

Krystyna M. Wojciechowska

MATEMATYCZNE MODELE PROCESU ADSORPCJI DO PROJEKTOWANIA FILTRÓW

W złożu granulowanego węgla aktywnego, stanowiącego jedną z warstw grawitacyjnego filtru pospiesznego, zachodzą równocześnie dwa procesy: klasyczna filtracja oraz adsorpcja z roztworu wodnego. Właściwe zaprojektowanie filtru wymaga zatem znajomości modeli matematycznych tych procesów i ich ewentualnego powiązania między sobą. Dodatkowo obydwa modele powinny pozwalać na określenie istotnych parametrów technologicznych procesu, takich jak stężenie adsorbentu w funkcji głębokości złoża i czasu trwania procesu oraz stężenie adsorbentu w fazie roztworu w funkcji tych samych zmiennych, w zależności od granulacji złoża, prędkości filtracji i warunków brzegowych. Znany model procesu filtracji [1, 2] oraz jego warianty przybliżone, spełniają powyższe wymagania i są stosowane przy projektowaniu. Model procesu adsorpcji ze względu na swój historyczny rozwój jest najczęściej formułowany w postaci równania izotermy adsorpcji i w tej postaci nie może być wykorzystany dla celów projektowych.

Stąd pierwszym celem pracy było przedstawienie modelu nierównowagowej adsorpcji izotermicznej [3, 4], którego fragmentem jest model izotermicznej adsorpcji. Prezentowane rozważania dotyczą modeli dokładnych i uproszczonych, w szczególności prowadzących do modelu typu równania Bohart-Adamsa. Drugim realizowanym równoległym celem pracy było wykazanie, że struktury modeli filtracji i nierównowagowej adsorpcji izotermicznej są takie same pomimo tego, że opisują różne zjawiska fizyczne. Pozwala to na przenoszenie metod i wyników natury matematycznej oraz jednolite traktowanie dwu różnych procesów zachodzących w warstwie granulowanego węgla aktywnego zastosowanego w filtrze pospiesznym.

W pracy przedstawiono model nierównowagowej adsorpcji izotermicznej w rozbiciu na fragmenty składowe, takie jak model izotermy adsorpcji, model kinetyki adsorpcji oraz model bilansu masy adsorbentu. Następnie dokonano porównania modeli nierównowagowej adsorpcji izotermicznej i filtracji. W kolejnym punkcie przedstawiono przybliżoną metodę analizy równania modelu, służącą przy założeniu istnienia stanu stacjonarnego, prowadzącą do liniowej zależności pomiędzy rozkładem adsorbentu w złożu a czasem trwania procesu, dla stałego stężenia adsorbentu w dopływie.

Założenia modelu nierównowagowej adsorpcji izotermicznej

Rozpatrując fragment warstwy granulowanego węgla aktywnego można założyć przypadek jednowymiarowy, tj. kiedy wszystkie występujące w modelu zmienne są funkcjami tylko jednej zmiennej przestrzennej (x), mierzonej od powierzchni warstwy oraz czasu (t).

Przyjmuje się następujące oznaczenia:

$c(x, t)$ — stężenie adsorbentu w strumieniu na głębokości (x) w chwili (t).

$c(0, t) = c_0$ — stałe stężenie adsorbentu w strumieniu na powierzchni warstwy,

$a(x, t)$ — stężenie adsorbentu w adsorbencie na głębokości (x) w chwili (t),

$a(x, 0) = 0$ — stężenie adsorbentu w chwili $t = 0$,

$v(x, t) = v$ — stała prędkość filtracji.

Poszukiwany model powinien przedstawiać zależność $c(x, t)$; ($x \in [0, L]$, $t \in [0, T]$) od granulacji złoża, prędkości filtracji oraz warunku początkowego c_0 i brzegowego $a(x, 0)$. Model taki jest połączeniem modeli fragmentarycznych wyrażających izotermę adsorpcji, kinetykę adsorpcji oraz bilans masy.

Model izotermy adsorpcji

Izoterma adsorpcji opisuje stan równowagi procesu adsorpcji w postaci zależności pomiędzy stężeniami adsorbentu i adsorbentu przy stałej temperaturze. Z definicji stanu równowagi wynika, że pochodne stężeń $c(x, t)$, $a(x, t)$ względem czasu i zmiennej przestrzennej są równe zero. Stężenia te nie zależą zatem od argumentów (x, t) i dopuszczalny jest następujący zapis: $c(x, t) = c$, $a(x, t) = a$.

Ogólnie model izotermy adsorpcji zapisuje się w postaci:

$$a = \varphi(c) \quad (1)$$

W literaturze [4-6] znaleźć można rozwiązania teoretyczne prowadzące do różnych analitycznych postaci funkcji φ , jak również wyniki badań eksperymentalnych, przedstawione w postaci graficznej lub tabelarycznej i obowiązujące w zadanych przedziałach stężeń. Niezależnie od swojego źródła, przy założeniu odpowiedniego przedziału stężeń, model adsorpcji może być zlinearyzowany i przedstawiony w postaci:

$$a = \varphi(c_0) + \frac{d\varphi}{dc} \Big|_{c_0} (c - c_0) = kc + b \quad (2)$$

gdzie: c_0 , $a_0 = \varphi(c_0)$ jest punktem linearyzacji, zaś $k = d\varphi/dc \Big|_{c_0}$, $b = a_0 - kc_0$.

Model kinetyki adsorpcji

Model kinetyki adsorpcji opisuje prędkość zachodzenia procesu adsorpcji w zależności od różnicy pomiędzy aktualnym stężeniem adsorptywu a jego stężeniem równowagowym, odpowiadającym (wg izoterm adsorpcji) aktualnemu stężeniu adsorbentu. Model kinetyki adsorpcji rozpatrywany jest przy założeniu stanu równowagi względem zmiennej przestrzennej, stąd dopuszczalny jest zapis: $c(x, t) = c(t)$, $a(x, t) = a(t)$. W literaturze [3—5] rozróżniane są jako podstawowe: kinetyka adsorpcji zewnętrznej i kinetyka adsorpcji wewnętrznej. Różnią się one wartością współczynnika przenoszenia masy oraz definicją modułu napędowego adsorpcji. W pracy przyjęto model:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} a(t) = \beta(c(t) - c^*(t)) \\ a(t) = \varphi(c^*(t)) \end{cases} \quad (3)$$

lub

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} a(t) = \beta'(a^*(t) - a(t)) \\ a^*(t) = \varphi(c(t)) \end{cases} \quad (4)$$

Eliminując zmienną $c^*(t)$ z modelu (3) lub zmienną $a^*(t)$ z modelu (4), otrzymuje się:

$$\frac{d}{dt} a(t) = \beta(c(t) - \varphi^{-1}(a(t))) \quad (3a)$$

lub

$$\frac{d}{dt} a(t) = \beta'(\varphi(c(t)) - a(t)) \quad (4a)$$

Model bilansu masy

Pełny model bilansu masy ma postać:

$$\frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \quad (5)$$

Jeżeli założyć, że szybkość zmiany stężenia $c(x, t)$ względem czasu jest pomijalnie mała w porównaniu z pozostałymi składnikami równania (5), wówczas model masy przyjmuje postać uproszczoną:

$$\frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \quad (5a)$$

Model nierównowagowej adsorpcji izotermicznej

Łącząc modele izoterm adsorpcji, kinetyki adsorpcji i bilansu masy, otrzymuje się poszukiwany model nierównowagowej adsorpcji izotermicznej. Model ten rozpatrywano w dwu podstawowych wariantach, w zależności od tego, które z równań bilansu zostało uwzględnione.

Uwzględniając model bilansu w postaci (5) i przepisując model (3) z uwzględnieniem zależności odpowiednich stężeń, zarówno od czasu jak i zmiennej przestrzennej, otrzymuje się:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) = \beta(c(x, t) - c^*(x, t)) \\ a(x, t) = \varphi(c^*(x, t)) \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \\ \text{z warunkami: } c(0, t) = c_0, \quad t \in [0, T]; \quad a(x, 0) = 0, \\ x \in [0, L]. \text{ Model ten można kolejno przekształcić do postaci:} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) = \beta(c(x, t) - \varphi^{-1}(a(x, t))) \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} c(x, t) + v \frac{\partial^2}{\partial x \partial t} c(x, t) + \beta \left(1 + \frac{d\varphi^{-1}}{da} \right) \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) + \beta v \frac{d\varphi^{-1}}{da} \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Przyjmując model bilansu masy w postaci (5a) i ponownie wykorzystując model (3), otrzymuje się kolejno:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) = \beta(c(x, t) - c^*(x, t)) \\ a(x, t) = \varphi(c^*(x, t)) \\ \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \end{cases} \quad (6a)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) = \beta(c(x, t) - \varphi^{-1}(a(x, t))) \\ \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \\ v \frac{\partial^2}{\partial x \partial t} c(x, t) + \beta \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) + \beta v \frac{d\varphi^{-1}}{da} \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \end{cases} \quad (7a)$$

Kolejne warianty modelu nierównowagowej adsorpcji izotermicznej można otrzymać stosując w miejsce modelu (3), model o postaci (4). Biorąc jednak pod uwagę, że nie wnosi to niczego istotnie nowego, wariantu tego nie rozpatrywano.

Podobieństwo modeli nierównowagowej adsorpcji izotermicznej i filtracji

Znany model filtracji [1, 2] zapisany w oznaczeniach pracy ma postać:

$$-\frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = k_1 c(x, t) - k_2 a(x, t) \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} a(x, t) = -v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \quad (10)$$

z warunkami: $c(0, t) = c_0$, $t \in [0, T]$; $a(x, 0) = 0$, $x \in [0, L]$, gdzie obecnie $c(x, t)$ oznacza stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej, $a(x, t)$ stężenie zanieczyszczeń zatrzymanych w złożu, zaś v jest prędkością filtracji.

Model opisany równaniami (9) i (10) może być przekształcony do postaci:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) = vk_1 c(x, t) - vk_2 a(x, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \end{cases} \quad (11)$$

ten z kolei można przedstawić jako:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) = vk_1 (c(x, t) - c^*(x, t)) \\ a(x, t) = \frac{k_1}{k_2} c^*(x, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \end{cases} \quad (12)$$

Przedstawia on szczegółową postać modelu (6a), możliwą do otrzymania przy następujących założeniach:

$$\beta = vk_1 \quad (13)$$

$$\varphi = (c^*(x, t)) = \frac{k_1}{k_2} c^*(x, t) \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} a(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = 0 \quad (15)$$

Założenie (13) oznacza, że współczynnik adsorpcji odpowiadający modelowi filtracji równy jest współczynnikowi k_1 występującemu w równaniu (10), przemnożonemu przez prędkość filtracji. Założenie (14) odpowiada przyjęciu liniowej izoterm adsorpcji, przechodzącej przez początek układu współrzędnych. Tangens kąta nachylenia izotermi do osi wartości c^* wynosi k_1/k_2 . Kontynuując analogię i odwołując się do typowych kształtów izoterm adsorpcji, powyższe założenie spełnione jest dla początkowego fragmentu izotermi adsorpcji. Założenie (15) oznacza przyjęcie uproszczonego równania bilansu masy.

Podsumowując można stwierdzić, że model nierównowagowej adsorpcji izotermicznej i model filtracji opisywane są równaniami o takiej samej strukturze, lecz różnych współczynnikach liczbowych. Pozwala to na jednolite traktowanie procesów filtracji i adsorpcji zachodzących w złożu granulowanego węgla aktywnego. Możliwe jest zatem wystąpienie dwu frontów adsorpcji, z których każdy może być stacjonarny, zwiężający się lub rozszerzający [4]. Analiza takiego układu, a tym bardziej jego sterowanie, stanowią istotny i ciekawy problem teoretyczny i praktyczny. Drugą

z korzyści stwierdzonego podobieństwa jest możliwość przeniesienia metod i wyników uzyskanych w dziedzinie nierównowagowej adsorpcji izotermicznej do dziedziny filtracji i odwrotnie.

Wybrane właściwości równania modelu

Równanie modelu w postaci (8) lub (8a) oraz jego analityczne metody rozwiązania (przybliżone oraz numeryczne) są szeroko opisane w literaturze. W pracy zwrócono uwagę na jedną z przybliżonych metod analitycznych, mając na uwadze możliwość jej praktycznego zastosowania. Założono, że poszukiwane rozwiązanie równania (8) lub (8a) jest stałe dla argumentów x, t spełniających związek:

$$ax - t = \text{const} \quad (16)$$

Obliczając pochodną kierunkową $c(x, t)$ wzdłuż prostej (16) powyższe założenie można wyrazić formalnie w postaci:

$$\frac{\partial}{\partial x} c(x, t) + a \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = 0 \quad (17)$$

Zakładając dodatkowo stacjonarność poszukiwanego rozwiązania i łącząc równanie (8) z (16) wyznaczono nieznaną współczynnik a w postaci:

$$a = \frac{1}{v} \left(1 + 1 \frac{d\varphi^{-1}}{da} \right)$$

stąd

$$\frac{x}{v} \left(1 + 1 \frac{d\varphi^{-1}}{da} \right) - t = \text{const} \quad (18)$$

Podobny rezultat otrzymano na podstawie równania (8a) i tego samego warunku (16) ma postać:

$$a = 1/v \frac{d\varphi^{-1}}{da}$$

$$\frac{x}{v} \frac{d\varphi^{-1}}{da} - t = \text{const} \quad (18a)$$

Zależności w postaci (18) i (18a) występują w literaturze jako równania Bohart-Adamsa [8], równanie Sziłowa [4] oraz zależność Minca [1]. Przedstawiona jednolita metoda wyznaczenia tego typu zależności w zagadnieniach adsorpcji i filtracji może być uogólniona na przypadek izoterm, zadanych równaniami wyższego rzędu względem (x) i (t) aniżeli równanie (16).

Wnioski

1. Przedstawiony w pracy model nierównowagowej adsorpcji izotermicznej spełnia podstawowe wymagania pozwalające na wykorzystanie go przy projektowaniu warstwy węglowej złoża filtracyjnego. Fragmentem powyższego modelu jest równanie izotermi adsorpcji.
2. Model nierównowagowej adsorpcji izotermicznej jest w swej strukturze identyczny ze znanym modelem filtracji, co pozwala na jednolite traktowanie obu procesów. Przy założeniu

zeniu liniowego równania izotermy oraz istnienia stanu stacjonarnego, model stanowi podstawę do otrzymania prostej zależności stężenia adsorbentu w funkcji jego położenia w złożu i czasu trwania procesu.

3. Dalszych analiz numerycznych wymagają inne niż liniowe równania izoterm oraz sprawdzenie założenia o istnieniu stanu stacjonarnego. Dalszych badań, w szczególności laboratoryjnych, wymaga rozstrzygnięcie współzależności procesów adsorpcji i filtracji.

LITERATURA

1. D. M. MINC, W. P. KRISZTNI: Modelowanie procesu filtracji suspenzji przez żernistycje sioi. Sbornik naučných robot AKCh, wyp. 1, 1960.
2. K. M. WOJCIECHOWSKA: One-dimensional distribution of solids concentration control in a filter bed. International Monastir Conference, Nov. 1985.
3. W. ADAMSKI: Ocena przydatności modeli kinetyki adsorpcji dla potrzeb projektowania systemów uzdatniania i odnowy wody. Mat. III Symp. „Węgiel Aktywny”, Polit. Krak., Kraków 1987.
4. N. W. KIELCEW: Podstawy techniki adsorpcyjnej. WNT, Warszawa 1980.
5. H. JANKOWSKA, A. SWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Węgiel aktywny. WNT, Warszawa 1985.
6. J. H. SUFFET: An evaluation of activated carbon for drinking water treatment: A National Academy of Science Report. J. Am. Wat. Wks. Ass., Jan. 1980, s. 41-49.
7. K. M. WOJCIECHOWSKA: Aspekty projektowania i eksploatacji filtrów piaskowo-węglowych. Mat. III Symp. „Węgiel Aktywny” Polit. Krak., Kraków 1987.
8. Ch. S. OULMAN: The logistic curve as a model for carbon bed design. J. Am. Wat. Wks. Ass., Jan 1980, s. 50-53.
9. W. ADAMSKI, M. M. SOZAŃSKI: Badania modelowe procesu adsorpcji w systemach odnowy wody. Archiwum Ochrony Środowiska, 1984, nr 1.
10. P. G. ROMANKOW, M. B. BASZKOWSKA, W. T. FROŁOW: Procesy wymiany masy w technologii chemicznej. WNT, Warszawa 1980.
11. P. R. WOOD, J. De MARCO: Treatment of ground water with granular activated carbon. J. Am. Wat. Wks. Ass., Nov. 1979, s. 674-682.

K. M. Wojciechowska

MATHEMATICAL MODELS OF ADSORPTION FOR THE NEEDS OF FILTER DESIGN

A model of non-equilibrium isothermal adsorption for the design of GAC filters is given. The model consists of three partial models which describe the adsorption isotherm, the kinetics of adsorption and the mass balance. Among the adsorption isotherm models a linear relationship has been distinguished.

The mass balance model is presented in both accurate and approximate forms. The experiments have shown that the classical Mints-type model of suspended solids filtration on a granular bed is analogous in structure to the model of non-equilibrium isothermal adsorption. And this means that, despite the technological differences, the concurrent filtration and adsorption processes in the GAC bed may be considered similar when describing them in a mathematical form. The numerical solution to the model proposed in this paper makes it possible to analyze the formation of the adsorption front. It also enables identification of the stationary state at various design parameters.