = D_{\text{puf}} \left( 1 + L \frac{0,5-c}{\sqrt{c}} \right) \quad (7)$$

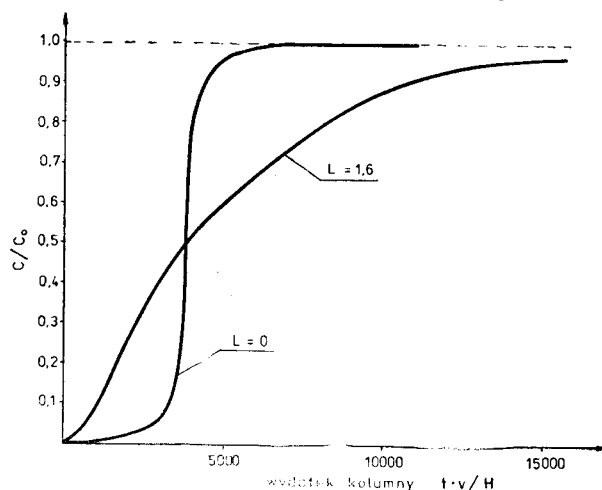
gdzie:

$D'_{\text{puf}}$  — aktualna wartość efektywnego współczynnika dyfuzji,

$D_{\text{puf}}$  — początkowa wartość efektywnego współczynnika dyfuzji wyznaczona z początkowego fragmentu krzywej kinetycznej,

$L$  — współczynnik.

Proponowana zależność umożliwiła dostosowanie obliczonej krzywej przebiecia kolumny do wyników uzyskiwanych przy oczyszczaniu wód powierzchniowych na węglu aktywnym. Wartość współczynnika  $L$  jest uzależniona od szybkości obniżania się efektywnego współczynnika dyfuzji w ziarnie węgla aktywnego w czasie pracy kolumny. Zmiana kształtu obliczonej krzywej przebiecia w wyniku zastosowanej modyfikacji została przedstawiona na rysunku 2.



Rys. 2 Krzywe przebiecia kolumny obliczone z modelu z uwzględnieniem modyfikacji ( $L=1,6$ ) oraz bez uwzględnienia modyfikacji ( $L=0$ )

Krzywa obliczona z uwzględnieniem proponowanej modyfikacji jest zbliżona do krzywych uzyskiwanych doświadczalnie. Przeprowadzone obliczenia dla różnych układów oczyszczanej wody i węgla aktywnego wskazują, że optymalna wartość współczynnika  $L$  mieści się w przedziale 1,5—2,0 [4]. Trzecim parametrem koniecznym do obliczenia krzywej przebiecia kolumny jest współczynnik wnikania masy w warstwie przysięennej. Wartość tego współczynnika ma co prawda niewielki wpływ na kształt krzywej przebiecia, szczególnie w okresie stabilizacji pracy kolumny, jednakże przynajmniej jego przybliżona wartość jest ko-

nieczna do realizacji obliczeń. Proponuje się wykorzystać do obliczeń równanie Wakao i Funazkri [7]:

$$\frac{2 k_f R}{D_L} = 2 + 1,1 Re_k^{0,6} Sc^{1/3} \quad (8)$$

gdzie:

$D_L$  — dyfuzyjność adsorbentu w wodzie,

$Re_k$  — liczba Reynoldsa w kolumnie,

$Sc$  — liczba Schmidta.

Liczbę Reynoldsa w kolumnie można obliczać ze wzoru:

$$Re_k = \frac{v d_e}{\nu \varepsilon} \quad (9)$$

gdzie:

$v$  — liniowa prędkość przepływu wody,

$d_e$  — efektywna średnica ziaren węgla aktywnego,

$\nu$  — lepkość kinematyczna wody,

$\varepsilon$  — porowatość złoża.

Liczbę Schmidta definiuje następująca zależność:

$$Sc = \frac{\nu}{D_e} \quad (10)$$

Dyfuzyjność substancji organicznych o ciężarach cząsteczkowych wyższych niż 1000 można obliczyć z zależności [8]:

$$D_e = 2,74 \cdot 10^{-5} M^{-1/3} \quad (11)$$

gdzie:

$M$  — średni ciężar cząsteczkowy adsorbowanych substancji.

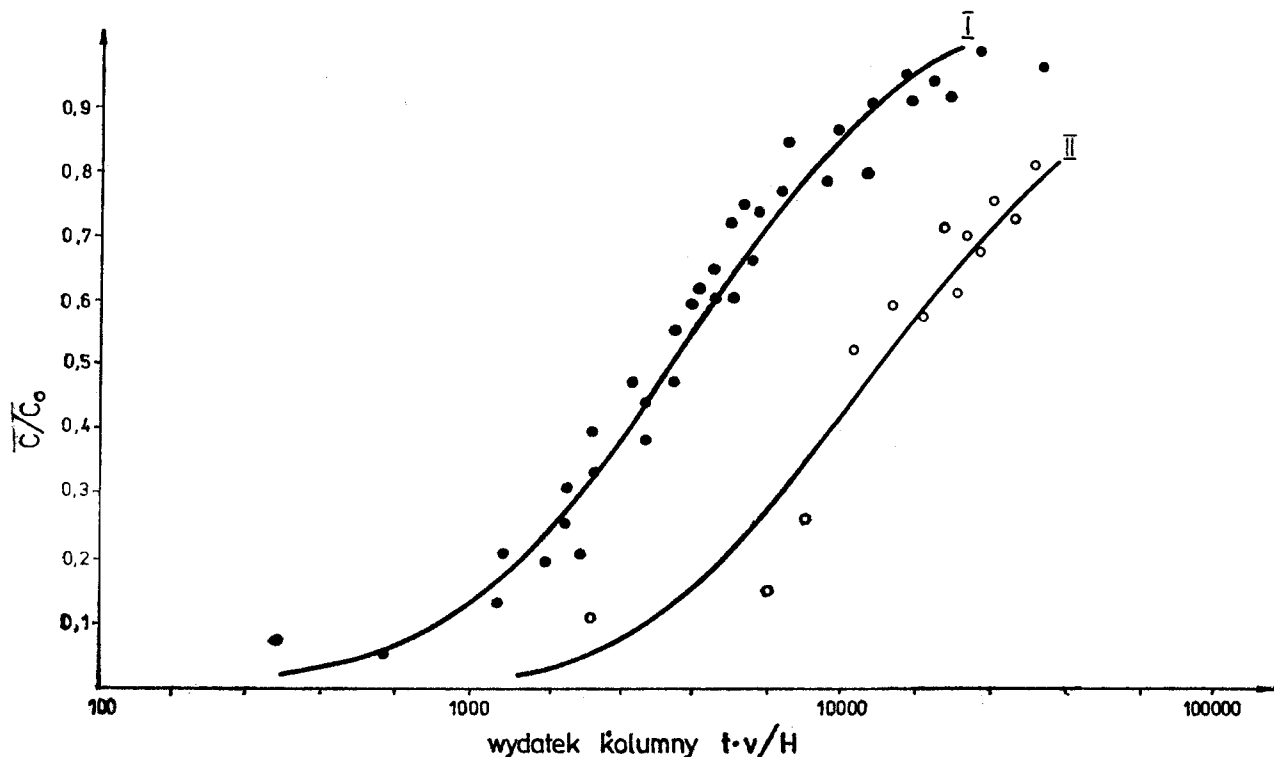
## Weryfikacja modelu

Krzywe przebiecia obliczone zgodnie z wyżej przedstawioną procedurą, opisujące przebieg oczyszczania wody w kolumnach z węglem aktywnym przedstawiono na rysunku 3.

Krzywa I opisuje dane uzyskane w badaniach własnych dotyczących oczyszczania szczytniejszej wody wodociągowej na węglu aktywnym typu A. Stężenie adsorbentu określono tu jako liniowy współczynnik adsorpcji w 254 nm. Krzywa II opisuje dane doświadczalne przedstawione w pracy [9], a dotyczące oczyszczania wstępnie uzdatnionej wody z rzeki Seine na węglu F-400. Do analizy stężenia adsorbentu użyto oznaczenia ogólnego węgla organicznego. Parametry pracy kolumny oraz parametry kinetyczne użyte do obliczeń zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1  
PARAMETRY TECHNICZNE I KINETYCZNE ADSORPCJI  
W KOLUMNACH

Parametr	Jednostka	Badania własne	Dane wg [9]
Rodzaj węgla	—	A	F-400
Uziarnienie węgla	mm	0,75—1,02	0,94
Wysokość złoża	m	1,8	2,0
Prędkość przepływu wody	m/h	14,4	8,3
Stężenie początkowe OWO	g C/m <sup>3</sup>	3,1	2,05
Efektyny współczynnik dyfuzji w porach	m <sup>2</sup> /s	$7,68 \cdot 10^{-10}$	$5,39 \cdot 10^{-10}$
Współczynnik wnikania masy w warstwie przysiennej	m/s	$4,59 \cdot 10^{-6}$	$15,84 \cdot 10^{-6}$
Współczynnik L	—	1,59	1,39



Rys. 3 Zmierzone i obliczone krzywe przebiecia kolumn z węglem aktywnym (I — badania własne, II — dane wg [9])

W obu przypadkach rozkład biologiczny zanieczyszczeń organicznych był pomijalnie mały. Przedstawione na rysunku 3 wyniki wskazują na dobrą zgodność krzywych obliczonych z danymi doświadczalnymi. Świadczą one o przydatności zmodyfikowanego modelu adsorpcji w porach adsorbentu do projektowania systemów oczyszczania wód powierzchniowych na węglu aktywnym. Proponowana procedura obliczeniowa obejmuje wyznaczenie trzech parametrów kinetycznych ( $D_{\text{pef}}$ ,  $k_f$ ,  $L$ ). Obecnie prowadzona weryfikacja zmodyfikowanego modelu powinna dać w efekcie bliższe informacje co do szczegółowych wartości współczynnika  $L$ , które należy ująć w projektowaniu lub interpretacji wyników badań.

### Wnioski

1. Szybkość dyfuzji wielkocząsteczkowych zanieczyszczeń organicznych wód powierzchniowych w porach węgla aktywnego ulega istotnemu obniżeniu w czasie trwania procesu adsorpcji. Rzutuje to na efekty pracy kolumny przy oczyszczaniu wód powierzchniowych.
2. Wprowadzenie modyfikacji do modelu adsorpcji jednoskładnikowej, opartej na zmiennej wartości współczynnika efektywnej dyfuzji w porach, umożliwia obliczenie krzywej przebiega opisującej pracę kolumny z węglem aktywnym oczyszczającej wodę powierzchniową.

### LITERATURA

1. H. SPAHN, E. U. SCHLÜNDER: The Scale — Up of Activated Carbon Columns for Water Purification, Based on Results from Beach Tests — I. Chem. Eng. Sci., 1975, s. 529—537.
2. V. BRAUCH, E. U. SCHLÜNDER. The Scale — Up of Activated Carbon Columns for Water Purification, Based on Results from Batch Test — II. Chem. Eng. Sci., 1975, s. 538—548.
3. J. C. CROTTENDEN, W. J. WEBER Jr: Predictive Model for Design of Fixed — Bed Adsorbers: Parameter Estimation and Model Development. J. Env. Div., 1978, EE 2, s. 185—197.
4. K. WILMAŃSKI: Kinetyka adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na węglu aktywnym w procesie uzdatniania wody. Rozprawa doktorska. Politechnika Warszawska, 1986.
5. D. W. MARQUARDT: An Algorithm of Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. J. Soc. Ind. Appl. Math., 1963, 2, s. 431-441.
6. R. G. PEEL, A. BENEDEK: Dual Rate Kinetic Model of Fixed Bed Adsorber. J. Env. Div., 1980, EE 4, s. 797-813.
7. R. LEYWA-RAMOS, C. J. GEANKOPLIS: Model Simulation and Analysis of Surface Diffusion of Liquids Porous Solids. Chem. Eng. Sci., 1985, 5, s. 799—807.
8. A. POLSON: Some Aspects of Diffusion in Solution and a Definition of a Colloidal Particle. J. Phys. Coll. Chem., 1950, s. 649—652.
9. J. MALLEVIALLE, A. BENEDEK: The Interaction of Slow Adsorption Kinetics and Bioactivity in Full Scale Activated Carbon Filters: The Development of a New Predictive Model. Chevron Award Committee Submission, 1980.

### K. Lipiński, K. Wilmański

#### A MODIFIED MODEL OF ADSORPTION FOR THE DESIGN OF ACTIVATED CARBON COLUMNS

*A simple procedure for calculating the isoplane for a carbon bed is proposed. The method makes use of*

*a modified model of single component adsorption, which includes the specificity of surface water treatment. The modification of the model consists primarily in the variability of the effective diffusion coefficient value in the pores of the activated carbon. After verification, the model may be used for calculating the isoplane for a carbon column which is to be used for surface water treatment.*