

Elżbieta GABRUŚ, Dorota DOWNAROWICZ

e-mail: elzbieta.gabrus@zut.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Przewidywanie krzywych przebiega par izopropanolu w kolumnie z nieruchomym złożem węgla aktywnego w oparciu o teorię przenoszenia frontu adsorpcji

Wstęp

Do usuwania lotnych związków organicznych ze strumienia powietrza najczęściej stosowane są metody adsorpcyjne w kolumnie z nieruchomym złożem węgla aktywnego. Złoże oczyszcza powietrze z zanieczyszczeń do momentu przebiega, czyli czasu, po którym stężenie na wylocie z kolumny osiąga wartości 5% stężenia wlotowego C_0 . Badania dynamiki adsorpcji prowadzi się do nasycenia złoża tj., gdy stężenie adsorptywu na wylocie ze złoża przekracza wartość 90-95% stężenia wlotowego. Obrazem pracy złoża są doświadczalnie otrzymane krzywe przebiega, przedstawiające zmiany stężenia adsorptywu w zależności od czasu i wysokości złoża. Do matematycznego opisu stosowane są modele składające się z równań bilansu masy, kinetyki i równowagi adsorpcji. Do opracowania zagadnienia adsorpcji izopropanolu z powietrza na węglu aktywnym *Sorbonorit 4* wybrano model oparty na teorii przenoszenia frontu adsorpcji [Chern i Chien, 2002; Gabruś, 2004; Juang i in., 2004; Zhang i Chen, 2010].

Model matematyczny

Adsorpcja na nieruchomym złożu jest niestacjonarnym procesem wymiany masy pomiędzy fazą gazową i stałą. Model oparty o teorię przenoszenia frontu adsorpcji zakłada idealny przepływ tłokowy, transport masy na drodze konwekcyjnej, brak dyspersji osiowej i promieniowej oraz stałą prędkość przepływu gazu przez złożę i stałą temperaturę w kolumnie. Równanie bilansu masy dla kolumny ma postać:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + w\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

gdzie: C jest bieżącym stężeniem adsorptywu w fazie gazowej $C = f(z, t)$, q średnią wielkością adsorpcji, w liniową prędkością przepływu przez kolumnę, ε_b porowatością złoża, ρ_b gęstością złoża, z współrzędną osiową, t czasem adsorpcji.

Dla lokalnej równowagi adsorpcji szybkość przemieszczania się frontu adsorpcji może być przedstawiona [Chern i Chien, 2002; Gabruś, 2004; Juang i in., 2004; Zhang i Chen, 2010] następującym równaniem:

$$u = \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_C = \frac{w}{\rho_b \frac{\partial q}{\partial C} + \varepsilon_b} \quad (2)$$

gdzie: u jest szybkością przesuwania się fali stężeniowej wzdłuż wysokości złoża, q^* stężeniem równowagowym, zgodnie z równowagą adsorpcji w stałej temperaturze T : $q^* = f(C)_T$.

Kinetyka adsorpcji może być opisana równaniem LDF (*Linear Driving Force*):

$$\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = Ka(C - C^*) \quad (3)$$

gdzie iloczyn Ka jest objętościowym współczynnikiem przenikania masy.

Zgodnie z teorią przenoszenia frontu adsorpcji wprowadzenie do złoża strumienia adsorptywu wytwarza falę adsorpcyjną, której szybkość u jest stała, stosunek podziału stężeń adsorptywu pomiędzy fazami jest $q/C = q_0/C_0$, a dla $C = C_0/2$ określa się czas połowkowy $t = t_{1/2}$. Rozwiązanie równań modelu ma następującą postać:

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho_b q_0}{KaC_0} \int_{C_0/2}^C \frac{dc}{C - f(q_0 C/C_0)} \quad (4)$$

Jeżeli równowaga adsorpcji jest opisana równaniem *Langmuira*:

$$q^* = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (5)$$

to równ. (4) przyjmuje następującą postać (6):

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho_b q_0}{KaC_0} \left[\ln 2x - \frac{1}{1 + b C_0} \ln 2(1 - x) \right] \quad (6)$$

Jeżeli równowagę opisuje równ. *Freundlicha*:

$$q^* = AC^{1/n} \quad (7)$$

to równ. (4) można przedstawić następująco:

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho_b q_0}{KaC_0} \left[\ln 2x - \frac{1}{n-1} \ln \frac{1-x^{n-1}}{1-2^{1-n}} \right] \quad (8)$$

gdzie: $x = C/C_0$ jest stężeniem względnym adsorptywu.

Badania doświadczalne

Badania dynamiki adsorpcji par izopropanolu na węglu aktywnym prowadzono w jednokolumnowej instalacji adsorpcyjnej ETSA wyposażonej w system elektrotermicznej regeneracji złoża [Downarowicz, 2008]. Proces adsorpcji realizowano w sposób cykliczny w kolumnie z nieruchomym złożem zregenerowanego węgla aktywnego *Sorbonorit 4*. Charakterystykę złoża przedstawiono w tab. 1, a parametry procesowe w tab. 2.

Tab. 1. Charakterystyka złoża adsorbentu

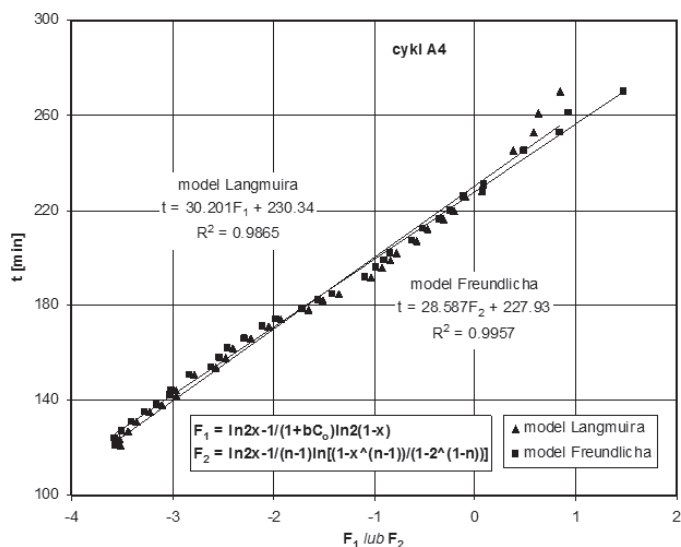
| Parametr | | Wartość |
|---|---|----------------------|
| wysokość złoża | H [m] | 0,27 |
| średnica złoża | D [m] | 0,055 |
| masa adsorbentu | m [g] | 260 |
| porowatość złoża | ε_b [m ³ /m ³] | 0,4 |
| gęstość usypowa | ρ_b [kg/m ³] | 400 |
| temperatura gazu | T [K] | 296 |
| średnica zastępcza ziarna | d_z [m] | $5,27 \cdot 10^{-3}$ |
| parametry równania <i>Langmuira</i> (5) | q_m [kg/kg] | 0,4042 |
| | b [m ³ /kg] | 540,63 |
| | R^2 [-] | 0,9841 |
| parametry równania <i>Freundlicha</i> (7) | A [m ³ⁿ /kg ⁿ] | 1,3827 |
| | n [-] | 3,1430 |
| | R^2 [-] | 0,9917 |

Pomiary dynamiki adsorpcji prowadzono do nasycenia złoża tj., gdy stężenie adsorptywu na wylocie ze złoża przekroczyło wartość 90% stężenia wlotowego. Wyniki pomiarów stężenia adsorptywu w gazie wylotowym z kolumny podczas procesu posłużyły do sporządzenia krzywych przebiega. Punkty doświadczalne zostały przedstawione na rys. 2 i 3.

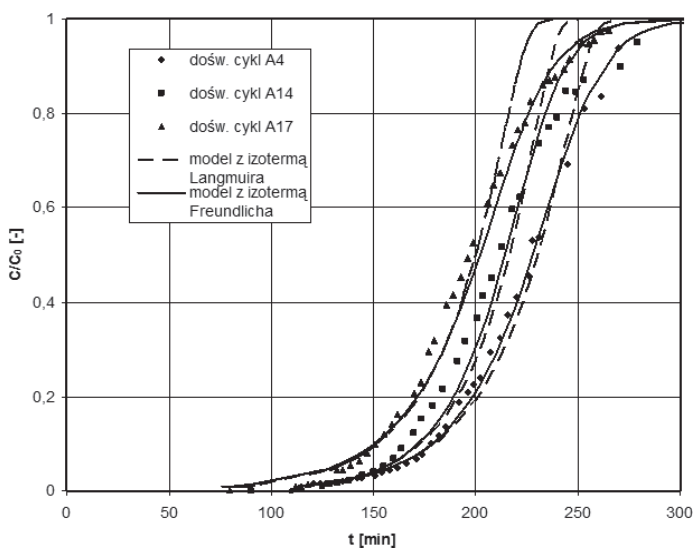
Opracowanie wyników

Na podstawie badań doświadczalnych sporządzono wykresy (Rys. 1) liniowych zależności opisanych równ. (6) i (8).

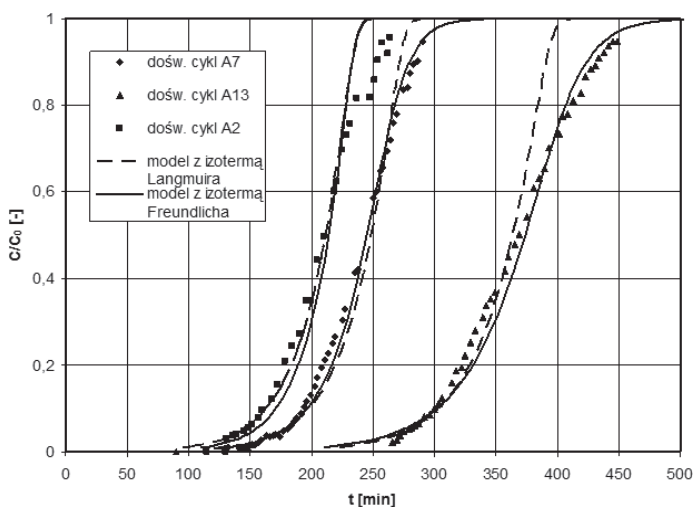
Zbadano wpływ prędkości przepływu gazu (Rys. 2) i stężenia początkowego adsorptywu w gazie wlotowym (Rys. 3) na przebieg krzywych przebiega.



Rys. 1. Zestawienie modeli opartych na równaniach Langmuira i Freundlicha z danymi doświadczalnymi

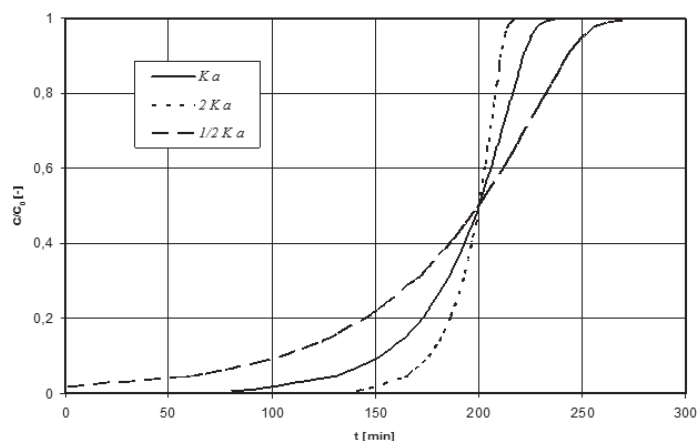


Rys. 2. Wpływ prędkości gazu na krzywe przebiecia



Rys. 3. Wpływ stężenia początkowego na krzywe przebiecia

Wpływ współczynnika przenikania masy Ka na przebieg krzywych przebiecia przedstawiono na rys. 4. Wartości współczynnika zmieniano od 0,5 do 2 krotności wartości bazowej Ka , co znacząco wpływało na kształt krzywych stężeniowych.



Rys. 4. Wpływ wartości Ka na przewidywane krzywe przebiecia ($w = 0,222$ m/s, $C_0 = 15,5$ g/m³)

Tab. 2. Zestawienie parametrów procesowych i wyników obliczeń

| cykl | C_0 [g/m ³] | w [m/s] | izoterma Freundlicha | | izoterma Langmuira | |
|------|------------------------------|--------------|----------------------|--------------|--------------------|--------------|
| | | | $t_{1/2}$ [min] | Ka [1/min] | $t_{1/2}$ [min] | Ka [1/min] |
| A4 | 15,5 | 0,162 | 227,93 | 0,369 | 230,34 | 0,349 |
| A14 | 15,5 | 0,185 | 214,41 | 0,430 | 216,46 | 0,409 |
| A17 | 15,5 | 0,222 | 202,08 | 0,354 | 199,99 | 0,369 |
| A2 | 16,2 | 0,162 | 205,04 | 0,476 | 211,34 | 0,353 |
| A7 | 13,9 | 0,162 | 245,02 | 0,412 | 248,64 | 0,384 |
| A13 | 9,5 | 0,162 | 373,56 | 0,403 | 380,38 | 0,360 |

Wnioski

Badania przeprowadzone przy ustalonej prędkości przepływu gazu wykazały, że ze wzrostem stężenia wlotowego następuje skrócenie czasu adsorpcji oraz zmiana kształtu profili stężeniowych tj. wyostrenie krzywych przebiecia. Dla ustalonej wartości stężenia adsorbentu w gazie wlotowym wraz ze wzrostem prędkości czas przebiecia łoża ulega skróceniu, ale kształt krzywych przebiecia nie zmienia się.

Wybrane modele matematyczne pozwoliły na obliczenie wartości współczynnika przenikania masy Ka , czasu stechiometrycznego $t_{1/2}$ oraz przewidywanie pełnych krzywych przebiecia. W badanym zakresie prędkości (0,162÷0,222 m/s) i stężeń (9,5÷16,2 g/m³), współczynnik Ka , wykazuje zmienność na poziomie 1,5÷10,8%, zaś czas $t_{1/2}$ ulega skróceniu ze wzrostem w o 6÷15% i o 53÷82% ze wzrostem C_0 .

W oparciu o analizę wyników doświadczeń i obliczeń można stwierdzić, że model oparty na teorii przenoszenia frontu adsorpcji z izotermą Freundlicha może być stosowany do przewidywania krzywych przebiecia adsorpcji par w badanym układzie w całym zakresie stężeń. Natomiast model z izotermą Langmuira wykazuje dobre dopasowanie w obszarze niskich i średnich stężeń.

LITERATURA

- Chern J-M., Chien Y-W., 2002. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. *Water Research*, **36**, 647-655. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00258-5
- Downarowicz D., Gabruś E., 2008. Elektrotermiczna zmiennotemperaturowa adsorpcja. Szansa na efektywne odzyskiwanie lotnych związków organicznych z gazów odlotowych, *Przem. Chem.*, **87**, nr 7, 768-774
- Gabruś E., 2004. Zastosowanie teorii przenoszenia frontu adsorpcji do przewidywania krzywych przebiecia w procesie adsorpcyjnego osuszania n-butanolu na zeolitycznych sitach molekularnych 4A. *Inż. Ap. Chem.*, **43**, nr 3s, 41-42
- Juang R-S., Lin S-H., Tsao K-H., 2004. Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite *Journal of Colloid and Interface Science*, **269**, 46-52. DOI:10.1016/j.cis.2003.08.016
- Zhang X., Chen S., Bi H.T., 2010. Application of wale propagation theory to adsorption breakthrough studies of toluene on activated carbon fiber beds *Carbon*, **48**, 2317-2326. DOI:10.1016/j.carbon.2010.03.008