

KRZYSZTOF KUPIEC  
AGNIESZKA KUBALA

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

# Uprozczone równanie kinetyki adsorpcji

## Wprowadzenie

Adsorpcja jest procesem stosowanym w różnych dziedzinach techniki. Jednym z jej zastosowań jest usuwanie niepożądanych składników z gazów i cieczy. Adsorpcyjnie usuwane są takie składniki jak: fenol i jego pochodne z wody, dwutlenek siarki, siarkowodór oraz substancje o nieprzyjemnym zapachu z gazów i wiele innych.

Ważną rolę przy modelowaniu oraz projektowaniu procesów adsorpcyjnych odgrywa kinetyka procesu. Mimo że sam akt adsorpcji jest na ogół bardzo szybki, to jednak na cały proces pochłaniania składnika składają się znacznie powolniejsze etapy związane z transportem adsorbowanego składnika z wnętrza fazy płynnej do miejsca zaadsorbowania. Dokładny opis szybkości dyfuzyjnego przenoszenia masy podczas adsorpcji wymaga zastosowania cząstkowych równań różniczkowych. Często stanowi to barierę przy modelowaniu procesu. W związku z tym dużą popularność zdobyły tzw. uproszczone równania kinetyki adsorpcji, z których wyeliminowano zmienną położenia w ziarnie adsorbentu; są to zatem równania różniczkowe zwyczajne.

W niniejszej pracy zaproponowano uproszczone równanie kinetyki adsorpcji, które następnie wykorzystano w modelu adsorpcji w zbiorniku przepływowym.

## Uprozczone równanie kinetyki adsorpcji

Proponowane uproszczone równanie kinetyczne wynika z analizy następującej funkcji:

$$K = \left[ \frac{d\bar{Q}}{d\tau} - \Pi^2 \right] \bar{Q} \quad (1)$$

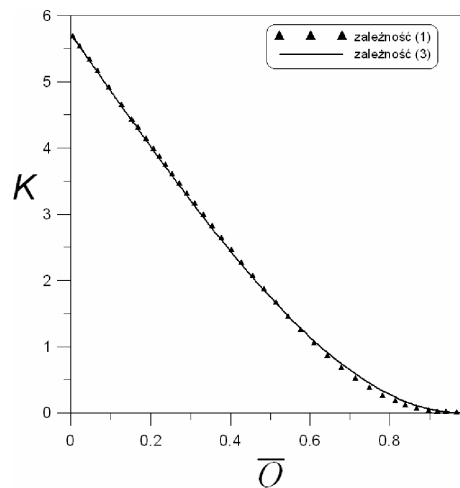
gdzie  $\bar{Q}$  jest bezwymiarową średnią zawartością składnika w ziarnach, zaś  $\tau$  – bezwymiarowym czasem. Wartość  $\bar{Q}$  wynika z rozwiązania równania dyfuzji w ziarnie kulistym z warunkami brzegowymi I rodzaju:

$$\bar{Q} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (2)$$

Przebieg funkcji  $K = f(\bar{Q})$  przedstawiono na rys. 1 w postaci symboli. Funkcję  $K$  przybliżono wielomianem trzeciego stopnia

$$K \cong c_0 + c_1(1 - \bar{Q}) + c_2(1 - \bar{Q})^2 + c_3(1 - \bar{Q})^3 \quad (3)$$

Ponieważ dla  $\bar{Q} = 1$  jest  $K = 0$ , a więc  $c_0 = 0$ . Wartości pozostałych stałych wyznaczono metodą regresji liniowej. Otrzymano  $c_1 = -0,3259$ ,  $c_2 = 9,2260$ ,  $c_3 = -3,1705$ . Przebieg zależności pomiędzy  $K$  i  $\bar{Q}$  wynikający z przybliżenia (3) przedstawiono na rys. 1 w postaci linii ciągłej. Jak widać, przebieg funkcji aproksymującej praktycznie pokrywa się z przebiegiem dla rozwiązania ścisłego. Ostatecznie przybliżone równanie kine-



Rys. 1. Zależność pomiędzy  $K$  i  $\bar{Q}$

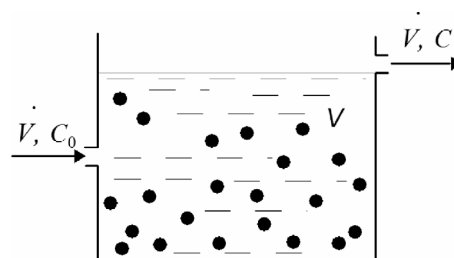
tyczne otrzymuje się z porównania prawych stron zależności (1) i (3):

$$\frac{d\bar{Q}}{d\tau} = \left[ \pi^2 + \frac{1}{\bar{Q}} \sum_{i=1}^3 c_i (1 - \bar{Q})^i \right] (1 - \bar{Q}) \quad (4)$$

Główną zaletą równania (4) w porównaniu z innymi znanymi uproszczonymi równaniami kinetycznymi jest to, że błędy wynikające z jego stosowania w miejsce rozwiązań ścisłych są bardzo małe i dążą do zera zarówno dla długich jak również dla krótkich czasów trwania procesu. Podobną cechę ma równanie przedstawione w pracy [1].

## Adsorpcja w zbiorniku przepływowym

Znane są różne sposoby prowadzenia procesu adsorpcji. Jedną z możliwości jest adsorpcja w kolumnie, inną zaś adsorpcja w zbiorniku. W tym drugim przypadku proces może być prowadzony okresowo lub w sposób półciągły (Rys. 2). Adsorbent zasypuje się do zbiornika okresowo, a ciecz przepływa w sposób ciągły aż do wyczerpania pojemności adsorpcyjnej ziaren. Przy modelowaniu takiego procesu zakłada się, że zbiornik jest idealnie mieszany. Dla liniowej równowagi adsorpcyjnej model ma rozwiązanie analityczne przedstawione



Rys. 2. Adsorpcja w zbiorniku przepływowym

np. w pracach [2] i [3]. Poniżej rozpatrzono modele procesu dla równowagi nieliniowej: model ścisły i model uproszczony. Przyjęto brak oporów przenoszenia masy w fazie ciekłej oraz równowagę opisaną równaniem *Freundlicha*. Bilans składnika w mieszalniku ma postać:

$$\frac{dY}{d\tau} = A_1(1 - Y) - A_2 \frac{d\bar{Q}}{d\tau} \quad (5)$$

gdzie stałe  $A_1$  i  $A_2$  wynoszą:

$$A_1 = \frac{\dot{V}}{V} t_D; \quad A_2 = \frac{m_s q_{m0}}{VC_0} \quad (6 \text{ a, b})$$

W powyższych wzorach:  $\tau = t/t_D$ ,  $t$  – czas,  $t_D$  – stała czasowa dyfuzji,  $\dot{V}$  – objętościowe natężenie przepływu,  $V$  – objętość zbiornika,  $C_0$  – stężenie wlotowe składnika w fazie ciekłej,  $q_{m0}$  – zawartość składnika w ziarnach równowagowa do  $C_0$ .

Bilans składnika w ziarnie ma różne postaci. Dla modelu ścisłego jest:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial Q}{\partial x} \right) \quad (7)$$

przy czym  $x$  jest bezwymiarową zmienną położenia w ziarnie. Warunki brzegowe dla ziarna są następujące:

$$x = 0; \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

$$x = 1; \quad Q = Y^v \quad (9)$$

W modelu ścisłym wykorzystuje się związek pomiędzy stężeniem średnim a lokalnym, który dla ziarna kulistego ma postać:

$$\bar{Q} = 3 \int_0^1 Q x^2 dx \quad (10)$$

Dla modelu uproszczonego bilans składnika dla ziarna oparto na uproszczonym równaniu (4):

$$\frac{d\bar{Q}}{d\tau} = \left\{ \pi^2 + \frac{1}{Q_1 \bar{Q}} \left[ c_1 Q_1 (Q_1 - \bar{Q}) + c_2 (Q - \bar{Q})^2 + \frac{c_3}{Q_1} (Q_1 - \bar{Q})^3 \right] \right\} \times (Q_1 - \bar{Q}) \quad (11)$$

przy czym  $Q_1$  jest stężeniem na powierzchni ziarna, równowagowym do  $Y$ .

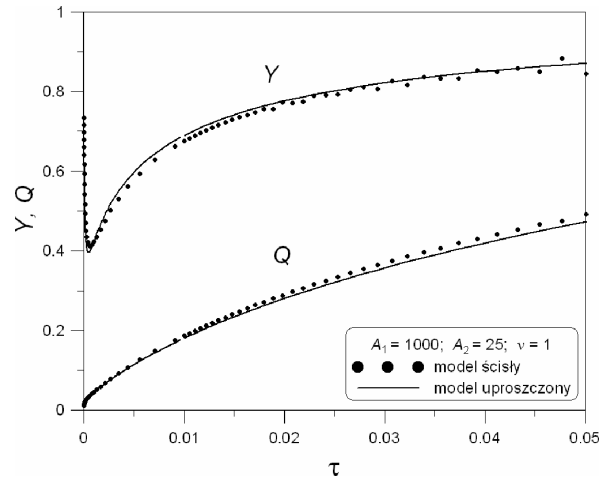
$$Q_1 = Y^v \quad (12)$$

Dla  $Q_1 = 1$ , co odpowiada niezmiennemu stężeniu w fazie ciekłej, równanie (11) sprowadza się do postaci (4). Dla obydwu modeli obowiązuje następujący warunek początkowy:

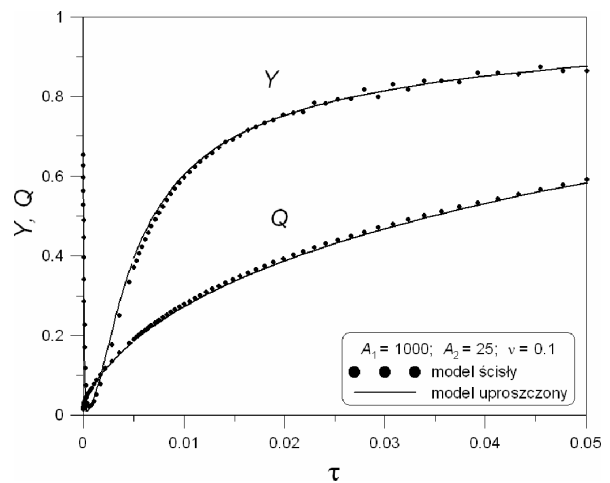
$$r = 0; \quad Q = 0; \quad Y = 1 \quad (13)$$

### Wyniki obliczeń

Obydwa modele tj. ścisły i uproszczony rozwiązywano numerycznie. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Czasowe przebiegi bezwymiarowych stężeń  $Y$  i  $Q$  dla  $\nu = 1$



Rys. 4. Czasowe przebiegi bezwymiarowych stężeń  $Y$  i  $Q$  dla  $\nu = 0,1$

Przedstawiono przebiegi czasowe bezwymiarowych stężeń składnika w płynie  $Y = C/C_0$  oraz w ziarnie  $\bar{Q} = \bar{q}_m/q_{m0}$  dla różnych wartości wykładnika  $\nu$  w równaniu *Freundlicha*. Jak widać, zgodność wyników otrzymanych według modelu ścisłego i uproszczonego jest bardzo dobra.

### Wnioski

Uprozczone równania kinetyczne są przydatne przy modelowaniu procesów adsorpcyjnych ze względu na znaczne skrócenie czasu obliczeń podczas symulacji cyfrowej procesu.

Równanie (4) zastosowane w modelu adsorpcji w zbiorniku przepływowym daje wyniki zgodne z modelem ścisłym co rekomenduje go do praktycznych zastosowań.

### LITERATURA

1. A. Georgiou, K. Kupiec: International Communications in Heat and Mass Transfer, **23**, 367 (1996).
2. M. Suzuki: Adsorption Engineering, Elsevier, 1990.
3. R. Petrus i wsp.: Wymiana masy w układzie ciało stałe – ciecz, OWPRZ, Rzeszów 1998.