

Krzysztof KUPIEC, Monika GWADERA, Barbara LARWA

e-mail: kkupiec@chemia.pk.edu.pl

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Kinetyka adsorpcji barwnika w zbiorniku z mieszadłem

Wstęp

Adsorpcję w fazie ciekłej można prowadzić np. poprzez kontaktowanie mieszaniny zawierającej adsorbat z ziarnami adsorbentu w zbiorniku z mieszadłem. Taki proces stosowany jest m.in. przy usuwaniu barwników ze ścieków podczas ich oczyszczania. Jako adsorbent wykorzystywany jest najczęściej węgiel aktywny [Chatzopoulos i Varma, 1993; Kowal i Świdzka-Bróź, 2009].

Większość komercyjnych adsorbentów ma strukturę porowatą i szybkość usuwania składnika z roztworu jest limitowana przez dyfuzję cząsteczek adsorbentu do wnętrza ziaren adsorbentu [Do, 1998]. Ponadto adsorbat musi być uprzednio przetransportowany od rdzenia płynu do powierzchni ziarna. Szybkość adsorpcji zależy od współczynnika wnikiwania masy w płynie otaczającym ziarno oraz od wartości współczynnika dyfuzji adsorbentu w porowatym ziarnie adsorbentu. Opór dyfuzyjny można zmniejszyć przez stosowanie ziaren o mniejszym rozmiarze, a na opór zewnętrznego wnikiwania można wpłynąć poprzez zwiększenie prędkości płynu omywającego ziarno.

Przy modelowaniu i projektowaniu procesów adsorpcyjnych często wykorzystywane są przybliżone modele kinetyczne. W niniejszej pracy wykorzystano przybliżony model kinetyki procesów dyfuzyjnych oparty na aproksymacji ułamekami łańcuchowymi [Lee i Kim, 2011; Kupiec i Gwadera, 2013].

Celem niniejszej pracy jest wyznaczenie współczynników określających kinetykę procesu na podstawie pomiarów przeprowadzonych w zbiorniku z mieszadłem oraz ocena wpływu parametrów procesu na relację pomiędzy zewnętrznymi i wewnętrznymi oporami przenoszenia masy. Badania dotyczyły niewielkich stężeń barwnika w roztworze, odpowiadających liniowej równowadze adsorpcyjnej.

Model kinetyki adsorpcji

Równanie dyfuzji i adsorpcji w ziarnie kulistym ma postać:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Q}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial Q}{\partial \eta} \quad (1)$$

gdzie: $Q = q/q_0$ jest bezwymiarowym stężeniem adsorbentu w ziarnie, $\eta = x/R$ jest bezwymiarową współrzędną położenia, $\tau = D_s t/R^2$ jest bezwymiarowym czasem, q – stężeniem adsorbentu w ziarnie, q_0 – stężeniem równowagowym względem początkowego stężenia składnika w fazie ciekłej, R – promieniem ziarna, D_s – współczynnikiem dyfuzji w ziarnie.

Dla ziaren niezawierających adsorbentu przed rozpoczęciem procesu warunek początkowy ma postać:

$$\tau = 0 \quad Q = 0 \quad (2)$$

Warunek brzegowy dotyczący symetrii ziarna jest następujący:

$$\eta = 0 \quad \frac{\partial Q}{\partial \eta} = 0 \quad (3)$$

Warunek brzegowy na powierzchni ziarna:

$$\eta = 1 \quad \frac{\partial Q}{\partial \eta} = Bi(1 - Q) \quad (4)$$

gdzie: $Bi = k_f R/D_s$ jest liczbą *Biota*. Średnie bezwymiarowe stężenie składnika w ziarnie wynika z całkowania profilu stężeń:

$$\bar{Q} = 3 \int_0^1 \eta^2 Q d\eta \quad (5)$$

gdzie: $\bar{Q} = \bar{q}/q_0$ jest bezwymiarowym średnim stężeniem w ziarnie, zaś \bar{q} – stężeniem adsorbentu uśrednionym po objętości ziarna.

Rozważono układy z liniową równowagą adsorpcyjną, zatem równanie równowagi ma postać:

$$Q^* = Y \quad (6)$$

gdzie: $Y = C/C_0$ jest bezwymiarowym stężeniem składnika w fazie ciekłej, a C_0 stężeniem na początku procesu.

Rozważania dotyczą przypadku adsorpcji okresowej w zbiorniku z idealnym mieszaniem, o skończonej objętości. Dla ziaren początkowo pozbawionych adsorbentu bilans masy dla adsorpcji w zbiorniku ma postać:

$$\bar{Q} = \alpha(1 - Y) \quad (7)$$

gdzie współczynnik zapełnienia adsorbentu wynosi $\alpha = V/(m_s K)$; V – objętość roztworu, m_s – masa adsorbentu, K – stała równowagi adsorpcyjnej.

Dla długich czasów adsorpcji układ osiąga stan równowagi i stężenia w obu fazach nie ulegają dalszym zmianom. Ze wzorów (6) i (7) wynika, że:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} Y = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \bar{Q} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (8)$$

W wykorzystanym w tej pracy przybliżonym modelu średnie bezwymiarowe stężenie składnika w ziarnach adsorbentu po czasie τ jest określone przez następujący iloczyn skalarny:

$$\bar{Q} = \mathbf{q} \mathbf{x} \quad (9)$$

gdzie: $\mathbf{q} = [q_1 \ q_2 \ \dots \ q_n]$ (10)

W celu wyznaczenia elementów wektora \mathbf{x} należy rozwiązać następujący układ równań różniczkowych zwyczajnych:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{d}^{-1} \left(\mathbf{a} - \frac{1}{\alpha} \mathbf{b} \mathbf{q} \right) \mathbf{x} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{b} \quad (11)$$

gdzie wektory $\dot{\mathbf{x}}$, \mathbf{x} oraz \mathbf{b} są zdefiniowane następująco:

$$\dot{\mathbf{x}} = [\dot{x}_1 \ \dot{x}_2 \ \dots \ \dot{x}_n]^T \quad (12)$$

$$\mathbf{x} = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n]^T \quad (13)$$

$$\mathbf{b} = [3 \ 3 \ \dots \ 3]^T \quad (14)$$

natomiast elementy macierzy \mathbf{a} wynoszą:

$$a_{ij} = -p_j q_j \quad \text{dla } j > i \quad (15a)$$

$$a_{ij} = -p_j q_j \quad \text{dla } j < i \quad (15b)$$

$$a_{ij} = -p_j q_j \quad \text{dla } j = i \quad (15c)$$

Elementy wektorów \mathbf{p} i \mathbf{q} oraz macierzy \mathbf{d} należy wyznaczyć według zależności:

$$p_i = 2i^2 + i \quad q_i = 4i + 1 \quad (16, 17)$$

$$d_{ij} = \frac{q_i}{Bi} \quad \text{dla } j \neq i \quad (18a)$$

$$d_{ij} = \frac{q_i}{Bi} + 1 \quad \text{dla } j = i \quad (18b)$$

W powyższych wzorach $i = 1, 2, \dots, n$.

Układ równań (11) należy rozwiązać z następującym warunkiem początkowym:

$$\tau = 0 \quad \mathbf{x} = 0 \quad (19)$$

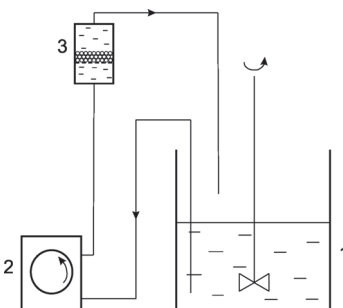
Opis badań doświadczalnych

Materiały

Przeprowadzono badania doświadczalne kinetyki adsorpcji barwnika *Granat bezpośredni BR 200%* firmy *Boruta-Zachem Kolor* z wodnego roztworu na węglu aktywnym BA-20. Ziarna adsorbentu miały kształt nieregularny; przeciętny rozmiar wynosił ok. 2 mm.

Aparatura

Stanowisko doświadczalne składało się ze zbiornika z mieszadłem, pompy perystaltycznej oraz adsorbera w postaci krótkiej rurki o średnicy 13 mm. Urządzenia były połączone przewodami tworzącymi pętlę cyrkulacyjną (Rys. 1). Roztwór ze zbiornika przepływał przez pompę, następnie przez adsorber, po czym powracał do zbiornika. Do adsorbera załadowywano naważkę ziaren adsorbentu (2,30 g) i uruchamiano pompę.

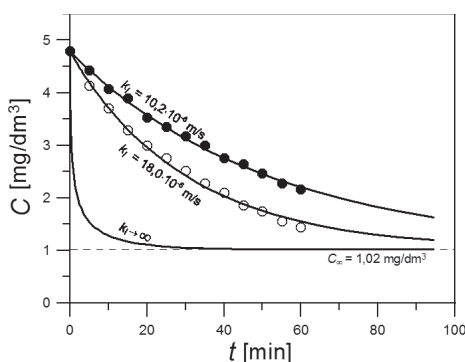


Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego:
1 – zbiornik z mieszadłem,
2 – pompa perystaltyczna, 3 – adsorber

W trakcie pomiaru w określonych odstępach czasu mierzono stężenia barwnika w zbiorniku. Do oznaczeń wykorzystywano spektrofotometr UV-VIS Shimadzu UV-2600 przy długości fali świetlnej 584 nm. W trakcie pomiarów utrzymywano stałą temperaturę 23°C.

Zakres badań

Przeprowadzono dwie serie pomiarowe, w których stosowano różne prędkości przepływu roztworu przez pętlę cyrkulacyjną. Pozorne prędkości przepływu roztworu w rurce adsorbera wynosiły odpowiednio: $u = 0,0140$ m/s (Rys. 2, seria 1 - punkty zaciemnione) oraz $u = 0,0437$ m/s (Rys. 2, seria 2 – punkty niezaciemnione).



Rys. 2. Wyniki pomiarów – zależność stężenia barwnika w roztworze od czasu adsorpcji

Wyniki

Wyniki pomiarów w postaci zależności stężenia barwnika w roztworze od czasu pomiaru przedstawiono w postaci symboli na rys. 2. Jak widać, przy większej prędkości przepływu cieczy przez adsorber adsorpcja zachodzi znacznie szybciej niż przy prędkości mniejszej. Stężenie C_∞ jest granicznym stężeniem w cieczy, osiąganym w wyniku osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej pomiędzy roztworem a ziarnami. Stężenie to wyznaczone obliczeniowo na podstawie znajomości równowagi adsorpcyjnej badanego układu.

Parametry kinetyczne procesu

Na podstawie wyników pomiarów wyznaczono współczynnik dyfuzji barwnika odniesiony do stężenia w ziarnach adsorbentu D_s oraz współczynniki wnikania masy w fazie ciekłej k_f . Parametry wyznaczone metodą iteracyjną: zakładano ich wartości i na tej podstawie wyznaczano przebiegi stężenia C w funkcji czasu. W tym celu wykorzystywano zależności (15) – (18), a następnie (11), (9) i (7). Jako kryterium zgodności przyjęto sumę kwadratów odchyłek wartości stężeń doświadczalnych i obliczeniowych (liczba pomiarów $n = 12$):

$$SS = \sum_{i=1}^n (C_{i,obl} - C_{i,dosw})^2 = \min \quad (20)$$

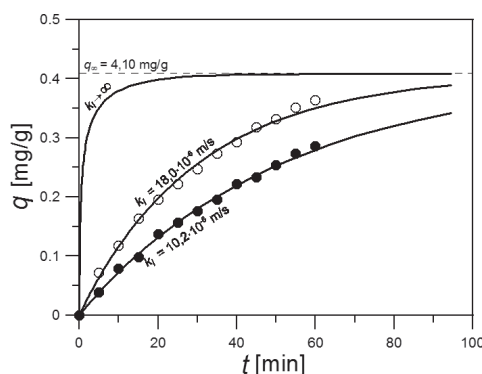
Obliczenia prowadzono oddzielnie dla poszczególnych serii pomiarowych ze względu na ograniczenie liczby estymowanych wielkości. Otrzymano następujące wyniki:

Dla serii 1: $D_s = 85 \cdot 10^{-12}$ m²/s, $k_f = 18,0 \cdot 10^{-6}$ m/s, $SS = 0,00023$

Dla serii 2: $D_s = 100 \cdot 10^{-12}$ m²/s, $k_f = 10,2 \cdot 10^{-6}$ m/s, $SS = 0,00023$.

Zatem wyestymowano wartość współczynnika wnikania masy znacznie większą dla tej serii pomiarowej, w której prędkość cieczy była większa, zgodnie z oczekiwaniami. Do dalszej analizy przyjęto średnią wartość współczynnika dyfuzji $D_s = 92,5 \cdot 10^{-12}$ m²/s ze względu na fakt, że w obu seriach stosowano takie same ziarna adsorbentu. Stosując obliczenia oparte na przybliżonym modelu kinetycznym można łatwo określić czasowy przebieg stężeń składnika w zbiorniku dla przypadku braku oporu przenoszenia masy w fazie ciekłej ($k_f \rightarrow \infty$, $Bi \rightarrow \infty$). Taki hipotetyczny przebieg pokazano na rys. 2. Jest on znacząco różny od przebiegów uzyskanych doświadczalnie co świadczy, że zewnętrzny opór przenoszenia masy ma istotny udział w oporze całkowitym. Na podstawie wyznaczonych wartości k_f oraz średniej wartości D_s wyznaczono obliczeniowe przebiegi zależności stężenia barwnika w zbiorniku w funkcji czasu i przedstawiono je jako linie ciągłe. Ich dobra zgodność z wartościami doświadczalnymi świadczy o tym, że model procesu oparty na równaniu dyfuzji i adsorpcji odpowiada rzeczywistości.

Na rys. 3 przedstawiono interpretację procesu przy użyciu stężeń bezwymiarowych. Linie malejące dotyczą stężenia w fazie ciekłej (Y), linie rosnące odpowiadają stężeniom w fazie stałej (\bar{Q}). Linie zbiegają się przy wartości odpowiadającej osiągnięciu równowagi. Wartość stężeń, przy których linie zbiegają się zależy od współczynnika α i wynika z zależności (8).



Rys. 3. Interpretacja procesu przy użyciu zmiennych bezwymiarowych

- Z przeprowadzonych badań i obliczeń wynika, że;
- Dla ziaren adsorbentu o niewielkim rozmiarze (rzędu 2 mm) udział zewnętrznego oporu przenoszenia masy w całkowitym oporze przenoszenia składnika podczas adsorpcji może być znaczący i nie może być zaniedbywany.
 - Do analizy procesu adsorpcji w zbiorniku można z powodzeniem wykorzystywać przybliżone modele kinetyczne. Badania autorów [Kupiec K. i in., 2014] potwierdziły ich bardzo dobrą zgodność z modelem ścisłym opartym na rozwiązaniu analitycznym.
 - Natężenie przepływu fazy ciekłej w pętli cyrkulacyjnej ma duży wpływ na współczynnik wnikania masy do powierzchni ziaren adsorbentu.
 - Aby przyspieszyć przebieg adsorpcji należy stosować ziarna o niewielkim rozmiarze, a ponadto zapewnić intensywny ruch cieczy omijającej ziarna.

LITERATURA

- Chatzopoulos D., Varma A., 1993. Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase. *AIChE J.*, 39, 2027-2041. DOI: 10.1002/aic.690391213
- Do D.D., 1998. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Imperial College Press, Londyn
- Kowal A.L., Świdarska-Bróz M., 2009. *Oczyszczanie wody: podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. PWN, Warszawa
- Kupiec K., Gwadera M., 2013. Approximations for unsteady state diffusion and adsorption with mass transfer resistance in both phases. *Chem. Eng. Proc.*, 65, 76-82. DOI: 10.1016/j.cep.2012.12.003
- Kupiec K., Gwadera M., Larwa B. 2014. Adsorption in perfect mixing tank – comparison of exact and approximate kinetic models. *Chem. Proc. Eng.*, (w druku)
- Lee J., Kim D.H., 2011. Simple high-order approximations for unsteady-state diffusion, adsorption and reaction in a catalyst: A unified method by a continued fraction for slab, cylinder and sphere geometries. *Chem. Eng. J.* 74, 644-650. DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.029