

# **Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej**

**Mściław L. Paderewski**

50  
lat  
**WT**

---

# Spis treści

## **Przedmowa – 9**

## **Ważniejsze oznaczenia – 11**

## **1 Wstęp – 15**

## **2 Adsorbenty – 17**

- 2.1. Charakterystyka struktury porowatej adsorbentów – 19
- 2.2. Charakterystyka częściej stosowanych adsorbentów – 20
  - 2.2.1. Żele krzemionkowe – 20
  - 2.2.2. Aluminożel – 21
  - 2.2.3. Węgłe aktywne – 21
  - 2.2.4. Sita molekularne – 23

## **3 Charakterystyka złożeń i oporów przepływu płynu przez warstwę adsorbentu – 27**

## **4 Równowagi adsorpcyjne dla układu gaz–ciało stałe – 32**

- 4.1. Adsorpcja jednego składnika na ciele stałym – 32
- 4.2. Izotermy adsorpcji – 36
  - 4.2.1. Liniowa izoterma adsorpcji – 36
  - 4.2.2. Izoterma adsorpcji Freundlicha – 37
  - 4.2.3. Izoterma adsorpcji Langmuira – 38
  - 4.2.4. Izoterma adsorpcji Redlicha–Petersona – 40
  - 4.2.5. Izoterma adsorpcji Kisarowa – 41
  - 4.2.6. Izoterma adsorpcji BET – 41
  - 4.2.7. Izoterma adsorpcji Hüttiga – 47
- 4.3. Potencjałowa teoria adsorpcji – 48
- 4.4. Adsorpcja wysokociśnieniowa – 60
- 4.5. Adsorpcja mieszanin gazowych – 61
  - 4.5.1. Równanie Langmuira rozszerzone przez Markhama i Bentona na mieszaniny gazowe – 61



- 4.5.2. Równanie Langmuira rozszerzone przez Tompkinsa i Younga – 63
- 4.5.3. Równanie Freundlicha–Langmuira – 64
- 4.5.4. Potencjałowa teoria adsorpcji mieszanin gazowych – 64
- 4.6. Kondensacja kapilarna – 66

## **5 Równowagi adsorpcyjne ciecz–ciało stałe – 69**

## **6 Metody wyznaczania izoterm adsorpcji – 77**

- 6.1. Metody statyczne – 78
- 6.2. Wyznaczanie izoterm adsorpcji par metodą dynamiczną – 81
- 6.3. Wyznaczanie izoterm adsorpcji dla układu ciecz–ciało stałe – 83

## **7 Powierzchnia właściwa – 85**

- 7.1. Powierzchnia adsorpcyjna – 85
- 7.2. Powierzchnia złoża – 89

## **8 Metody wyznaczania gęstości i porowatości adsorbentów – 91**

- 8.1. Gęstość ziarnistych adsorbentów – 91
  - 8.1.1. Gęstość ciała stałego – 91
  - 8.1.2. Gęstość pozorna – 95
  - 8.1.3. Gęstość nasypowa złoża – 96
- 8.2. Metody oznaczania porowatości – 96
  - 8.2.1. Sposoby określania struktury adsorbentów – 97
  - 8.2.2. Wyznaczanie objętości właściwej makroporów – 97
  - 8.2.3. Wyznaczanie objętości właściwej mezoporów – 98
  - 8.2.4. Wyznaczanie objętości mikroporów – 99
  - 8.2.5. Oznaczanie porowatości złoża – 101

## **9 Ciepło adsorpcji – 104**

- 9.1. Rodzaje ciepła adsorpcji – 104
  - 9.1.1. Równowagowe ciepło adsorpcji – 104
  - 9.1.2. Izosteryczne ciepło adsorpcji – 107
  - 9.1.3. Różniczkowe ciepło adsorpcji – 108
  - 9.1.4. Całkowite ciepło adsorpcji – 109
  - 9.1.5. Czyste ciepło adsorpcji – 109
  - 9.1.6. Adiabatyczne ciepło adsorpcji – 109
- 9.2. Uprozczone metody obliczania ciepła adsorpcji – 110

## **10 Kinetyka adsorpcji z fazy gazowej – 112**

- 10.1. Dyfuzja w porowatych ziarnach adsorbentu – 115
- 10.2. Transport cząsteczek adsorbentu z fazy gazowej do powierzchni ziaren (dyfuzja zewnętrzna) – 130
- 10.3. Dyspersja osiowa – 135
- 10.4. Kinetyka nieizotermicznej adsorpcji – 137

**11 Kinetyka adsorpcji z roztworów ciekłych – 141**

- 11.1. Model dyfuzji adsorptywu przez film – 142
- 11.2. Model dyfuzji w porach adsorbentu – 145
- 11.3. Wnikanie masy z fazy ciekłej do powierzchni ziaren adsorbentu – 147
- 11.4. Kinetyka adsorpcyjnego suszenia cieczy organicznej w zbiorniku z ruchomą warstwą adsorbentu – 149

**12 Rozdzielanie mieszanin gazowych metodami adsorpcyjnymi – 154****13 Dynamika adsorpcji – 160**

- 13.1. Adsorbery z nieruchomym złożem adsorbentu – 160
- 13.2. Adsorpcja w adsorberach z ruchomym złożem adsorbentu – 188

**14 Modele matematyczne dynamiki adsorpcji jednego składnika – 202**

- 14.1. Modelowanie procesu dynamiki izotermicznej adsorpcji – 202
- 14.2. Modele adsorpcji nieizotermicznej – 212
  - 14.2.1. Model Lezina nieizotermicznej adsorpcji – 214
  - 14.2.2. Uproszczony model adsorpcji adiabatycznej – 214
- 14.2.3. Model komórkowy – 217
- 14.2.4. Ogólne zasady modelowania adsorpcji nieizotermicznej – 219

**15 Modele matematyczne wieloskładnikowej adsorpcji – 222**

- 15.1. Model wieloskładnikowej równowagowej adsorpcji – 222
- 15.2. Model pseudojednoskładnikowej adsorpcji – 227
- 15.3. Modele nierównowagowej wieloskładnikowej adsorpcji – 228
- 15.4. Modele jednoparametrowe – 233
- 15.5. Ogólny model wieloskładnikowej adsorpcji – 235

**16 Kinetyka desorpcji – 237****17 Desorpcja rozpuszczalników organicznych parą wodną – 249****18 Desorpcja gazem inertnym – 261**

- 18.1. Modelowanie nieizotermicznej desorpcji gorącym gazem inertnym – 265
- 18.2. Model izotermicznej desorpcji gazem inertnym rozpuszczalników ze złoża ogrzewanego bezpośrednio prądem elektrycznym – 272

**19 Desorpcja próżniowa – 277**

- 19.1. Metoda obliczania kinetyki izotermicznej desorpcji próżniowej homologicznego szeregu węglowodorów – 278
- 19.2. Metody obliczania dynamiki izotermicznej desorpcji próżniowej – 281
- 19.3. Desorpcja rozpuszczalników organicznych metodą termiczno-próżniową – 286

**20 Adsorpcja zmiennociśnieniowa – 290**

20.1. Wiadomości ogólne – 290

20.2. Modelowanie matematyczne procesu PSA – 295

**Literatura uzupełniająca – 306****Skorowidz – 307**



---

# Przedmowa

---

Adsorpcja znalazła wiele zastosowań w różnych dziedzinach techniki. Do najbardziej atrakcyjnych należy zaliczyć: oczyszczanie powietrza połączone z jednoczesnym odzyskiwaniem adsorbowanej substancji, oczyszczanie wody z rozpuszczonych w niej związków organicznych, suszenie gazów i cieczy organicznych, rozdzielanie mieszanin gazowych i ciekłych, oczyszczanie wody pitnej i ścieków, odzyskiwanie cennych pierwiastków ze ścieków, jak np. złota, srebra i kadmu.

Substancje o właściwościach adsorpcyjnych znalazły również zastosowanie w chromatografii, medycynie i energetyce jądrowej.

Procesy adsorpcyjne są realizowane w technice wieloma metodami, przy użyciu różnej aparatury.

Metody adsorpcyjnego rozdzielania gazów można podzielić na dwa rodzaje:

- 1) adsorpcja zmiennie-temperaturowa, zwana TSA (z ang. Temperature Swing Adsorption),
- 2) adsorpcja zmiennie-ciśnieniowa, zwana PSA (z ang. Pressure Swing Adsorption).

W pierwszej metodzie proces prowadzi się w niskiej temperaturze, natomiast desorpcję i regenerację adsorbentu w temperaturze podwyższonej.

W metodzie drugiej proces adsorpcji przebiega pod zwiększonym ciśnieniem, a desorpcja i regeneracja złoza pod ciśnieniem obniżonym.

Inny podział adsorpcyjnego oczyszczania gazów i cieczy wynika ze sposobu prowadzenia rozdziału mieszaniny w aparatach pracujących w sposób ciągły lub okresowy.

Warto zaznaczyć, że metoda adsorpcyjnego oczyszczania gazów znalazła zastosowanie w załogowych pojazdach kosmicznych oraz w habitatach, tj. urządzeniach, w których przebywają ludzie podczas penetracji złóż mineralnych na dnie mórz i oceanów.

Projektowanie procesów i aparatów adsorpcyjnych wymaga poznania wielu praw i metod obliczania statyki oraz kinetyki adsorpcji i desorpcji zaadsorbowanych związków chemicznych. Mam nadzieję, że podręcznik ten, który jest owocem mojej wieloletniej pracy naukowej, wychodzi naprzeciw zapotrzebowaniu studentów i pracowników wydziałów chemicznych wyższych uczelni na tego typu wiedzę.

Warszawa, styczeń 1999 r.

*M. Pasflewski*

# Ważniejsze oznaczenia

$A$	molowy potencjał adsorpcyjny, J/kmol
$A$	powierzchnia właściwa odniesiona do masy adsorbenta, m <sup>2</sup> /kg
$a'$	adsorpcja, kg/m <sup>3</sup>
$a'_n$	adsorpcja wyrażona w kmol/m <sup>3</sup> złoża
$a$	adsorpcja, kg/kg
$a^*$	adsorpcja równowagowa, kg/kg
$a_d$	adsorpcja dynamiczna, kg/kg
$a_F$	adsorpcja odniesiona do powierzchni adsorbentu, kmol/m <sup>2</sup>
$a_m$	maksymalna adsorpcja monowarstwy, kg/kg
$a_s$	powierzchnia właściwa złoża adsorbentu, m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
$a_u$	adsorpcja użyteczna, kg/kg
$a_z$	adsorpcja szczątkowa, kg/kg
$C$	molowe stężenie adsorptywu w płynie, kmol/m <sup>3</sup>
$C_p$	molowe ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kmol · K)
$c$	stężenie adsorptywu w płynie, kg/m <sup>3</sup>
$c_p$	ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg · K)
$D$	kinematyczny współczynnik dyfuzji, m <sup>2</sup> /s
$D$	średnica kolumny, m
$D'$	pozorny współczynnik dyfuzji, m <sup>2</sup> /s
$De$	efektywny współczynnik dyfuzji, m <sup>2</sup> /s
$D_E$	efektywny współczynnik dyfuzji osiowej, m <sup>2</sup> /s
$D_L$	współczynnik dyfuzji osiowej, m <sup>2</sup> /s
$d_z$	średnica ziaren adsorbentu, m
$E$	charakterystyczna energia adsorpcji, J/kmol
$F$	całkowita powierzchnia ziaren złoża, m <sup>2</sup>
$f$	powierzchnia poprzeczna strugi płynu, m <sup>2</sup>
$G$	strumień masowy płynu, kg/s
$G_m$	molowy strumień płynu, kmol/s
$g$	gęstość strumienia masowego płynu, kg/(m <sup>2</sup> · s)
$g_m$	gęstość molowa strumienia płynu, kmol/(m <sup>2</sup> · s)
$\tilde{g}$	przyspieszenie ziemskie, m/s <sup>2</sup>
$H$	wysokość warstwy adsorbentu, m
$H_0$	wysokość strefy wymiany masy, m
$\Delta H$	równowagowe ciepło adsorpcji, J/kmol
$h_s$	entalpia adsorbentu, J



$J'$	molowy strumień dyfundującej substancji, kmol/s
$k_{pc}$	współczynnik przenikania ciepła, $J/(m^2 \cdot K \cdot s)$
$k_{og}$	współczynnik przenikania masy, m/s
$k_v$	objętościowy współczynnik przenikania masy, 1/s
$k$	współczynnik krętości porów
$k_c$	współczynnik wnikania masy, m/s
$L$	długość ziarna, mm
$l$	długość porów, m
$M$	ciężar cząsteczkowy, kg/kmol
$m$	masa, kg
$\dot{m}$	strumień masowy, kg/s
$N'$	gęstość strumienia molowego adsorbowanej (desorbowanej) substancji, kmol/(m <sup>2</sup> · s)
$n$	liczba moli
$P$	parachora
$p_A$	prężność parcjalna adsorptywu, Pa
$p_c$	ciśnienie całkowite gazu, Pa
$p_s$	prężność nasycenia, Pa
$Pe$	liczba Pecleta
$q$	stosunek masy zdesorbowanej substancji do masy adsorbentu, kg/kg
$q_u$	izosteryczne ciepło adsorpcji, J/kmol
$q_a$	ciepło adsorpcji, J/kmol
$R$	promień ziarna, m
$R$	stała gazowa, 8314 J/(kmol · K)
$r$	odległość promieniowa, m
$Re$	liczba Reynoldsa
$S$	entropia właściwa, J/(kg · K)
$Sc$	liczba Schmidta
$Sh$	liczba Sherwooda
$T$	temperatura bezwzględna, K
$t$	temperatura, °C
$u$	prędkość przesuwania się frontu adsorpcji, m/s
$V_c$	całkowita objętość złoża, m <sup>3</sup>
$V_0$	objętość gazu znajdującego się pomiędzy ziarnami złoża, m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	strumień objętościowy, m <sup>3</sup> /s
$v$	wielkość adsorpcji w monowarstwie, m <sup>3</sup> /kg
$v_z$	objętość ziarna, m <sup>3</sup>
$W$	objętość adsorbentu przypadająca na jednostkę masy adsorbentu (adsorpcja objętościowa), m <sup>3</sup> /kg
$W_0$	objętość mikroporów, m <sup>3</sup> /kg
$w$	prędkość gazu w kolumnie, m/s
$w_p$	prędkość pozorna gazu liczona na przekrój pustego adsorbentu, m/s
$\bar{X}$	stosunek molowy adsorptywu do pozostałych składników w cieczy, kmol/kmol
$X$	stosunek masowy adsorptywu do pozostałych składników w cieczy, kg/kg
$x$	ułamek molowy w fazie ciekłej
$x$	współrzędna osiowa, m
$\bar{Y}$	stosunek molowy adsorptywu do składników gazu inertnego, kmol/kmol
$Y$	stosunek masowy adsorptywu do składników gazu inertnego, kg/kg
$y$	ułamek molowy w fazie gazowej
$\alpha_v$	współczynnik wnikania ciepła, $J/(m^2 \cdot K \cdot s)$
$\beta$	współczynnik powinowactwa adsorbowanych substancji
$\beta_k$	współczynnik wnikania masy, kg/(m <sup>2</sup> · s)
$\beta_v$	objętościowy współczynnik wnikania masy, 1/s

$\varepsilon$	porowatość złoza, $\text{m}^3/\text{m}^3$
$\varepsilon_z$	porowatość ziarna, $\text{m}^3/\text{m}^3$
$\gamma$	stopień desorpcji, $\text{kg}/\text{kg}$
$\varphi$	współczynnik symetrii krzywej wyjścia
$\eta$	sprawność
$\mu$	dynamiczny współczynnik lepkości, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\sigma$	napięcie powierzchniowe, $\text{N}/\text{m}$
$\rho$	gęstość gazu, $\text{kg}/\text{m}^3$
$\tau$	czas, $\text{s}$

**Indeksy**

A, B	składniki mieszaniny
c	odnosi się do całkowitej ilości adsorbentu
C	ciecz
F	adsorpcja odniesiona do powierzchni adsorbentu
g	gaz
i	liczba składników
j	liczba równań
k	wartość końcowa
m	mieszanina gazów
p	wartość początkowa
śr	wartość średnia
x, y, z	współrzędne przestrzenne
1, 2	liczba składników mieszaniny

Proces adsorpcji ma zastosowanie w różnych dziedzinach techniki i dotyczy układów adsorbent stały–gaz oraz adsorbent stały–ciecz.

Adsorpcja oznacza zjawisko zmian stężenia substancji na powierzchni graniczących ze sobą faz. Ze względu na naturę działających sił rozróżniamy adsorpcję chemiczną i fizyczną.

W przypadku adsorpcji chemicznej występują siły warunkujące powstanie na powierzchni ciała stałego nowego związku chemicznego, a ciepło adsorpcji chemicznej jest tego samego rzędu, co ciepło reakcji chemicznej.

Adsorpcja fizyczna jest powodowana siłami oddziaływań międzycząsteczkowych. Między cząsteczkami substancji o dowolnym stanie skupienia działają siły Van der Waalsa, które równoważą się w głębi fazy. Natomiast cząsteczki znajdujące się na powierzchni stykających się faz podlegają działaniu nie zrównoważonych sił adhezji skierowanych prostopadle do płaszczyzny powierzchni granicznej. Równowaga sił zostaje przywrócona dzięki zmianie liczby cząsteczek na powierzchni granicznej w stosunku do liczby cząsteczek w głębi fazy. W zależności od rodzaju faz granicznych proces adsorpcji można rozpatrywać w następujących układach:

- a) ciało stałe–gaz,
- b) ciało stałe–ciecz,
- c) ciecz–gaz,
- d) ciecz–ciecz.

Dwa pierwsze układy mają znaczenie praktyczne i stanowią podstawę metod adsorpcyjnych, polegających



na pochłanianiu pewnych substancji z otoczenia na powierzchni ciał stałych o rozwiniętej powierzchni.

Szczególnie dużego znaczenia nabrała metoda adsorpcyjna usuwania par rozpuszczalników organicznych z powietrza. Jeżeli stężenie związków organicznych wynosi  $1 - 20 \text{ g/m}^3$  powietrza, to odzyskiwanie tych substancji prowadzi się metodą adsorpcyjną na węglach aktywnych, najczęściej w aparatach pracujących okresowo (na jednym ładunku węgla aktywnego przeprowadza się zwykle 1000 cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych).

Oplącalność metody adsorpcyjnej do odzyskiwania rozpuszczalników zależy od stężenia tych substancji w powietrzu. Niżej podano wartości stężenia wybranych związków chemicznych występujących w powietrzu, których odzyskiwanie przynosi korzyści ekonomiczne

- octan butylu  $c \geq 1,5 \text{ g/m}^3$ ,
- aceton  $c \geq 2,0 \text{ g/m}^3$ ,
- benzen  $c \geq 2,0 \text{ g/m}^3$ ,
- etanol  $c \geq 1,8 \text{ g/m}^3$ ,
- octan etylu  $c \geq 2,1 \text{ g/m}^3$ .

Z procesem adsorpcji są związane następujące pojęcia:

- 1) adsorbent – ciało stałe, na którego powierzchni lub w jego porach następuje zagęszczenie pochłanianej substancji,
- 2) adsorptyw – substancja pochłaniana przez adsorbent, będąca w fazie gazowej lub ciekłej,
- 3) adsorbat – substancja pochłonięta przez adsorbent, znajdująca się na powierzchni lub w porach ciała stałego.

---

Zgodnie z ogólną klasyfikacją adsorbenty dzielimy na porowate i nieporowate [7], [13], [18]. Adsorbenty nieporowate otrzymuje się w wyniku strącania krystalicznych osadów, jak np.  $\text{BaSO}_4$ , oraz mielenia szklistych lub krystalicznych ciał stałych. Adsorbenty takie mają niewielką powierzchnię właściwą, nieprzekraczającą  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , najczęściej ok.  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Z tego względu są stosowane w praktyce w ograniczonym zakresie.

Adsorbenty porowate natomiast mają powierzchnię adsorpcyjną właściwą znacznie większą, tj.  $800 - 1800 \text{ m}^2/\text{g}$ . Tak wielka powierzchnia wynika z bardzo dużej powierzchni porów znajdujących się wewnątrz ziaren adsorbentu. Natomiast powierzchnia zewnętrzna ziaren jest tego samego rzędu, co powierzchnia adsorbentów nieporowatych.

Dla celów przemysłowych adsorbenty do oczyszczania gazów są formowane w postaci granulek, kulek lub walców. Do najczęściej stosowanych w praktyce należą: silikażele, aluminożele, różne odmiany węgla aktywnego i sita molekularne.

Porowate adsorbenty o dużej powierzchni właściwej otrzymuje się zwykle dwiema metodami.

1. Metoda polegająca na zbudowaniu sztywnego szkieletu adsorbentu z małych cząstek o rozmiarach koloidalnych. Cząsteczki zlepiają się lub zrastają w miejscach zetknięcia, tworząc szkielet o olbrzymiej powierzchni wewnętrznej. Za pomocą tej metody uzyskuje się: żele krzemionkowe, aluminożel, aktywowany tlenek magnezu i sita molekularne.

2. Metoda polegająca na działaniu aktywnymi gazami lub cieczami [13] na szerokoporowate lub nieporowate ciała stałe (koks, szkło). W ten sposób otrzymuje się węgiel aktywny i aktywowane szkła porowate.

Obiema metodami uzyskuje się porowate struktury ciała stałego o mniej lub bardziej rozwiniętej powierzchni. Charakterystykę struktury porowatej ziaren nazywamy teksturą adsorbentu. Niezależnie od charakteru chemicznego substancji, z której jest zbudowana dana grupa adsorbentów, wykazuje ona dużą chłonność sorpcyjną dzięki sieci porów. Średnice porów adsorbentów zmieniają się w szerokim zakresie od kilku dziesiątych do kilkuset nanometrów.

Rzadko kiedy adsorbenty są monodispersyjne. W większości przypadków mają pory o różnych średnicach.

Wielkość i energia adsorpcji odniesione do jednostki masy adsorbentu zależą nie tylko od natury powierzchni adsorbentu i adsorbowanej cząsteczki, ale również od jego tekstury [10]. Pory mogą się różnić zarówno rozmiarami, jak i kształtem. Gdy kształt porów jest cylindryczny, mówi się o ich promieniu. Ze względu na wielkość promieni porów adsorbenty dzielimy na trzy typy strukturalne [4]: mikroporowate, o porach przejściowych i szerokoporowate.

1. Mikropory – są to pory, których rozmiary są porównywalne z wymiarami adsorbowanych cząsteczek. Efektywne promienie są mniejsze od  $1,5 \cdot 10^{-9}$  m (15 Å). W procesie adsorpcji mikropory te wypełniają się adsorbowaną substancją. Podstawową cechą adsorbentu porowatego jest objętość właściwa mikroporów, tj. objętość mikroporów odniesiona do jednostki masy adsorbentu. W przypadku adsorbentów przemysłowych wielkość ta w przybliżeniu wynosi  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a powierzchnia właściwa  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

2. Pory przejściowe (mezopory) – są to pory, których promienie efektywne są większe od adsorbowanych cząsteczek i wynoszą  $1,5 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-7}$  m. W mezoporach siły adsorpcyjne występują tylko w niewielkiej odległości od ścianek. Na powierzchni mezoporów zachodzi monomolekularna i polimolekularna adsorpcja. Możliwa jest w nich również kondensacja kapilarna. Podstawowymi wielkościami charakteryzującymi mezopory są: powierzchnia właściwa, objętość porów oraz funkcja rozkładu objętości porów wg ich przeciętnej średnicy. W zależności od stopnia rozkładu objętości porów i ich efektywnych średnic powierzchnia właściwa mezoporów wynosi  $10 - 400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

3. Makropory – mają efektywne promienie większe od  $2 \cdot 10^{-7}$  m. Ich powierzchnie właściwe są małe i wynoszą  $0,5 - 2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Adsorpcja w makroporach jest bardzo mała w stosunku do adsorpcji w mikro- i mezoporach. Makropory służą do transportu adsorbowanych substancji od powierzchni ziarna do porów o mniejszych średnicach [14].

Podstawowymi elementami charakterystyki jakości [8] struktury porowatej adsorbentów są:

- a) kształt powierzchni bocznej porów,
- b) kształt przekroju poprzecznego porów; płaszczyzna i forma przekroju z reguły zmienia się wzdłuż ich długości,
- c) profil porów w przekroju podłużnym,



d) krętość kanału porów; może ona powodować, że droga migracji adsorbowanych cząstek do wnętrza ziaren adsorbentu jest dłuższa od promienia ziaren adsorbentu, przy czym w takich samych warunkach szybkość adsorpcji jest większa dla adsorbentów o mniej krętych porach,

e) rodzaje połączeń porów (dzielimy je na obustronnie otwarte i na otwarte z jednej strony),

f) położenie porów (dzielimy je na uporządkowane i nieuporządkowane),

g) połączenie elementów ciała stałego; elementy porowatego ciała stałego mogą być połączone ze sobą i tworzyć sztywny szkielet albo składać się z oddzielnych, przylegających do siebie ziaren.

## 2.1. Charakterystyka struktury porowatej adsorbentów

Strukturę porowatą adsorbentów charakteryzują

- 1) funkcja rozkładu porów wg ich rozmiarów,
- 2) współczynnik krętości porów.

Rozróżnia się całkową i różniczkową funkcję rozkładu objętości porów w zależności od ich promienia [11]. Funkcja całkowita przedstawia zależność między częścią porowatości ziarna  $\varepsilon_r$  a objętością porów o promieniu  $r$ , mniejszym od rozpatrywanego

$$\varepsilon_r = f(r) \quad (2.1)$$

gdzie  $\varepsilon_r$  jest to część całkowitej porowatości ziarna  $\varepsilon_z$ , którą tworzą pory w zakresie promieni od  $r_{\min}$  do  $r$  rozpatrywanego. Dla  $r = r_{\max}$  wielkość  $\varepsilon_r$  jest równa całkowitej porowatości ziarna  $\varepsilon_z$ . Porowatość ziaren definiujemy jako stosunek objętości porów  $v_p$  do objętości ziaren  $v_z$

$$\varepsilon_z = v_p/v_z \quad (2.2)$$

Całkowitą porowatość ziarna  $\varepsilon_z$  można też obliczyć z zależności

$$\varepsilon_z = \frac{\rho_s - \rho_p}{\rho_s} \quad (2.3)$$

gdzie:  $\rho_s$  – gęstość ciała stałego, z którego jest zbudowane ziarno adsorbentu,  $\text{kg/m}^3$ ;  $\rho_p$  – gęstość pozorną ziarna adsorbentu,  $\text{kg/m}^3$ ;

$$\rho_p = \frac{m_s + m_g}{v_z} \quad (2.4)$$

gdzie:  $m_s$  – masa ciała stałego,  $\text{kg}$ ;  $m_g$  – masa gazu w porach adsorbentu,  $\text{kg}$ .

Pochodną funkcji całkowitej po promieniu nazywa się różniczkową funkcją rozkładu

$$f(r) = \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial r} \quad (2.5)$$

Charakteryzuje ona gęstość rozkładu objętości porów wg rozmiaru promienia. Całkowitą porowatość ziarna określa całka

$$\varepsilon_z = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial r} dr \quad (2.6)$$

Współczynnik krętości  $k$  jest równy stosunkowi długości kanału pora  $l$  do średniej długości ziarna  $L$

$$k = \frac{l}{L} \quad (2.7)$$

Zaobserwowano, że współczynnik ten jest funkcją porowatości ziarna adsorbentu

$$k = f(\varepsilon_z) \quad (2.8)$$

## 2.2. Charakterystyka częściej stosowanych adsorbentów

### 2.2.1. Żele krzemionkowe

Silikażel ma zastosowanie przede wszystkim do suszenia gazów i cieczy organicznych [13]. Żel krzemionkowy stosuje się na skalę przemysłową w postaci zmielonej lub granulek. Jego skład określa się wzorem  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Żel wytwarza się, działając kwasem siarkowym na krzemian sodu, a uzyskaną mieszaninę poddaje koagulacji, w wyniku czego powstaje hydrożel. Otrzymany produkt przemycza się wodą w celu usunięcia siarczanu sodu. W zależności od metody wytwarzania, uzyskuje się żele wąskoporowate (pory o średnicy  $1,5 \cdot 10^{-9}$  m) lub szerokoporowate (pory o średnicy  $6 \cdot 10^{-9}$  m).

Żele krzemionkowe wykazują silne powinowactwo do wody i dużą pojemność adsorpcyjną, dzięki czemu są dobrym środkiem osuszającym. Przeciętny skład chemiczny żelu krzemionkowego podano w tab. 2.1.

Do regeneracji uwodnionego silikażelu wykorzystuje się zjawisko zmniejszania pojemności adsorpcyjnej wraz ze wzrostem temperatury. W aparatach kolumnowych do regeneracji stosuje się gorące powietrze, które przepływa przez złożę w kierunku odwrotnym do kierunku prowadzenia procesu adsorpcji. Temperatura gazu na wlocie do kolumny powinna być wyższa od  $150^\circ\text{C}$ .

TABELA 2.1. Przeciętny skład żelu krzemionkowego

Związek chemiczny	Wzór chemiczny	Zawartość (%)
Krzemionka	$\text{SiO}_2$	99,71
Tlenek żelaza(III)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,03
Tlenek glinu	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,10
Tlenek tytanu(IV)	$\text{TiO}_2$	0,09
Tlenek sodu	$\text{Na}_2\text{O}$	0,02
Tlenek wapnia	$\text{CaO}$	0,01
Tlenek cyrkonu	$\text{ZrO}_2$	0,01
Inne substancje		0,03

### 2.2.2. Aluminożel

Aktywowany tlenek glinu (aluminożel) jest to porowata, bezpostaciowa odmiana tlenku glinu zawierająca niewielkie ilości innych substancji. Przeciętny skład chemiczny aluminożelu podano w tab. 2.2.

TABELA 2.2. Przeciętny skład aluminożelu

Związek chemiczny	Wzór chemiczny	Zawartość (%)
Tlenek glinu	$\text{Al}_2\text{O}_3$	92,00
Strata prażeniowa	$\text{H}_2\text{O}$	6,98
Tlenek sodu	$\text{Na}_2\text{O}$	0,80
Tlenek krzemu	$\text{SiO}_2$	0,10
Tlenek żelaza (III)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,10
Tlenek tytanu	$\text{TiO}_2$	0,02

Aluminożel ma zastosowanie do osuszania powietrza. Jego regenerację prowadzi się podobnie jak silikażelu. Adsorbent ten znalazł zastosowanie do oczyszczania powietrza z lotnych związków fluoru [2]. Adsorpcyjną metodę oczyszczania gazów ze związków fluoru opracowano w firmie Aluminium Company of Canada Ltd ALCAN i po raz pierwszy na skalę przemysłową zastosowano w norweskiej hucie aluminium A/S Ardøløg Sunndal Verke w 1971 r. Metoda ta polega na adsorpcji fluorowodoru na ziarnach tlenku glinu wzbogaconego w odmianę krystalograficzną gamma. Aluminożel nadaje się również do usuwania jonów fluoru z roztworów wodnych.

### 2.2.3. Węgłe aktywne

Węgiel aktywny otrzymuje się w wyniku karbonizacji i aktywacji materiałów zawierających ten pierwiastek. Produktem prostej karbonizacji, tj. pirolizy materiału wyjściowego bez dostępu powietrza i dodatku odczynników jest substancja praktycznie nieaktywna. Jej powierzchnia właściwa wynosi kilka  $\text{m}^2/\text{g}$ . Adsor-

bent o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej i dużej porowatości otrzymuje się głównie w wyniku aktywacji zwęglonego materiału wyjściowego dwutlenkiem węgla lub parą wodną w temp. 700 – 1100°C.

Podczas karbonizacji najpierw jest usuwany wodór i tlen oraz smoła, a wolne atomy węgla tworzą strukturę krystalograficzną w postaci elementarnych kryształów grafitowych. Taki produkt poddaje się aktywacji gazami w wysokiej temperaturze.

Węgiel aktywny otrzymuje się również w wyniku jego karbonizacji z dodatkiem czynników aktywujących, np. chlorku cynku.

TABELA 2.3. Charakterystyka niektórych węgli aktywnych

	Węgiel N	Węgiel A	Masa chłonna	Carbosorbit	Carbopol Z-O-4
Geometria ziaren adsorbentu: cylindry					
średni promień (m)	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$0,845 \cdot 10^{-3}$	$0,79 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
średnia długość (m)	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$
Promień zastępczy kuli o tej samej objętości co ziarno $r$ (m)	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$1,115 \cdot 10^{-3}$		$1,34 \cdot 10^{-3}$
Powierzchnia kuli o promieniu $r$ (m <sup>2</sup> )	$5,538 \cdot 10^{-5}$	$1,155 \cdot 10^{-5}$	$1,557 \cdot 10^{-5}$	$6,179 \cdot 10^{-5}$	$1,645 \cdot 10^{-5}$
Masa 1000 ziaren (kg)	$2,508 \cdot 10^{-2}$	27,3	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$4,19 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$
Objętość porów w m <sup>3</sup> /kg · 10 <sup>3</sup>					
a) całkowita	0,8473	0,5983	0,5687	0,3205	0,5413
b) mikroporów	0,4568	0,3837	0,2889	0,0555	0,3356
c) porów przejściowych	0,2486	0,1673	0,1352	0,1146	0,0819
d) makroporów	0,1419	0,0473	0,1446	0,1504	0,1238
Udział objętości porów (%)	54,54	44,63	43,0	29,15	35,6
Gęstość pozorna (kg/m <sup>3</sup> )	643,7	745,9	756,0	909,4	658,3
Gęstość rzeczywista (kg/m <sup>3</sup> )	1416,1	1346,9	1326,0	1283,5	1022,7
Gęstość nasypowa (kg/m <sup>3</sup> )	386	465	453	470	164
Średni promień mikroporów (nm)	1,18	1,14	1,15	1,73	1,04

Adsorbenty węglowe są zbudowane z kryształów składających się z warstw grafitowych, powiązanych ze sobą nieregularnie. W zależności od materiału wyjściowego, warunków prowadzenia karbonizacji i sposobu aktywacji, adsorbenty węglowe różnią się między sobą strukturą kapilarną. Badania adsorbentów węglowych wykazały istnienie w nich makro-, mezo- i mikroporów. Adsorbenty węglowe nadają się przede wszystkim do usuwania z powietrza par związków organicznych, oczyszczania wody pitnej i usuwania z wody związków organicznych [13] oraz SO<sub>2</sub> z gazów spalinowych [10]. Badania nad przydatnością krajowych sorbentów węglowych do oczyszczania wody i odzyskiwania rozpuszczalników organicznych prowadzono w latach 1971–1997 w Zakładzie Podstaw Inżynierii i Maszynoznawstwa Chemicznego Politechniki

Szczecińskiej. Zbadano podstawowe właściwości węgla aktywnych produkowanych przez Laboratorium Suchej Destylacji Drewna w Hajnówce, a wyniki opublikowano w pracy [12]. Na ich podstawie scharakteryzowano pięć rodzajów polskich węgla aktywnych (tab. 2.3).

## 2.2.4. Sita molekularne

**Zeolity.** Są to krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych oraz metali dwuwartościowych. Ich struktura jest zbudowana z elementarnych tetraedrów  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  połączonych ze sobą wspólnymi jonami tlenu. Adsorbenty te mają jednorodne pory o średnicy 0,3 – 1,1 nm. Rozmiar i kształt porów w siatce krystalicznej decydują o tym, które cząsteczki mogą wejść do wnętrza kryształów, a które pozostają na zewnątrz.

Tetraedry są zbudowane z cząsteczek  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$ . Łączą się one ze sobą, tworząc poliedry stanowiące zasadnicze elementy w sieci przestrzennej zeolitu. W zależności od przestrzennego ułożenia poliedrów i ich połączeń otrzymuje się różne strukturalne odmiany sit molekularnych. W zależności od budowy kryształów zeolity dzielimy na trzy typy: A, X i Y.

W glinokrzemianach krzem występuje jako pierwiastek czterowartościowy. Wypadkowa oddziaływań ładunków elektrycznych w czworoscianach krzemotlenowych  $\text{SiO}_4$  jest równa zeru. Natomiast wypadkowy ładunek elektryczny czworoscianu  $\text{AlO}_4$  jest ujemny. Ładunek ujemny jest kompensowany ładunkiem dodatnim wbudowanych w sieć kryształów jonów sodu lub potasu. Kationy metali alkalicznych łatwo ulegają wymianie jonowej, co jest wykorzystywane do otrzymywania różnych odmian zeolitów. Do sieci przestrzennej zeolitu wprowadza się najczęściej jony wapnia i magnezu.

Rozmiar otworów wejściowych, określających właściwości zeolitów, zależy od położenia pierścieni tlenu w szkieletcie sita molekularnego. Zeolity typu A należą do odmian niskokrzemowych. Stosunek  $\text{SiO}_2$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest mniejszy od 2.

Kwasoodporność zeolitów zwiększa się ze wzrostem tego wskaźnika. Zeolity typu A rozkładają się w środowisku kwaśnym. W skład zeolitu wchodzi kationy, które stanowią miejsca adsorpcji i decydują o kształcie izotermy adsorpcji oraz o selektywności adsorpcji.

W zeolicie 4A (NaA) stosunek  $\text{Na}_2\text{O}$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosi około 0,93. W jednej komórce elementarnej zeolitu znajduje się 12 jonów sodu.

Zeolity typu X w postaci odwodnionej składają się z  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Stosunek molowy  $\text{SiO}_2$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosi 2,2 – 3,3. Zdolność adsorpcyjna zeolitów typu X jest większa od zeolitów typu A.

W zeolitach typu Y stosunek molowy  $\text{SiO}_2$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosi 3,1 – 6,0. Wykazują one zwiększoną kwasoodporność i większą odporność na temperaturę. Ten typ zeolitów znalazł zastosowanie w petrochemii. W zależności od średnicy otworu wejściowego znane są dwie klasyfikacje zeolitów: amerykańska

i rosyjska. W tabeli 2.4 podano częściej stosowane zeolity wg klasyfikacji amerykańskiej i odpowiadającej jej rosyjskiej.

TABELA 2.4. Wymiary porów zeolitów wg różnych klasyfikacji

Klasyfikacja	Typy zeolitów				
Amerykańska	3A	4A	5A	10X	13X
Rosyjska	KA	NaA	CaA	CaX	NaX
Średnica otworów wejściowych (nm)	0,3	0,4	0,5	0,8	0,9

O możliwości adsorpcji konkretnego związku na zeolitach decydują średnice otworu wejściowego do sit molekularnych i krytycznej cząsteczki. W tabeli 2.5 przedstawiono średnice krytyczne cząsteczek niektórych pierwiastków i związków chemicznych.

TABELA 2.5. Średnice krytyczne cząsteczek niektórych pierwiastków i związków chemicznych

Pierwiastek lub związek chemiczny	Średnica krytyczna cząsteczki (nm)	Pierwiastek lub związek chemiczny	Średnica krytyczna cząsteczki (nm)
He	0,200	N <sub>2</sub>	0,300
Ne	0,320	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,240
Ar	0,383	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,425
Kr	0,394	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,444
Xe	0,437	H <sub>2</sub> O	0,260
CH <sub>4</sub>	0,400	CH <sub>3</sub> OH	0,300
CF <sub>4</sub>	0,533	CO	0,320
CCl <sub>4</sub>	0,688	CO <sub>2</sub>	0,280
CBr <sub>4</sub>	0,746	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	0,688
Cl <sub>2</sub>	0,822	NH <sub>3</sub>	0,380
SF <sub>6</sub>	0,606	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,510
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,688	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,560
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	0,533	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> i wyższe	0,489
H <sub>2</sub>	0,240	n-parafiny	
O <sub>2</sub>	0,280	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> i wyższe izoparafiny	0,558

Na podstawie właściwości sitowo-molekularnych Barrer [1] podzielił zeolity na klasy, będące podstawą do określenia, które związki chemiczne będą lub nie będą adsorbowane na adsorbentach cząsteczkowych (tab. 2.6).

Znane są cztery metody regeneracji sit molekularnych

- 1) desorpcja w podwyższonej temperaturze,
- 2) desorpcja pod obniżonym ciśnieniem,
- 3) płukanie złoża gazem obojętnym,
- 4) wypieranie adsorbatu substancją łatwiej się desorbującą w podwyższonej temperaturze.

Najczęściej do regeneracji sit molekularnych stosuje się gorący gaz obojętny. Temperatura regeneracji zależy od desorbowanej substancji. W przypadku usuwania zaadsorbowanej wody sita molekularne wygrzewa się w temperaturze wyższej od 350°C.

TABELA 2.6. Rodzaje substancji dobrze adsorbowanych na poszczególnych sitach molekularnych

Adsorbent				
3A	4A	5A	10X	13X
He, Ne, Ar, CO, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Kr, Xe, H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> do C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br, CH <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> F <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH, CH <sub>3</sub> I, CF <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , cyklopropan, freon 12	SF <sub>6</sub> , CHCl <sub>3</sub> , CHBr <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> I, izobutan, izotetradekan, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , cykloheksan, tiofen, furfurol, pirydyna, dioksan, C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl, (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O, freon 112	1,3,5-trójetyloben- zen, dziesięciowo- dorchryzen

**Sita węglowe.** Należą one do nowego typu adsorbentów węglowych. Metoda otrzymywania sit molekularnych z węgla kamiennego jest opisana w pracy Jüntgena i wsp. [6]. Do produkcji sit węglowych używa się też różnego rodzaju polimerów [3], [9]. Do pierwszych prac nt. kinetyki adsorpcji i dyfuzji małych cząsteczek adsorptywu (O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>) w ziarnach węglowych sit molekularnych należą opracowania Ruthvena i wsp. [5], [15] i [16], którzy wykazali dużą selektywność tego adsorbentu względem adsorbowanych substancji. W praktyce sita węglowe znalazły zastosowanie do rozdzielania mieszanin gazowych metodą zmiennociśnieniowej adsorpcji (PSA) [5], [17].

## Literatura

1. Barrer M.M.: *Brit. Chem. Eng.* 1959, 5, 267.
2. Basiukaję R., Paderewski M.: *Prace Nauk. Polit. Szczecińskiej*. 1988, 352, 17.
3. Chihara K., Suzuki M.: *Carbon* 1979, 17, 339.
4. Dubinin M.M.: *Adsorpcja i Porowatość*. Warszawa, WNT 1975.
5. Hassan M.M., Ruthven D.M., Raghavan N.S.: *Chem. Eng. Sci.* 1997, 41, 1333.
6. Jüntgen H., Knoblauch K., Harder K.: *Fuel*. 1981, 60, 817.
7. Kielew N.W.: *Podstawy techniki adsorpcyjnej*. Warszawa, WNT 1980.
8. Kisarow W.M.: *Ż.Ch.O.* 1969, 14, (4), 388.
9. Koresh J., Soffer A., Soffer A.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1980, 76, 2457.
10. Lowell P.S., Schwitzgebel K., Parsans T.B., Sladek K.J.: Selection of Metal Oxides for Removing SO<sub>2</sub> from Flue Gas. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1971, 10, 384.



11. Ościk J.: *Adsorpcja*. Warszawa. PWN 1979.
12. Paderewski M., Zaborowska A.: *Prace Nauk. Polít. Szczecińskiej*. 1979. 117, 65.
13. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin. Wyd. Polít. Szczecińskiej 1980.
14. Rudabasza S.P.: *Massopierenos w sistemach twiordoj fazoj*. Moskwa. Chimija 1977.
15. Ruthven D.M., Raghavan M.S., Hassan M.M.: *Chem. Eng. Sci.* 1986. 41, 1325.
16. Ruthven D.M.: *Chem. Eng. Sci.* 1992. 47, 4305.
17. Shirley A.J., Lemcoff N.O.: *AIChE Journal* 1997. 43, 419.
18. Young D.M., Crowell A.D.: *Fizyczna adsorpcja gazów*. Warszawa. PWN 1968.

## Charakterystyka złoża i oporów przepływu płynu przez warstwę adsorbentu

W większości przypadków proces adsorpcji prowadzi się w kolumnach wypełnionych granulowanym adsorbentem, nazywanym złożem. Między ziarnami ciała stałego występują wolne miejsca tworzące kanały, przez które podczas procesu adsorpcji przepływa oczyszczany płyn [4]. Stosunek wolnej przestrzeni  $V_0$  do objętości całkowitej  $V_c$  ziaren i przestrzeni międzyziarnowej nazywamy porowatością złoża  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{V_0}{V_c} \quad (3.1)$$

Stosunek masy ziarna  $m_z$  do objętości ziarna  $v_z$  nazywamy

a) w przypadku materiałów nieporowatych – gęstością ciała stałego  $\rho_s$

$$\frac{m_z}{v_z} = \frac{m_s}{v_s} = \rho_s \quad (3.2)$$

b) w przypadku ziaren porowatych – gęstością pozorną  $\rho_p$

$$\frac{m_z}{v_z} = \rho_p \quad (3.3)$$

Stosunek masy złoża  $m_c$  do jego objętości  $V_c$  nazywamy gęstością nasypową  $\rho_n$  złoża

$$\frac{m_c}{V_c} = \rho_n \quad (3.4)$$

Objętość złoża równa się sumie objętości ziaren  $\Sigma v_z$  i objętości gazu znajdującego się między ziarnami  $V_0$



$$V_c = \sum v_z + V_0 \quad (3.5)$$

Całkowita masa ładunku syckiego (złoża)  $m_c$  jest sumą masy ziaren ciała stałego  $\sum m_s$  oraz płynu  $m_0$  znajdującego się między ziarnami

$$m_c = \sum m_z + m_0 \quad (3.6)$$

$$V_c \rho_n = \rho_p \sum v_z + \rho_g V_0 \quad (3.7)$$

Po podstawieniu (3.5) do (3.7) otrzymujemy wzór

$$V_c \rho_n = \rho_p (V_c - V_0) + \rho_g V_0 \quad (3.8)$$

po przekształceniu przyjmuje on postać

$$\frac{V_0}{V_c} = \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p - \rho_g} \quad (3.9)$$

Porowatość złoża obliczamy z równania

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p - \rho_g} \quad (3.10)$$

Gęstość nasypową wyznacza się w atmosferze powietrza pod normalnym ciśnieniem w temp. 20°C. Gęstość powietrza między ziarnami  $\rho_g$  jest znacznie mniejsza od gęstości pozornej  $\rho_p$ , stąd

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p} \quad (3.11)$$

Wielkość porowatości złoża ma bardzo istotny wpływ na opory przepływu płynu oczyszczanego przez kolumnę wypełnioną adsorbentem. Wielkość tych oporów zależy także od zewnętrznej powierzchni ziaren adsorbentu  $F$  oraz ich średnicy zastępczej  $d_z$ . Stosunek powierzchni zewnętrznej ziaren  $F$  do objętości złoża  $V_c$  nazywamy powierzchnią właściwą wypełnienia  $a_s$

$$\frac{F}{V_c} = a_s \quad (3.12)$$

Do obliczania spadku ciśnienia płynu przepływającego przez nieruchome złożo adsorbenta są wykorzystywane różne modyfikacje równania Darcy'ego-Weisbacha. Jeżeli przyjmiemy, że przepływ płynu przez złożo z prędkością  $w_k$  przebiega w  $n$  kanalikach o przeciętnej średnicy  $d_k$  utworzonych przez ziarna złoża, to spadek ciśnienia  $\Delta p$  na złożu wysokości  $h$  można opisać równaniem

$$\Delta p = \lambda_k \frac{h}{d_k} \frac{w_k^2 \rho}{2} \quad (3.13)$$

Na podstawie równania (3.13) opracowano różne sposoby obliczania oporów przepływu płynu przez złożo nieruchome. Do obliczeń stosuje się najczęściej metody:

- a) przedstawioną w podręczniku Kocha i Noworyty [3],
- b) przedstawioną w podręczniku Ciborowskiego [1],
- c) Zaworonkowa [5].

W pierwszym przypadku spadek ciśnienia oblicza się ze wzoru

$$\Delta p = \lambda_r \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{h}{d_{zs}} w_p^2 \rho \quad (3.14)$$

gdzie prędkość pozorną  $w_p$  oznacza średnią prędkość płynu podaną w przeliczeniu na przekrój pusty kolumny, tj. stosunek strumienia objętościowego płynu  $\dot{V}$  do przekroju kolumny  $f$

$$w_p = \frac{\dot{V}}{f} \quad (3.15)$$

Zależność między prędkością pozorną płynu a prędkością w kanałikach można obliczyć z zależności uwzględniającej porowatość złoża  $\varepsilon$

$$w_k = \frac{w_p}{\varepsilon} \quad (3.16)$$

Natomiast średnica zastępcza ziaren wypełnienia  $d_{zs}$  zależy od stosunku sumarycznej objętości ziaren  $\Sigma V_z$  do ich całkowitej powierzchni  $\Sigma F_{zi}$

$$d_{zs} = \frac{6 \sum V_{zi}}{\sum F_{zi}} \quad (3.17)$$

Współczynnik oporów  $\lambda_r$ , występujący w równaniu (3.14), jest funkcją zastępczej liczby Reynoldsa definiowanej jako

$$Re = \frac{w_p d_{zs}}{(1-\varepsilon)\mu} \quad (3.18)$$

Dla zakresu  $1 \ll Re \leq 3000$  wartość współczynnika oporów  $\lambda$  oblicza się ze wzoru Erguna [5]

$$\lambda_r = \frac{150}{Re_z} + 1,75 \quad (3.19)$$

Równanie Leva [1] dla spadku ciśnienia płynu przepływającego przez nieruchome wypełnienie zostało opracowane w następującej postaci:

$$\Delta p = \lambda_L \frac{h}{d_z} \frac{w_p^2 \rho}{2} \left[ \frac{(1-\varepsilon)^{3-n} \varphi^{3-n}}{\varepsilon^3} \right] \quad (3.20)$$

We wzorze tym Leva uwzględnił również czynnik kształtu  $\varphi$  definowany jako stosunek powierzchni ziaren  $F_z$  wchodzących w skład złoża do powierzchni kuli  $F_k$  o tej samej objętości

$$\varphi = \left( \frac{F_z}{F_k} \right)_v \quad (3.21)$$

Wartości współczynnika oporów  $\lambda_L$  oraz wykładnika  $n$  zależą od liczby Reynoldsa określonej wzorem

$$\text{Re}_L = \frac{w_p d_z \rho}{\mu} \quad (3.22)$$

gdzie

$$d_z = 3 \sqrt{\frac{6U_z}{\pi}} \quad (3.23)$$

Dla przepływu laminarnego przy  $\text{Re}_L \leq 10$ ,  $n = 1$ ,

$$\lambda_L = \frac{400}{\text{Re}_L} \quad (3.24)$$

Równanie Żaworonkowa do obliczania spadku ciśnienia płynu na wypełnieniu ma postać

$$\Delta p = \lambda_z \frac{h a_s w_p^2 \rho}{2 \varepsilon^3} \quad (3.25)$$

Po wprowadzeniu do równania (3.25) gęstości strumienia masy  $\dot{g}$  zamiast prędkości pozornej otrzymamy

$$\Delta p = \lambda_z \frac{h a_s \dot{g}^2}{2 \rho \varepsilon^3} \quad (3.26)$$

Współczynnik oporów  $\lambda_z$  zależy od liczby  $\text{Re}_z$  określonej wzorem

$$\text{Re}_z = \frac{4 \dot{g}}{a_s \mu} \quad (3.27)$$

Dla przepływu laminarnego, gdy  $\text{Re}_z \leq 40$

$$\lambda_z = \frac{140}{\text{Re}_z}$$

Dla przepływu burzliwego, gdy  $\text{Re}_z > 40$

$$\lambda_z = \frac{16}{\text{Re}_z^{0,2}} \quad (3.28)$$

## Literatura

1. Ciborowski J.: *Inżynieria Chemiczna*. Warszawa. PWT 1965.
2. Ergun S.: *Chem. Eng. Progr.* 1952, 48, 2, 89.
3. Koch R., Noworyta A.: *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. Warszawa. WNT 1995.
4. Paderewski M.: *Procesy podstawowe*. Szczecin. Wyd. Pol. Szczecińskiej 1994.
5. Zaworonkow N.M.: *Chim. Prom.* 1948, 9, 269.

## Równowagi adsorpcyjne dla układu gaz–ciało stałe

---

### 4.1. Adsorpcja jednego składnika na ciele stałym

W rezultacie zetknięcia się fazy gazowej z powierzchnią fazy stałej część cząsteczek adsorptywu zostaje zaadsorbowana na powierzchni ciała stałego. Ilość zaadsorbowanej substancji przypadająca na jednostkę masy adsorbentu nazywamy adsorpcją lub wielkością adsorpcji i wyrażamy ją w g/g, kg/kg, kg/m<sup>3</sup>, mol/g. Czasami ilość zaadsorbowanej substancji odnosi się do jednostki powierzchni adsorbentu  $a_F$  i jest wyrażana w mol/m<sup>2</sup>, a w obliczeniach technicznych wielkość tę często odnosi się do objętości złoża  $a'$  podawanej w kg/m<sup>3</sup>. Wielkość adsorpcji równowagowej  $a^*$ , czyli ilość masy zaadsorbowanej substancji na powierzchni jednego grama adsorbentu, dla badanego układu składającego się z adsorptywu i adsorbentu zależy od temperatury i prężności pary adsorbowanej substancji znajdującej się obecnie w fazie gazowej (objętościowej) [25]

$$a^* = f(p, T) \quad (4.1)$$

Ponieważ w zależności (4.1) występują trzy parametry, równowagę adsorpcyjną można rozpatrywać na trzy sposoby. W przypadku, kiedy temperatura jest wielkością stałą, mówimy o izotermie adsorpcji i wówczas

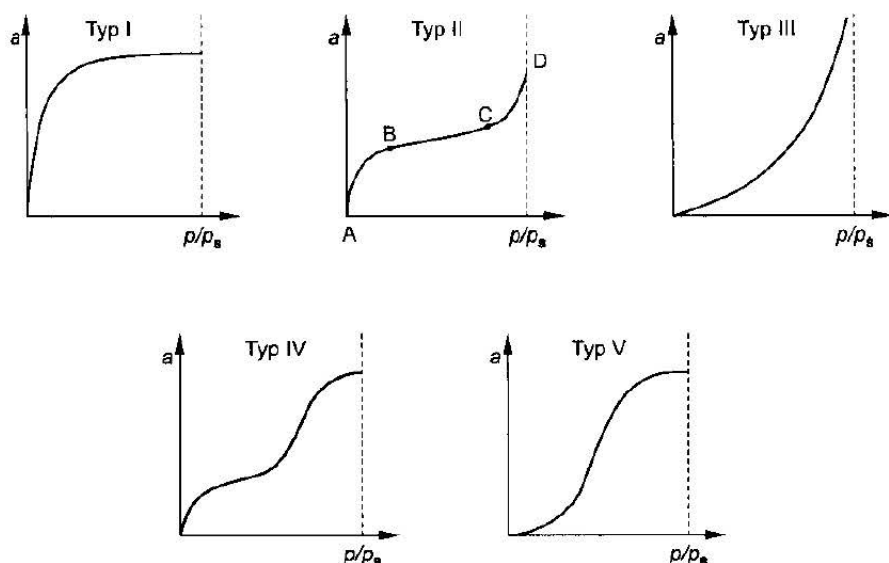
$$a^* = f(p)_T \quad (4.2)$$

Izoterma adsorpcji stanowi bardzo ważną cechę statyki adsorpcji. W przypadku adsorpcji par związków organicznych czasem wygodniej posługiwać się równaniami bądź wykresami ujmującymi zależność adsorpcji równowagowej  $a^*$  od prężności względnej adsorbowanego związku chemicznego, stosując wzór

$$a^* = f\left(\frac{p}{p_s}\right)_T \quad (4.3)$$

gdzie:  $a^*$  – adsorpcja równowagowa, kg/kg,  $p$  – prężność par adsorbowanego związku chemicznego w fazie gazowej, Pa,  $p_s$  – prężność par adsorbowanego związku chemicznego, znajdujących się nad cieczą w stanie równowagi w temperaturze adsorpcji, Pa.

Zaletą równania (4.3) jest to, że wartość ilorazu  $p/p_s$  zmienia się w granicach 0 – 1, niezależnie od temperatury. Według Brunauera [5] istnieje pięć głównych typów izoterm adsorpcji gazów i par, które przedstawiono na rys. 4.1.



RYŚ. 4.1. Typy izoterm adsorpcji gazów i par wg Brunauera [4], [5]

Izoterma typu I odpowiada izotermie Langmuira i charakteryzuje się monotonicznym zbliżaniem do adsorpcji granicznej  $a_m$ , która odpowiada warstwie monomolekularnej adsorpcji pokrywającej całą powierzchnię adsorbentu.

Izoterma typu II odpowiada adsorpcji par związków chemicznych na adsorbentach porowatych. Izotermę adsorpcji można podzielić na trzy części. Część pierwsza zawarta między punktami A i B, odpowiada izotermie typu pierwszego. Przy małych prężnościach względnych adsorpcja przyjmuje się, że na powierzchni adsorbentu tworzy się monomolekularna warstewka adsorbowanej substancji. Punkt B na izotermie adsorpcji odpowiada momentowi zakończenia formowania się warstwy monomolekularnej. Adsorpcja przyjmuje



wartość równą  $a_m$ . Od punktu B do C zachodzi formowanie się wielomolekularnej warstwy adsorbentu na adsorbencie. W punkcie C rozpoczyna się proces kondensacji kapilarnej par adsorptywu w mezoporach adsorbentu. Punkt D odpowiada całkowitemu wypełnieniu porów adsorbentem.

Izoterma typu III odpowiada przypadkom, kiedy siły oddziaływania między cząsteczkami adsorbentu są znacznie większe od sił występujących między cząsteczkami substancji adsorbowanej a ściankami adsorbentu, np. adsorpcja pary wodnej na węglu aktywnym. W tym przypadku mamy głównie do czynienia z kondensacją kapilarną w porach adsorbentu.

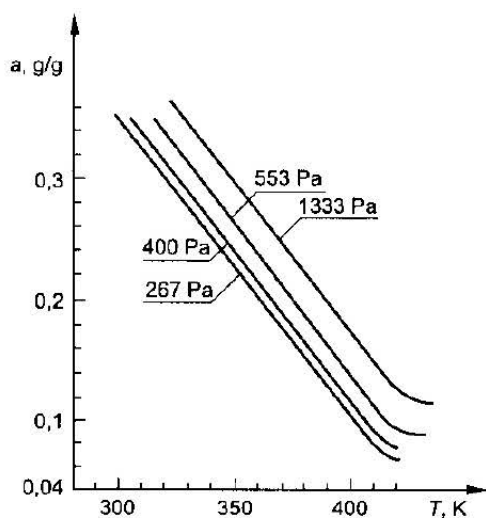
Izotermy typu IV i V występują bardzo rzadko. Izoterma typu IV składa się z izoterm typu II i I. Przy mniejszych prężnościach względnych adsorptywu przebieg krzywej jest podobny jak izotermy typu II. Po przekroczeniu pewnej, dość znacznej prężności względnej, występuje ponownie adsorpcja na wolnych miejscach powierzchni adsorbentu. Izoterma typu V składa się z izoterm typu III i I. W początkowym zakresie  $p/p_s$  występuje tylko zjawisko kondensacji kapilarnej. Proces adsorpcji występuje dopiero przy bardzo dużych stężeniach adsorptywu w fazie gazowej.

W przypadku ustalonego ciśnienia adsorbowanego związku chemicznego znajdującego się w fazie gazowej równowagę adsorpcyjną opisują izobary adsorpcji

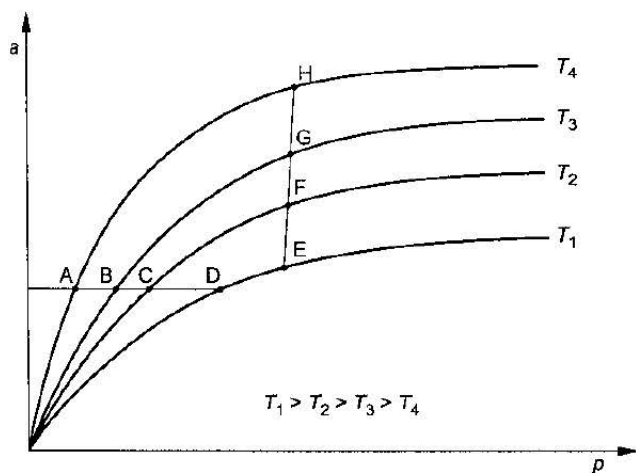
$$a^* = f(T)_p \quad (4.4)$$

Na rysunku 4.2 przedstawiono przebieg izobar adsorpcyjnych cykloheksanonu na węglu aktywnym N [24].

Izobarę adsorpcyjną można wykreślić na podstawie kilku izoterm adsorpcji otrzymanych dla tego samego układu. Na rysunku 4.3 naniesiono kilka



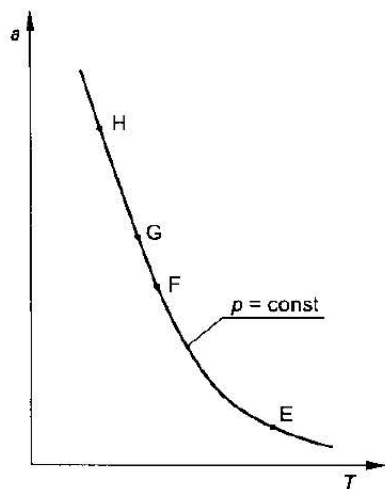
RYŚ. 4.2. Izobary adsorpcji cykloheksanonu na węglu aktywnym N



RYS. 4.3. Izotermy adsorpcji

takich izoterm. Punkty przecięcia się prostej prostopadłej do osi ciśnienia z izotermami podają nam zależność wielkości adsorpcji  $a$  od temperatury  $T$  dla ustalonego ciśnienia  $p$ .

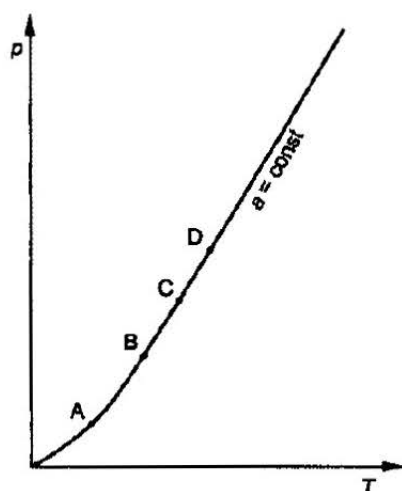
Uzyskane w ten sposób wartości nanosi się następnie na wykres o układzie współrzędnych  $a, f(T)$  (rys. 4.4) i otrzymuje izobarę adsorpcji.



RYS. 4.4. Izobara adsorpcji

Statykę adsorpcji można opisać za pomocą izoster adsorpcji. Izosterą nazywamy zależność między prężnością pary a temperaturą dla ustalonej wartości adsorpcji  $a = \text{const}$

$$p = f(T)_a \quad (4.5)$$



RYS. 4.5. Izostera adsorpcji

Izostery adsorpcji można również otrzymać z izoterm adsorpcji. W tym przypadku metoda postępowania jest następująca: rysujemy prostą prostopadłą do osi rzędnych (rys. 4.3). Punkty przecięcia się tej prostej z izotermami adsorpcji nanosimy na nowy wykres (rys. 4.5) i uzyskujemy izostere adsorpcji.

Równowagę adsorpcyjną najczęściej przedstawia się w postaci izoterm adsorpcji. Obecnie jest wiele teorii dotyczących równowag adsorpcyjnych, na podstawie których wyprowadzono równania określające zależność między adsorpcją a prężnością adsorbowanego składnika w fazie gazowej lub jego stężeniem. Pierwotnie zależności te określano w postaci równań empirycznych. Następnie, w miarę poznawania zjawisk towarzyszących procesowi adsorpcji, opracowano modele umożliwiające większą dokładność obliczeń izoterm adsorpcji, a nawet przeliczanie ich na inne temperatury. Na podstawie znajomości izoterm adsorpcji dla jednej substancji można obliczyć izotermę adsorpcji dla innego związku.

## 4.2. Izoterm adsorpcji

### 4.2.1. Liniowa izoterma adsorpcji

Do sporządzania bilansów materiałowych procesu adsorpcji najczęściej się korzysta z izoterm adsorpcji [25].

Izoterma liniowa jest najprostszym równaniem opisującym izotermę adsorpcji. Z prostoliniową zależnością spotykamy się przy bardzo małych prężnościach par w fazie gazowej. Ten typ izotermy opisuje równanie Henry'ego

$$a^* = H p \quad (4.6)$$

### 4.2.2. Izoterma adsorpcji Freundlicha

Boedecker [3] w 1895 r. po raz pierwszy podał empiryczne równanie izotermy adsorpcji w postaci

$$a^* = k p^{\frac{1}{n}} \quad (4.7)$$

Jest to tzw. równanie izotermy adsorpcji Freundlicha, w którym  $k$  i  $n$  są stałymi charakterystycznymi dla danego układu. Freundlich [14] przypisywał temu równaniu wielkie znaczenie i rozpowszechniał jego stosowanie. Równanie to jest proste i wygodne w użyciu, jednak nie zawsze otrzymuje się zadowalającą zgodność wartości obliczonych z doświadczalnymi. Równanie Freundlicha wygodniej jest stosować w postaci zlinearyzowanej

$$\lg a^* = \lg k + \frac{1}{n} \lg p \quad (4.8)$$

Na wykresie o współrzędnych logarytmicznych uzyskuje się linię prostą. Ze względu na prostą postać, równanie to jest bardzo przydatne do obliczeń technicznych. Z tego też powodu zbadano wpływ temperatury na wielkość współczynnika  $k$  i wykładnika potęgowego  $n$  [34]. Zależności te ujęto w postaci równań

$$k = \alpha_1 \exp[-\alpha_2 T] \quad (4.9)$$

$$n = \alpha_3 + \alpha_4 T \quad (4.10)$$

W niektórych przypadkach w równaniu Freundlicha wygodniej jest stosować stężenie adsorptywu zamiast ciśnienia. Dla umiarkowanych ciśnień wzór ma postać

$$p = CRT \quad (4.11)$$

Po podstawieniu (4.11) do (4.7) otrzymujemy

$$a^* = k(RT)^{\frac{1}{n}} C^{\frac{1}{n}} \quad (4.12)$$

Jeśli natomiast

$$k(RT)^{\frac{1}{n}} = K \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{n} = N \quad (4.14)$$

wówczas

$$a^* = KC^N \quad (4.15)$$

Dla układów węgiel aktywny–pary związków organicznych [26] stała  $K$  i wykładnik potęgowy  $N$  można uzależnić od temperatury  $T$  za pomocą następujących równań

$$K = K_1 + K_2(T - 273) + K_3(T - 273)^2 + \dots \quad (4.16)$$

$$N = N_1 + N_2(T - 273) + N_3(T - 273)^2 + \dots \quad (4.17)$$

### 4.2.3. Izoterma adsorpcji Langmuira

W latach 1916–1918 Langmuir [19] zapoczątkował współczesną teorię adsorpcji. Przyjął on założenie, że na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych, proporcjonalna do wielkości powierzchni. Na każdym takim miejscu może się zaadsorbować tylko jedna cząsteczka adsorbatu. Energia stanów każdej zaadsorbowanej cząsteczki nie zależy od obecności innych atomów lub cząsteczek adsorbatu w sąsiedztwie rozpatrywanego miejsca. Wiązanie adsorbatu z adsorbentem może być chemiczne lub fizyczne, ale w każdym przypadku dostatecznie silne, aby zaadsorbowane cząsteczki nie przemieszczały się po powierzchni. Zjawisko to określa się adsorpcją zlokalizowaną.

Maksymalne stężenie warstwy powierzchniowej jest równe całkowitej ilości wszystkich miejsc aktywnych przypadających na jednostkę powierzchni adsorbentu  $a_m$ . Jeżeli prężność par nad adsorbentem wynosi  $p$ , to w stanie równowagi tylko  $a^*$  miejsc aktywnych będzie zajętych przez adsorbowane cząsteczki, natomiast  $a_0$  miejsc aktywnych będzie wolnych.

Maksymalną wartość adsorpcji można obliczyć z równania

$$a_m = a^* + a_0 \quad (4.18)$$

Przyjmując, że dla stanu równowagi

$$k = \frac{a^*}{a_0 p} \quad (4.19)$$

stąd

$$k = \frac{a^*}{p(a_m - a^*)} \quad (4.20)$$

więc

$$a^* = k p (a_m - a^*) \quad (4.21)$$

po przekształceniu

$$a^* = a_m \frac{k p}{1 + k p} \quad (4.22)$$

gdzie:  $a^*$  – adsorpcja równowagowa przy prężności  $p$ ,  $a_m$  – maksymalna wielkość adsorpcji odpowiadająca całkowitemu pokryciu powierzchni jednocząsteczkową warstwą adsorbatu,  $k$  – wielkość charakterystyczna dla układu adsorbat–adsorbent zależna od temperatury.

W obszarze bardzo małych ciśnień w fazie gazowej  $k p \leq 1$  i wtedy równanie Langmuira przyjmuje postać równania Henry'ego

$$a^* = K p \quad (4.23)$$

Jeżeli ciśnienie adsorbującej się substancji w fazie gazowej jest duże, to  $k p \geq 1$  i wówczas

$$a^* = a_m \quad (4.24)$$

Z powyższych równań wynika, że wielkość adsorpcji początkowo rośnie proporcjonalnie do ciśnienia, następnie wzrost ten stopniowo się zmniejsza i przy dostatecznie dużych ciśnieniach gazu lub pary osiąga wartość stałą. Następuje wysycenie powierzchni adsorbentu jednocząsteczkową warstwą adsorbentu.

W niektórych przypadkach lepiej stosować równanie Langmuira w następującej postaci

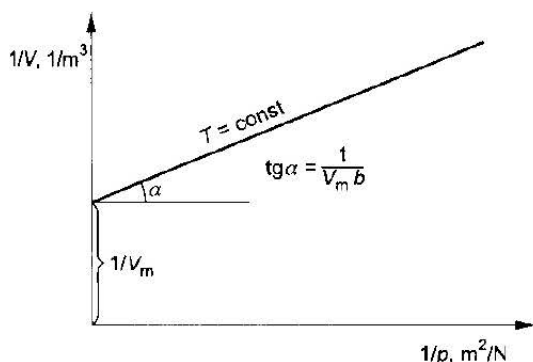
$$v = v_m \frac{b p}{1 + b p} \quad (4.25)$$

gdzie:  $v$  – objętość adsorbentu w stanie ciekłym znajdującego się w monowarstwie powierzchniowej, przypadająca na 1 kg adsorbentu,  $v_m$  – objętość adsorbentu w stanie ciekłym, zajmująca całą monowarstwę (stan nasycenia) przypadającą na 1 kg adsorbentu (pojemność monowarstwy),  $b$  – wielkość charakterystyczna dla badanego układu i zależna od temperatury procesu,  $p$  – prężność par adsorptywu w fazie gazowej.

Równanie (4.25) jest wygodniejsze w użyciu po przekształceniu go do równania linii prostej

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_m b} \frac{1}{p} \quad (4.26)$$

Na wykresie (rys. 4.6) przedstawiono przebieg izotermy adsorpcji Langmuira; na osi rzędnych naniesiono wartości  $1/v$ , a na osi odciętych  $1/p$ .



RYS. 4.6. Izoterma adsorpcji Langmuira

Wykresy zależności  $1/v$  od  $1/p$  w bardzo prosty sposób umożliwiają określenie zarówno pojemności monowarstwy  $v_m$ , jak i wartości  $b$  charakterystycznej dla danego układu. Przecięcie się linii prostej z osią rzędnych na tak sporządzonym wykresie umożliwia bezpośrednio odczytywanie wartości  $1/v_m$ . Tangens kąta nachylenia prostej odpowiada wartości  $1/v_m b$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{bv_m} \quad (4.27)$$

Znając pojemność monowarstwy i wartość tangensa kąta nachylenia izotermy do osi odciętych, można obliczyć wartość charakterystyczną  $b$ . Równanie (4.22) można również przedstawić w postaci

$$a^* = \frac{Ap}{1 + kp} \quad (4.28)$$

Ze względu na dużą przydatność równania Langmuira, współczynniki  $A$  i  $k$  uzależniono od temperatury. Basmađjian [1] podaje następujące zależności:

$$A = \exp \left[ A_1 + \frac{A_2}{T} + \frac{A_3}{T^2} \right] \quad (4.29)$$

$$k = \exp \left[ k_1 + \frac{k_2}{T} + \frac{k_3}{T} \right] \quad (4.30)$$

Wartości współczynników  $A_1, A_2, A_3$  i  $k_1, k_2$  oraz  $k_3$  wyznacza się doświadczalnie.

#### 4.2.4. Izoterma adsorpcji Redlicha–Petersona

Modyfikacją równania Langmuira jest empiryczne równanie Redlicha–Petersona [28]. W niektórych przypadkach umożliwia ono dokładniejsze obliczenia izotermy adsorpcji niż za pomocą równania Langmuira. Równanie to ma postać

$$a^* = \frac{Ap}{1 + Bp^n} \quad (4.31)$$

Jacob i Tondeur [17] wyprowadzili empiryczne równania określające zależności współczynników  $A$  i  $B$  oraz wykładnika potęgowego  $n$  od temperatury  $T$

$$A = \exp \left[ A_1 + \frac{A_2}{T} + \frac{A_3}{T^2} \right] \quad (4.32)$$

$$B = \exp \left[ B_1 + \frac{B_2}{T} + \frac{B_3}{T^2} \right] \quad (4.33)$$

$$n = n_1 + \frac{n_2}{T} \quad (4.34)$$

Dla konkretnego układu wartości  $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3, n_1$  i  $n_2$  wyznacza się doświadczalnie.

### 4.2.5. Izoterma adsorpcji Kisarowa

Równanie izotermy Kisarowa [18] bazuje również na równaniu Langmuira. W swoich rozważaniach Kisarow uwzględnił siły przyciągania między cząsteczkami adsorbentu w porowatych adsorbentach. Izoterma adsorpcji ma postać

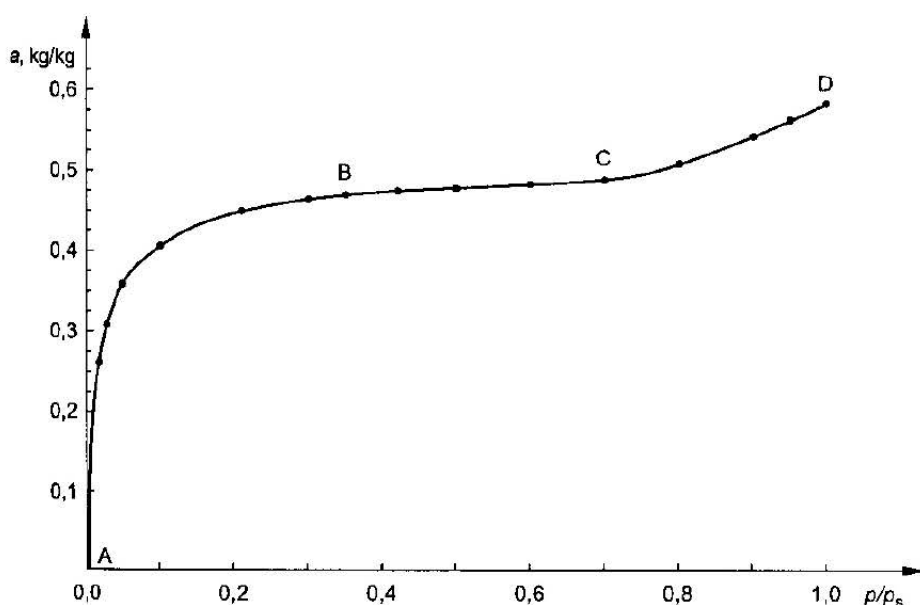
$$a^* = \frac{AB \left( \frac{p}{p_s} \right)^n}{1 + B \left( \frac{p}{p_s} \right)^n} \quad (4.35)$$

Współczynniki  $A$ ,  $B$  oraz wykładnik potęgowy  $n$  dla konkretnego układu i temperatury wyznacza się doświadczalnie.

### 4.2.6. Izoterma adsorpcji BET

W procesie adsorpcji par związków organicznych na węglach aktywnych otrzymuje się izotermy typu drugiego. Przykładem tego może być przedstawiona w pracy Paderewskiego [27] izoterma adsorpcji chloroformu na węglu aktywnym N (rys. 4.7).

Dla prężności par znacznie niższych od ciśnienia pary nasyconej obserwujemy, że przebieg krzywej odpowiada izotermie adsorpcji Langmuira (od-



RYŚ. 4.7. Izoterma adsorpcji chloroformu na węglu aktywnym N



ciniek A-B). Dlatego można przyjąć, że przy bardzo małych prężnościach par adsorptywu monowarstwa się zapelnia. Po przekroczeniu pewnej wartości prężności względnej (punkt B na krzywej), obserwujemy zmianę przebiegu izotermy adsorpcji. Zjawisko to można wytłumaczyć powstawaniem wielomolekularnej warstwy zaadsorbowanej substancji na powierzchni adsorbentu. Przy dalszym wzroście prężności par chloroformu obserwujemy dalszą zmianę charakteru przebiegu izotermy adsorpcji, odzwierciedlającą znaczny wpływ prężności na wielkość adsorpcji. Zjawisko to możemy tłumaczyć kondensacją par adsorbatu w porach adsorbentu (odeinek C-D).

W 1938 r. Brunauer, Emmett i Teller [4] na podstawie teorii Langmuira opracowali teorię adsorpcji wielomolekularnej (BET), której podstawowym założeniem jest możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej. Zgodnie z tą teorią, podczas adsorpcji par cząsteczka adsorbatu trafiająca na zajęte miejsce powierzchni adsorbentu nie opuszcza go natychmiast, ale tworzy krótkotrwały kompleks adsorpcyjny. Jeżeli ciśnienie adsorbowanej pary zbliża się do prężności pary nasyconej, to zmniejsza się liczba wolnych miejsc na powierzchni adsorbentu, a zwiększa się liczba kompleksów adsorpcyjnych zawierających wzrastającą liczbę cząsteczek. Powstają więc coraz to nowe warstwy zaadsorbowanych cząsteczek.

Wielomolekularną adsorpcję pary na jednorodnej powierzchni można przedstawić w postaci szeregu równowag

cząsteczka adsorbatu + wolna powierzchnia = pojedynczy kompleks,  
 cząsteczka adsorbatu + pojedynczy kompleks = podwójny kompleks,  
 cząsteczka adsorbatu + podwójny kompleks = potrójny kompleks itd.

Jeżeli oznaczymy przez  $\Theta'$ ,  $\Theta''$  i  $\Theta'''$  ułamki powierzchni adsorbentu, pokrytej pojedynczymi, podwójnymi, potrójnymi itd. kompleksami adsorpcyjnymi, to całkowita ilość zaadsorbowanej pary będzie wyrażona równaniem

$$a = a_m (\Theta' + 2\Theta'' + 3\Theta''' + \dots) \quad (4.36)$$

gdzie  $a_m$  – całkowita pojemność monowarstwy.

Stałe odpowiednich równowag można przedstawić za pomocą wzorów

$$k' = \frac{\Theta'}{p\Theta_0} \quad (4.37)$$

$$k'' = \frac{\Theta''}{p\Theta'} \quad (4.38)$$

$$k''' = \frac{\Theta'''}{p\Theta''} \quad (4.39)$$

gdzie  $\Theta_0$  – ułamek powierzchni adsorbentu niezajętej przez cząsteczki adsorbatu.

Wartość stałej  $k'$  jest najczęściej znacznie większa niż stałej  $k''$ , ponieważ oddziaływanie adsorbent-adsorbat szybko się zmniejsza ze wzrostem odle-

głości od powierzchni. Stałe  $k''$ ,  $k'''$  także nie są sobie równe, jednak różnice między ich wartościami są najczęściej znacznie mniejsze, niż między  $k'$ ,  $k''$ . Wobec powyższego w teorii BET przyjęto, że

$$k'' \approx k''' \approx \dots \approx k_L \quad (4.40)$$

gdzie  $k_L$  – stała równowagi kondensacji równa  $1/p_s$ .

Na podstawie równań (4.37), (4.38) i (4.39) otrzymamy

$$\Theta' = k' p \Theta_0 \quad (4.41)$$

$$\Theta'' = k'' p \Theta' = k_L p \Theta' = \frac{p}{p_s} \Theta' \quad (4.42)$$

$$\Theta''' = k''' p \Theta'' = (k_L p)^2 \Theta' = \left( \frac{p}{p_s} \right)^2 \Theta' \quad (4.43)$$

Podstawiając otrzymane wyrażenia (4.41), (4.42) i (4.43) do równania (4.36) otrzymamy

$$a = a_m k' p \Theta_0 \left[ 1 + 2 \frac{p}{p_s} + 3 \left( \frac{p}{p_s} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.44)$$

Całkowita powierzchnia adsorbentu wynosi

$$\Theta_0 + \Theta' + \Theta'' + \Theta''' + \dots = \Theta_0 \cdot \left\{ 1 + k' p \left[ 1 + \frac{p}{p_s} + \left( \frac{p}{p_s} \right)^2 + \left( \frac{p}{p_s} \right)^3 + \dots \right] \right\} \quad (4.45)$$

Dla  $p/p_s \leq 1$  suma postępów geometrycznych występujących w równaniach (4.44) i (4.45) wynosi

$$1 + 2 \frac{p}{p_s} + 3 \left( \frac{p}{p_s} \right)^2 + \dots = \frac{1}{\left( 1 - \frac{p}{p_s} \right)^2} \quad (4.46)$$

$$1 + \frac{p}{p_s} + \left( \frac{p}{p_s} \right)^2 + \dots = \frac{1}{1 - \frac{p}{p_s}} \quad (4.47)$$

Podstawiając równanie (4.46) do równania (4.44) otrzymujemy

$$a = \frac{a_m k' p \Theta_0}{\left( 1 - \frac{p}{p_s} \right)^2} \quad (4.48)$$

Na podstawie równań (4.45) i (4.47) otrzymamy wyrażenie

$$\Theta_0 = \frac{1 - \frac{p}{p_s}}{1 + k'p - \frac{p}{p_s}} \quad (4.49)$$

Wstawiając otrzymane wyrażenie (4.49) do równania (4.48) otrzymujemy

$$a = \frac{a_m k' p}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + k' p - \frac{p}{p_s}\right)} \quad (4.50)$$

Uwzględniając, że

$$p = p_s \frac{p}{p_s} = \frac{1}{k_L} \frac{p}{p_s} \quad (4.51)$$

i oznaczając, że

$$\frac{k}{k_L} = c \quad (4.52)$$

otrzymujemy

$$a = \frac{a_m c \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_s}\right]} \quad (4.53)$$

Dzieląc obustronnie równanie (4.53) przez pojemność adsorpcyjną monowarstwy  $a_m$  otrzymamy

$$\Theta = \frac{c \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_s}\right]} \quad (4.54)$$

Równanie (4.53) lub (4.54) dla wielomolekularnej adsorpcji nosi nazwę równania BET. Najczęściej może być ono stosowane dla wartości  $0,05 < p/p_s < 0,35$ . W równaniu tym stała  $c = k/k_L$  zależy od różnicy między ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy a ciepłem kondensacji. Wartość stałej  $c$  można obliczać z równania

$$c = g_0 \exp \left( - \frac{\Delta H_a - \Delta H_k}{RT} \right) \quad (4.55)$$

gdzie:  $\Delta H_a$  – molowy efekt cieplny adsorpcji pierwszej warstwy,  $\Delta H_k$  – molowy efekt cieplny kondensacji,  $g_0$  – tzw. mnożnik entropowy. Różnica  $\Delta H_a - \Delta H_k$  oznacza czyste ciepło adsorpcji.

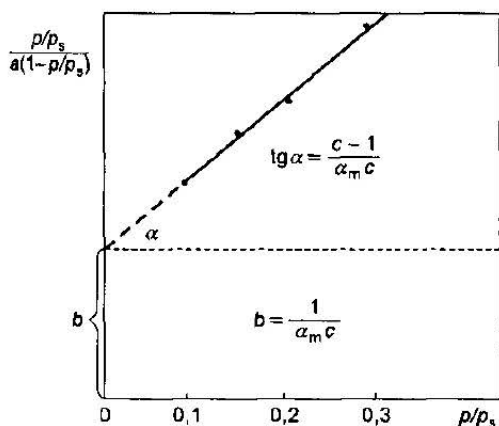
Równanie BET wypełniło lukę w interpretacji izoterm adsorpcji. Przyjęto je jako ogólną metodę wyznaczania powierzchni adsorbentów na podstawie danych dotyczących adsorpcji. Równanie (4.53) można również napisać w postaci liniowej

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left( 1 - \frac{p}{p_s} \right)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \frac{p}{p_s} \quad (4.56)$$

Przedstawiając wyniki pomiarów izoterm adsorpcji w układzie współrzędnych

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left( 1 - \frac{p}{p_s} \right)} \text{ od } \frac{p}{p_s}$$

otrzymuje się linię prostą (rys. 4.8). Na wykresie można wyznaczyć stałe  $a_m$  i  $c$  z nachylenia prostej i punktu jej przecięcia z osią rzędną.



RYS. 4.8. Wyznaczanie stałych równania izoterm adsorpcji BET

Na wykresie tym

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1-c}{a_m c} \quad (4.57)$$

a odcinek na osi rzędnych wynosi  $1/a_m c$ .

Według korelacji BET izoterm adsorpcji są najczęściej prostoliniowe wtedy, gdy wartość względnych ciśnień wynosi 0,05 – 0,35, a czasami do 0,5.

Dla mniejszych wartości  $p/p_s$  równanie zwykle jest niesprawdzalne, ponieważ efekt energetyczny niejednorodności powierzchni jest trudny do zmierzenia.

Dla wartości  $p/p_s$  większych od 0,5 równanie BET traci przydatność z powodu jednoczesnego występowania adsorpcji fizycznej i kondensacji kapilarnej.

Równanie BET nie zawsze daje się zastosować do wszystkich przypadków. Aby ustalić, czy dla danego przypadku można zastosować równanie (4.56), należy najpierw wstępnie oszacować przydatność obliczonych z równania (4.56) wartości  $a_m$  i  $c$ . Mimo niedoskonałości modelu fizycznego, na którym bazuje teoria BET, równanie (4.56) jest bardzo użyteczne dla nieporowatych i szeroko-porowatych adsorbentów. Nie zaleca się stosowania równania (4.56) przy adsorpcji na adsorbentach o bardzo wąskich porach, ponieważ w tym przypadku otrzymuje się zbyt duże wartości  $a_m$ , co świadczy o tym, że tak obliczona wielkość  $a_m$  traci swoje fizyczne znaczenie. Dla mikroporowatych adsorbentów wprowadzono więc inne równanie izoterm adsorpcji.

Jeżeli warstwy adsorbentu na przeciwnych ściankach kapilary nie spotykają się, to maksymalna liczba warstw zaadsorbowanych na jednej ściance jest ograniczona do liczby  $n$ , gdzie  $n$  jest większa od jedności i może przyjmować wartość ułamkową np. 1,2; 1,4; 1,5 itd.

Zmodyfikowane równanie BET ma postać

$$\frac{a}{a_m} = \frac{c \frac{p}{p_s} \left[ 1 - \left( \frac{p}{p_s} \right)^n (n+1) + n \left( \frac{p}{p_s} \right)^{n+1} \right]}{\left( 1 - \frac{p}{p_s} \right) \left[ 1 + \frac{p}{p_s} (c-1) - c \left( \frac{p}{p_s} \right)^{n+1} \right]} \quad (4.58)$$

Po przekształceniu równania (4.58) do formy liniowej można je wykorzystać do obliczenia  $a_m$ ,  $c$  i  $n$ , zatem

$$\frac{\varphi}{a} = \frac{1}{a_m c} + \frac{z}{a_m} \quad (4.59)$$

gdzie

$$\varphi = \frac{\frac{p}{p_s} \left[ 1 - \left( \frac{p}{p_s} \right)^n n \left( \frac{p}{p_s} \right)^n \left( 1 - \frac{p}{p_s} \right) \right]}{\left( 1 - \frac{p}{p_s} \right)^2} \quad (4.60)$$

$$z = \frac{\frac{p}{p_s} \left[ 1 - \left( \frac{p}{p_s} \right)^n \right]}{1 - \frac{p}{p_s}} \quad (4.61)$$

Wielkość  $n$  wyznacza się metodą kolejnych przybliżeń. Jeżeli izoterma adsorpcji dla obszaru  $p/p_s$  o wartości 0,05 – 0,35 po przekształceniu do równania (4.59) daje linię prostą, to oznacza, że właściwie dobrano wartości  $n$ . W tabeli 4.1 zestawiono wartości  $\varphi$  i  $z$  dla różnych wartości  $p/p_s$  i  $n$ .

TABELA 4.1. Zestawienie wartości  $\varphi$  i  $z$  dla różnych prężności względnych  $p/p_s$  oraz różnych wykładników potęgowych  $n$

$p/p_s$	$n = 1,2$		$n = 1,4$		$n = 1,5$	
	$\varphi$	$z$	$\varphi$	$z$	$\varphi$	$z$
0,0500	0,0521	0,0512	0,0534	0,0518	0,0539	0,0520
0,0698	0,0754	0,0720	0,0780	0,0732	0,0790	0,0737
0,1000	0,1072	0,1041	0,1124	0,1067	0,1143	0,1076
0,1500	0,1644	0,1583	0,1757	0,1641	0,1802	0,1662
0,2000	0,2237	0,2137	0,2429	0,2237	0,2510	0,2276
0,2500	0,2840	0,2700	0,3142	0,2857	0,3264	0,2917
0,3000	0,3475	0,3278	0,3880	0,3493	0,4077	0,3587
0,3500	0,4096	0,3855	0,4645	0,4146	0,4930	0,4281

$p/p_s$	$n = 1,6$		$n = 1,8$		$n = 1,9$	
	$\varphi$	$z$	$\varphi$	$z$	$\varphi$	$z$
0,0500	0,0542	0,0522	0,0547	0,0524	0,0549	0,0524
0,0698	0,0797	0,0740	0,0808	0,0744	0,0811	0,0746
0,1000	0,1159	0,1083	0,1183	0,1093	0,1192	0,1097
0,1500	0,1840	0,1680	0,1903	0,1707	0,1928	0,1717
0,2000	0,2582	0,2309	0,2704	0,2362	0,2755	0,2382
0,2500	0,3379	0,2970	0,3584	0,3059	0,3671	0,3094
0,3000	0,4240	0,3664	0,4545	0,3797	0,4676	0,3851
0,3500	0,5141	0,4383	0,5569	0,4571	0,5764	0,4652

### 4.2.7. Izoterma adsorpcji Hüttiga

Pośród różnych modyfikacji równania BET na uwagę zasługuje zależność wielkości adsorpcji od prężności względnej adsorptywu, opracowana przez Hüttiga [16]. Autor zakłada, że w procesie adsorpcji na adsorbencie formują się warstwy adsorbentu. Teoria Hüttiga różni się od teorii BET tym, że przyjmuje za możliwą desorpcję zaadsorbowanych cząstek również z głębszych, uformowanych już warstewek adsorbentu. Równanie Hüttiga ma więc postać

$$a^* = \frac{a_m c \frac{P}{P_s} \left( 1 + \frac{P}{P_s} \right)}{1 + c \frac{P}{P_s}} \quad (4.62)$$

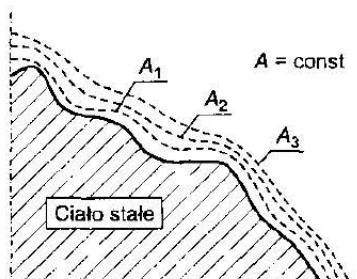
Równanie (4.62) można przedstawić w postaci liniowej

$$\frac{\frac{p}{p_s} \left( 1 + \frac{p}{p_s} \right)}{a} = \frac{1}{c a_m} + \frac{1}{a_m} \frac{p}{p_s} \quad (4.63)$$

### 4.3. Potencjałowa teoria adsorpcji

Potencjałowa teoria adsorpcji została opracowana przez Polanyi'ego [29] w 1914 r. Ze względu na jej dużą przydatność rozwinięta została przez wielu badaczy, między innymi: Berenyi'ego [2], Dubinina i wsp. [7]–[13].

Według teorii potencjałowej, siły utrzymujące cząsteczkę na powierzchni adsorbentu zmniejszają się wraz z odległością i dlatego zaadsorbowaną warstwę wielocząsteczkową należy traktować tak, jak gdyby znajdowała się w gradiencie potencjału międzycząsteczkowego. Za jednostkę sił przyciągania, działających w danym punkcie zaadsorbowanej warstwy, przyjęto potencjał adsorpcyjny „ $A$ ” równy pracy potrzebnej do przeniesienia cząsteczki adsorbtywu z fazy gazowej do danej warstwy adsorpcyjnej. Zaproponowany przez Polanyi'ego model przekroju warstw adsorpcyjnych ciała stałego przedstawiono na rys. 4.9.

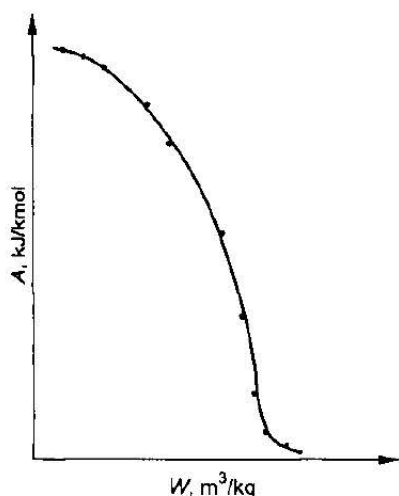


RYŚ. 4.9. Model przekroju warstw adsorpcyjnych wg Polanyi'ego

Na rysunku 4.9 linia ciągła przedstawia granicę rozdziału faz gaz-ciało stałe. Linie przerywane oznaczają płaszczyzny jednakowego potencjału adsorpcyjnego. Objętości zawarte między powierzchnią adsorbentu a powierzchniami ekwipotencjalnymi  $A = A_1, A_2, A_3, \dots, A_{\text{maks}}$  wynoszą odpowiednio  $W_1, W_2, W_3, \dots, W_{\text{maks}}$ . Wartość  $W_{\text{maks}}$  oznacza całkowitą objętość przestrzeni adsorpcyjnej. W miarę wzrostu  $W$  od zera do  $W_{\text{maks}}$  zmniejsza się wielkość potencjału adsorpcyjnego od wartości maksymalnej  $A_{\text{maks}}$  na powierzchni adsorbentu do zera w najdalszej warstwie adsorpcyjnej.

Zależność między potencjałem adsorpcyjnym a objętością zaadsorbowanych warstw adsorbentu można przedstawić za pomocą krzywej opisanej funkcją

$$A = f(W) \quad (4.64)$$



RYS. 4.10. Zależność potencjału adsorpcyjnego molowego od objętości warstwy powierzchniowej dla układu benzen-węgiel aktywny N

Krzywa w układzie współrzędnych  $A$  od  $W$  nosi nazwę krzywej charakterystycznej adsorpcji, którą przedstawiono na rys. 4.10.

Molowy potencjał adsorpcyjny oznacza stosunek molowej energii swobodnej związanej ze zmianą prężności równowagowej nad czystą fazą ciekłą  $p_s$  do ciśnienia  $p$ , będącego w równowadze z ilością zaadsorbowanej substancji  $a$

$$A = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (4.65)$$

gdzie:  $A$  – potencjał adsorpcyjny molowy, J/kmol,  $R$  – uniwersalna stała gazowa, J/(kmol · K),  $T$  – temperatura, K,  $p_s$  – prężność pary nasyconej w temp.  $T$  nad zwierciadłem czystego, ciekłego adsorbentu, Pa,  $p$  – prężność pary adsorbentu nad adsorbentem, Pa.

Natomiast  $W$  oznacza objętość adsorbentu na powierzchni adsorbentu przypadającą na jednostkę masy ciała stałego. W przypadku, gdy ilość zaadsorbowanej substancji  $a$  jest wyrażona w kg/kg, jej objętość można obliczyć z równania

$$W = \frac{a}{\rho_c} \quad (4.66)$$

gdzie:  $W$  – objętość zaadsorbowanej substancji przypadająca na jednostkę masy adsorbentu, m³/kg,  $a$  – adsorpcja, kg/kg,  $\rho_c$  – gęstość adsorbentu, kg/m³.

Gęstość warstwy powierzchniowej zależy od stanu skupienia adsorbentu. Rozróżniamy trzy przypadki.

**Przypadek I.** Jeżeli temperatura adsorpcji jest znacznie niższa od temperatury wrzenia adsorbentu pod normalnym ciśnieniem, to warstwa powierzchniowa jest cieczą.



**Przypadek II.** Jeżeli temperatura adsorpcji jest wyższa od temperatury wrzenia, a niższa od temperatury krytycznej adsorbentu, to warstwa powierzchniowa składać się będzie z mieszaniny cieczy i sprężonego gazu.

**Przypadek III.** Jeżeli temperatura adsorpcji jest wyższa od temperatury krytycznej, to warstwa powierzchniowa będzie w stanie sprężonego gazu.

W przypadku adsorpcji par związków organicznych w normalnych warunkach mamy do czynienia z przypadkiem I. Gęstość zaadsorbowanych par jest równa gęstości cieczy.

Występującą w równaniu (4.65) prężność pary nasyconej  $p_s$  odczytuje się z tablic fizykochemicznych lub oblicza z równania Antoine'a

$$\lg p_s = A - \frac{B}{t + C} \quad (4.67)$$

gdzie:  $p_s$  – prężność pary nasyconej w temperaturze  $T$ , mm słupa rtęci,  $t$  – temperatura, °C.

W tabeli 4.2 zestawiono wartości  $A$ ,  $B$  i  $C$  dla niektórych rozpuszczalników do obliczania prężności par ze wzoru Antoine'a.

Występującą w równaniu (4.66) gęstość warstewki zaadsorbowanej substancji  $\rho_c$  można również obliczać z równania zamieszczonego w podręcznikach Reida i wsp. [30] oraz Ruthvena [35], tj.

$$\rho_c = A' B'^{-\left(1 - T_r\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.68)$$

gdzie

$$T_r = \frac{T}{T_k} \quad (4.69)$$

TABELA 4.2. Wartości stałych ze wzoru Antoine'a dla wybranych związków organicznych

Nazwa związku organicznego	$A$	$B$	$C$
Czterochloroetylen	7,020	1415,5	221
Metanol	8,071	1574,73	238,86
<i>n</i> -butanol	7,475	1362,15	178,47
Octan <i>n</i> -butylu	8,056	1964,0	253,00
Chloroform	6,903	1163,0	227,00
Etylowy alkohol	8,045	1554,3	222,65
Benzen	6,910	1214,6	221,20
Dwuizobutyloketon	6,945	1476,4	195,00
Aceton	7,025	1161,0	224,00
Chlorek metylenu	7,041	1134,6	231,00
Izopropylowy alkohol	6,660	813,06	132,90
Czterochlorek węgla	6,893	1219,36	227,10

Współczynniki  $A'$  i  $B'$  zależą od rodzaju cieczy, a  $T_k$  jest temperaturą zredukowaną adsorbowanego związku chemicznego. Uzyskaną wartość wyraża się w  $\text{g/cm}^3$ . Poniżej podano wartości  $A'$ ,  $B'$  i  $T_k$  dla trzech substancji

metanolu	$A' = 0,2928$	$B' = 0,2760$	$T_k = 512,55$
<i>n</i> -butanolu	$A' = 0,2633$	$B' = 0,2477$	$T_k = 562,80$
czterochloroku węgla	$A' = 0,5591$	$B' = 0,2736$	$T_k = 556,20$

Potencjał adsorpcyjny wg Polanyi'ego dla ustalonej objętości  $W$  zaadsorbowanej substancji jest niezależny od temperatury, co można zapisać

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_W = 0 \quad (4.70)$$

Na podstawie założenia wyrażonego równaniem (4.70) można napisać, że

$$W_1 = W_2 \quad (4.71)$$

również

$$A_1 = A_2 \quad (4.72)$$

ponieważ

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{p_{s1}}{p_1} \quad (4.73)$$

a

$$A_2 = RT_2 \ln \frac{p_{s2}}{p_2} \quad (4.74)$$

stąd

$$RT_1 \ln \frac{p_{s1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{s2}}{p_2} \quad (4.75)$$

Teoria potencjałowa nie podaje określonego równania równowagi adsorpcyjnej. Równanie takie zastępuje krzywa charakterystyczna adsorpcji. Na podstawie znajomości przebiegu krzywej izotermy adsorpcji, sporządzonej w układzie  $a_i^* = f(p)$ , można obliczyć krzywą charakterystyczną adsorpcji. W tym celu – dla ustalonej temperatury  $T_1$  – w tablicach fizykochemicznych odczytujemy gęstość cieczy  $\rho_{c1}$  i wartość prężności równowagowej  $p_{s1}$  nad czystą cieczą dla której mamy sporządzoną izotermę adsorpcji. W zależności od temperatury określamy gęstość adsorbatu w warstwie powierzchniowej. Następnie z wykresu izotermy adsorpcji dla różnych wartości prężności pary nad adsorbentem  $p_i$  odczytujemy odpowiadające im wielkości adsorpcji  $a_i^*$ . Na przykład dla  $p_i$  i odpowiadającej jej wartości  $a_i^*$  obliczamy  $A_i$  i  $W_i$  ze wzorów

$$A_i = RT \ln \frac{p_{s1}}{p_i} \quad (4.76)$$

$$W_i = \frac{a_i^*}{\rho_{ci}} \quad (4.77)$$

Wyznaczenie pełnej krzywej charakterystycznej wymaga wykonania obliczeń dla wielu wartości  $a_i$  i  $p_i$  wyznaczonych z izoterm adsorpcji. Indeks „i” oznacza kolejną wartość prężności pary adsorbentu i odpowiadającą jej wielkość adsorpcji

$$i = 1, 2, 3, \dots n$$

Obliczone wartości  $A_1, A_2, \dots, A_n$  oraz odpowiadające im wartości  $W_1, W_2, \dots, W_n$  nanosimy na wykres. W ten sposób powstaje krzywa określona funkcją  $A = f(W)$  (rys. 4.10).

Na podstawie krzywej charakterystycznej adsorpcji dla konkretnego układu adsorbat-adsorbent można obliczać izotermę dla dowolnej temperatury. Na przykład dla temperatury  $T_2$  obliczenie izoterm adsorpcji na podstawie krzywej charakterystycznej będzie następujące:

- dla temperatury  $T_2$  w tablicach fizykochemicznych znajdujemy prężność równowagową nad ciekłym adsorbentem  $p_{s2}$  oraz jego gęstość  $\rho_{s2}$ ,
- dla dowolnych wartości  $A$  i odpowiadającym im wielkości  $W$ , znalezionych na krzywej charakterystycznej, obliczamy wartości  $p_i$  oraz  $a_i$  dla temperatury  $T_2$ .

**Przykład.** Na podstawie znanej izoterm adsorpcji benzenu na węglu aktywnym N wyznaczonej doświadczalnie w temp. 20°C, dla której zależność wartości adsorpcji od prężności par podano w tab. 4.3, obliczyć współrzędne krzywej charakterystycznej adsorpcji oraz współrzędne izoterm adsorpcji benzenu na tym samym adsorbencie dla temp. 40°C. Równowagowa prężność pary benzenu w temp. 20°C wynosi  $9,99 \cdot 10^3$  Pa, a gęstość cieczy  $879 \text{ kg/m}^3$ . Natomiast w temp. 40°C prężność par benzenu wynosi  $2,5 \cdot 10^4$  Pa, a gęstość cieczy  $857 \text{ kg/m}^3$ .

#### Rozwiązanie

Korzystając z równań (4.73) i (4.76) oraz danych izoterm adsorpcji dla temp. 20°C obliczono wartości  $A$  oraz  $W$  i zestawiono je w tab. 4.3.

Znając wartości  $A$  i  $W$  obliczono wartość adsorpcji  $a$  i odpowiadające im prężności par benzenu dla temp. 40°C. Uzyskane wyniki zestawiono również w tab. 4.3.

**TABELA 4.3. Zestawienie zależności ilości zaadsorbowanego benzenu od prężności jego pary w temp. 20°C i 40°C**

Temp. 20°C				Temp. 40°C	
$p \cdot 10^{-3} \text{ (Pa)}$	$a \text{ (kg/kg)}$	$A \text{ (J/mol)}$	$W \text{ (cm}^3\text{/kg)}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ (Pa)}$	$a \text{ (kg/kg)}$
0,27	0,19	8819,88	215	0,806	0,180
0,533	0,23	7138,83	261	1,542	0,218
0,799	0,24	6152,62	272	2,250	0,228
1,070	0,25	5446,58	284	2,953	0,238
1,330	0,26	4908,65	295	3,631	0,247
1,999	0,27	3922,44	306	5,307	0,256
2,670	0,28	3216,40	318	6,969	0,266
3,990	0,287	2230,18	326	10,175	0,273
5,330	0,293	1535,35	332	13,330	0,278
6,670	0,297	986,15	337	16,439	0,282
7,990	0,303	549,14	344	19,418	0,288

Polanyi [29] i Berenyi [2] przebadali również zależności między krzywymi charakterystycznymi dla różnych gazów adsorbowanych na tym samym adsorbencie. Stwierdzili oni, że w przypadku adsorpcji dowolnych dwóch gazów na tym samym węglu aktywnym spełniona jest zależność

$$\frac{A_{01}}{A_{02}} = \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} \quad (4.78)$$

gdzie:  $A_{01}$  i  $A_{02}$  – potencjały adsorpcyjne dwóch gazów dla  $W = 0$ ,  $a_1$  i  $a_2$  – stałe równania Van der Waalsa dla badanych gazów.

Przy założeniu, że taka sama zależność jest spełniona dla dowolnej wartości  $W$ , ale jednakowej dla obu gazów w tej samej temperaturze  $T$  badacze uzyskali wzór

$$\left( \frac{A_1}{A_2} \right)_W = \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} \quad (4.79)$$

Ponieważ

$$A_1 = RT \ln \frac{p_{s1}}{p_1} \quad (4.80)$$

$$A_2 = RT \ln \frac{p_{s2}}{p_2} \quad (4.81)$$

to spełniona jest również zależność

$$\ln \frac{p_{s1}}{p_1} = \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^{0.5} \ln \frac{p_{s2}}{p_2} \quad (4.82)$$

Problem opracowania metody obliczania izoterm adsorpcji dla dowolnych gazów i par na podstawie znajomości jednej izotermi dowolnego składnika na tym samym adsorbencie ma bardzo ważne znaczenie dla inżynierii chemicznej. Dubinin i wsp. [9], [13] wyprowadzili równanie krzywej charakterystycznej w następującej formie:

$$A = \beta f(W) \quad (4.83)$$

W równaniu (4.83)  $\beta$  nosi nazwę „współczynnika powinowactwa” dla rozpatrywanego adsorbentu. Współczynnik ten umożliwia takie przekształcenie krzywych charakterystycznych różnych substancji, aby one się pokryły i utworzyły jedną krzywą. Za podstawową krzywą charakterystyczną przyjęto krzywą uzyskaną dla benzenu. Stąd współczynnik  $\beta$  dla benzenu wynosi jeden. Stwierdzono, że wartości  $\beta$  dla przebadanych związków nie zależały od adsorbentu, a tylko wyłącznie od adsorbentu.

Określanie wartości współczynnika powinowactwa  $\beta$  na podstawie właściwości fizycznych adsorbowanej substancji zajmowali się Dubinin i Timofiejew [11]. Stwierdzili oni, że w przypadku adsorpcji na węglach aktywnych

współczynnik  $\beta$  może być obliczany na podstawie parachory adsorbowanej substancji  $P$  i parachory cieczy wzorcowej (benzen)  $P_{wz}$

$$\beta = \frac{P}{P_{wz}} \quad (4.84)$$

TABELA 4.4. Zależność współczynnika powinowactwa  $\beta$  od ilorazu objętości molowej adsorbowanej substancji i objętości molowej benzenu  $V_m/V_B$

Związek chemiczny	$\beta_{dosw}$	$V_m/V_B$
$C_6H_6$	1	1
$C_5H_{12}$	1,12	1,28
$C_6H_{12}$	1,04	1,21
$C_7H_{16}$	1,50	1,65
$C_6H_5CH_3$	1,28	1,19
$CH_3Cl$	0,56	0,59
$CH_2Cl_2$	0,66	0,71
$CHCl_3$	0,88	0,90
$CCl_4$	1,07	1,09
$C_2H_5Cl$	0,78	0,80
$CH_3OH$	0,40	0,46
$C_2H_5OH$	0,61	0,65
$HCOOH$	0,60	0,63
$CH_3COOH$	0,97	0,96
$C_2H_5O_2$	1,09	1,17
$CH_3COCH_3$	0,88	0,82
$CS_2$	0,70	0,68
$CCl_3NO$	1,28	1,12
$NH_3$	0,28	0,30

Wartości parachor nie zależą od temperatury i oblicza się je z równania

$$P = \frac{M\sigma^{0,25}}{\rho_c} \quad (4.85)$$

gdzie:  $M$  – ciężar cząsteczkowy,  $kg/kmol$ ,  $\sigma$  – napięcie powierzchniowe,  $N/m$ ,  $\rho_c$  – gęstość adsorbentu w fazie ciekłej,  $kg/m^3$ .

Parachory są wielkościami addytywnymi i można je obliczać jako sumę parachor poszczególnych atomów wchodzących w skład danego związku chemicznego  $P_a$  i parachor uwzględniających rodzaj wiązań między atomami  $P_w$

$$P = P_a + P_w \quad (4.86)$$

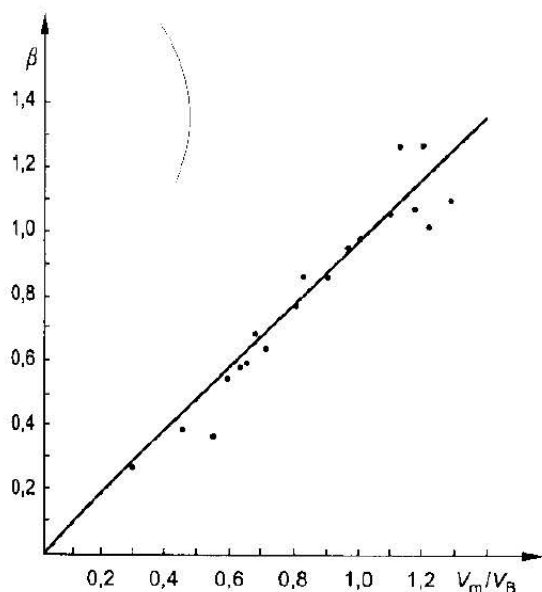
Współczynniki powinowactwa  $\beta$  można z zadowalającą dokładnością obliczać na podstawie objętości molowych adsorbowanych związków chemicznych znajdujących się w fazie ciekłej. W tabeli 4.4 zestawiono wartości współ-

czynników powinowactwa  $\beta$  dla niektórych związków chemicznych uzyskanych doświadczalnie oraz obliczonych z równania empirycznego (4.87)

$$\beta = \frac{V_A}{V_B} \quad (4.87)$$

gdzie:  $V_A$  – objętość molowa substancji A w temp. 20°C, m<sup>3</sup>/kmol,  $V_B$  – objętość molowa substancji B w temp. 20°C, m<sup>3</sup>/kmol.

Na podstawie tych wyników sporządzono wykres (rys. 4.11) przedstawiający zależność współczynnika powinowactwa od ilorazu objętości molowej  $V_m$  zaadsorbowanej substancji do objętości molowej benzenu  $V_B$  w fazie ciekłej.



RYŚ. 4.11. Zależność współczynnika powinowactwa od względnej objętości molowej adsorbentu

Wprowadzenie współczynnika powinowactwa  $\beta$  do potencjałowej teorii adsorpcji umożliwia wykorzystanie izotermy adsorpcji – otrzymanej dla substancji wzorcowej – do obliczania izotermy adsorpcji dowolnej substancji dla tego samego adsorbentu.

Zgodnie z potencjałową teorią adsorpcji, jeżeli objętość warstwy powierzchniowej dla drugiej substancji  $W_2$  równa się objętości substancji pierwszej  $W_1$ , czyli

$$W_2 = W_1 \quad (4.88)$$

to stosunek ich potencjałów adsorpcyjnych równa się współczynnikowi powinowactwa

$$\beta = \frac{A_2}{A_1} \quad (4.89)$$

Korzystając z równań (4.73), (4.74) i (4.89) otrzymujemy

$$RT_2 \ln \frac{p_{s2}}{p_2} = \beta RT_1 \ln \frac{p_{s1}}{p_1} \quad (4.90)$$

$$\text{stąd} \quad \ln p_2 = \ln p_{s2} - \beta \frac{T_1}{T_2} \ln \frac{p_{s1}}{p_1} \quad (4.91)$$

dla  $T = \text{const}$

$$\ln p_2 = \ln p_{s2} - \beta \ln \frac{p_{s1}}{p_1} \quad (4.92)$$

Natomiast wartość adsorpcji  $a_2$  odpowiadającą prężności  $p_2$  obliczamy z równania

$$a_2 = a_1 \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (4.93)$$

gdzie:  $a_1$ ,  $a_2$  – adsorpcja substancji wzorcowej i obliczanej, kg/kg,  $p_{s1}$ ,  $p_{s2}$  – prężność nasycenia substancji wzorcowej i obliczanej, Pa,  $p_1$ ,  $p_2$  – prężność pary substancji wzorcowej i obliczanej, Pa,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  – gęstość adsorbentu substancji wzorcowej i obliczanej, kg/m<sup>3</sup>.

**Przykład.** Na podstawie uzyskanej doświadczalnie izotermy adsorpcji benzenu na węglu aktywnym, której punkty pomiarowe zestawiono w tab. 4.5, wykreślić izotermę eteru etylowego w temp. 20°C dla tego samego węgla i porównać ją z izotermą benzenu.

*Dane:*

ciężar cząsteczkowy benzenu 78 kg/kmol, a eteru etylowego 74 kg/kmol. Gęstość ciekłego benzenu w temp. 293 K wynosi 879 kg/m<sup>3</sup>, a eteru etylowego 714 kg/m<sup>3</sup>. Prężność nasycenia  $p_s$  w temp. 293 K wynosi dla benzenu  $9,99 \cdot 10^3$  Pa, a dla eteru etylowego  $5,892 \cdot 10^4$  Pa.

*Rozwiązanie*

Rzędne i odcięte punktów dla izotermy eteru etylowego oblicza się ze wzoru

$$a_c^* = a_b^* \frac{p_c}{p_b} \quad (4.91)$$

$$\lg p_c = \lg p_{sc} - \beta \lg \frac{p_{sb}}{p_b} \quad (4.92)$$

$$\beta = \frac{V_c}{V_b}$$

gdzie:  $a_b^*$  i  $a_c^*$  – adsorpcja benzenu i odpowiadająca im wielkość adsorpcji eteru etylowego dla identycznej wartości objętości w warstwie powierzchniowej, kg/kg,  $V_1$  i  $V_2$  – objętość molowa benzenu i eteru etylowego w stanie ciekłym w temp. 293 K, m<sup>3</sup>/kmol,  $p_1$  i  $p_2$  – prężność cząstkowa par benzenu i eteru etylowego, Pa,  $p_{s1}$  i  $p_{s2}$  – prężność nasycenia par benzenu i eteru etylowego w temp. 293 K, Pa,  $T_1$  i  $T_2$  – temperatura bezwzględna benzenu i eteru etylowego podczas adsorpcji. W danym przypadku  $T_1 = T_2 = 293$  K,  $\beta$  – współczynnik powinowactwa.

Objętość molowa benzenu

$$V_1 = \frac{M_1}{\rho_1}$$

$$V_1 = \frac{78}{879} = 0,0887 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Objętość molowa eteru etylowego

$$V_2 = \frac{M_2}{\rho_2}$$

$$V_2 = \frac{74}{714} = 0,1036 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Współczynnik powinowactwa

$$\beta = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\beta = \frac{0,1036}{0,0887} = 1,17$$

Po obliczeniu współczynnika powinowactwa  $\beta$  przystępujemy do obliczania izotermy adsorpcji dla eteru etylowego. Na przykład dla punktu  $a_b = 0,25 \text{ kg/kg}$  i  $p = 1,07 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ , przeliczamy współrzędne  $a_c$  i  $p_c$  dla eteru etylowego

$$a_c = a_b \frac{p_c}{p_b}$$

$$a_c = 0,25 \frac{714}{879} = 0,202 \text{ kg/kg}$$

$$\lg p_b = \lg p_c - \beta \frac{T_1}{T_2} \cdot \lg \frac{p_b}{p_c}$$

$$\lg p_c = \lg 58920 - 1,17 \lg \frac{9990}{1070}$$

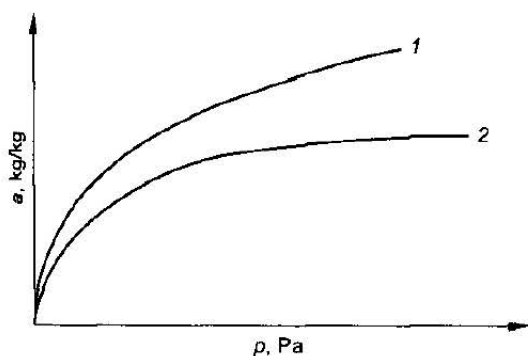
Stąd

$$\lg p_c = 3,6331$$

$$p_c = 4,29 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Według tej metody przelicza się wszystkie wybrane punkty z izotermy adsorpcji benzenu na punkty odpowiadające izotermie adsorpcji eteru etylowego.

Obliczone wartości  $a_c$  i  $p_c$  zestawiono również w tab. 4.5 oraz na wykresie (rys. 4.12).



RYŚ. 4.12. Przebieg izoterm adsorpcji w temp. 293 K  
1 – krzywa dla benzenu, 2 – krzywa dla eteru etylowego

TABELA 4.5. Zestawienie wartości adsorpcji i prężności par dla benzenu i eteru etylowego w temp. 293 K

Izoterma benzenu w temp. 293 K		Izoterma eteru etylowego w temp. 293 K	
$a_b$ (kg/kg)	$p_b \cdot 10^{-3}$ (Pa)	$a_c$ (kg/kg)	$p_c \cdot 10^{-3}$ (Pa)
0,15	0,133	0,12	0,373
0,20	0,333	0,16	0,106
0,22	0,467	0,18	1,640
0,25	1,066	0,20	4,29
0,26	1,333	0,21	5,572
0,28	2,666	0,23	12,544
0,30	7,598	0,24	42,576



Dalszym rozwinięciem potencjałowej teorii adsorpcji jest opracowana przez Dubinina [12] i jego szkołę metoda obliczeń adsorpcji na adsorbentach porowatych. Autor ten opracował teorię zapełniania mikroporowatych adsorbentów, w której podstawowymi parametrami są: potencjał adsorpcyjny  $A$  w kJ/kmol oraz stopień zapełnienia mikroporów  $\Theta$ , określony wzorem

$$\Theta = \frac{W}{W_0} \quad (4.95)$$

gdzie:  $W_0$  – całkowita objętość mikroporów w jednostce masy adsorbentu, m<sup>3</sup>/kg,  $W$  – objętość mikroporów zapełnionych adsorbentem, m<sup>3</sup>/kg – przy znanej wartości potencjału adsorpcyjnego.

Do sprawdzenia teorii objętościowego zapełniania mikroporów Dubinin i wsp. posłużyli się wynikami adsorpcji uzyskanymi na zeolitach charakteryzujących się jednorodnością mikroporów. Dubinin i Raduszkiewicz [10] stwierdzili, że zależność stopnia zapełnienia przestrzeni adsorpcyjnej od potencjału adsorpcyjnego podlega prawu Gaussa i może być przedstawiona w postaci równania

$$\Theta = \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (4.95)$$

gdzie  $E$  – charakterystyczna energia adsorpcji.

Stąd

$$W = W_0 \exp \left[ \frac{-R^2 T^2 \left( \ln \frac{p_s}{p} \right)^2}{E^2} \right] \quad (4.96)$$

Jeżeli za substancję wzorcową przyjmiemy benzen, dla którego charakterystyczna energia adsorpcji wynosi  $E_b$ , to stosunek  $E$  do  $E_b$  jest równy współczynnikowi powinowactwa  $\beta$

$$\frac{E}{E_b} = \beta \quad (4.97)$$

Po podstawieniu wyrażenia (4.97) do (4.96) otrzymamy

$$W = W_0 \exp \left[ - \frac{R^2 T^2}{E_b^2 \beta^2} \left( \ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \right] \quad (4.98)$$

Zależność (4.98) nosi nazwę równania Dubinina–Raduszkiewicza. Równanie to jest przedstawiane również w innej postaci jako

$$a^* = p_c W_0 \exp \left[ - B \frac{T^2}{\beta^2} \left( \lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \right] \quad (4.99)$$

gdzie

$$B = \frac{5,3R^2}{E_b^2} \quad (4.100)$$

Ponieważ nie we wszystkich przypadkach można było z wystarczającą dokładnością stosować równanie (4.99), Dubinin i Astachow [8] zaproponowali bardziej ogólne równanie

$$W = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (4.101)$$

Dla przypadku, kiedy wykładnik potęgowy  $n$  przyjmuje wartość równą jedności, wówczas równanie Dubinina-Astachowa można przekształcić w równanie Freundlicha

$$a^* = \rho_c W_0 \exp \left( - \frac{RT \ln \frac{p_s}{p}}{E} \right) \quad (4.102)$$

gdzie  $\rho_c W_0 = a_0$  (4.103)

Po zlogarytmowaniu otrzymamy

$$\ln a^* = \ln a_0 + \frac{RT}{E} \ln p - \frac{RT}{E} \ln p_s \quad (4.104)$$

lub

$$\ln a^* = \ln \left( \frac{a_0}{p_s^{\left( \frac{RT}{E} \right)}} \right) + \frac{RT}{E} \ln p \quad (4.105)$$

Jeżeli podstawimy

$$\frac{a_0}{p_s^{\left( \frac{RT}{E} \right)}} = k \quad (4.106)$$

i

$$\frac{RT}{E} = \frac{1}{n} \quad (4.107)$$

to otrzymamy

$$\ln a^* = \ln k + \frac{1}{n} \ln p \quad (4.108)$$

lub

$$a^* = k p^{\frac{1}{n}} \quad (4.109)$$

Uzyskane na bazie teorii potencjałowej równanie adsorpcji jest identyczne z równaniem Freundlicha.

Węgły aktywne mogą mieć strukturę mikroporowatą jednorodną (sita węglowe) i wtedy do obliczania równowag adsorpcyjnych można korzystać z równania (4.109). Najczęściej adsorbenty węglowe mają strukturę porowatą niejednorodną i wtedy do obliczeń stosuje się następujące równanie

$$a^* = \rho_c W_{01} \exp \left[ -B_1 \frac{T^2}{\beta^2} \left( \lg \frac{P_s}{p} \right)^2 \right] + \rho_c W_{02} \exp \left[ -B_2 \frac{T^2}{\beta^2} \left( \lg \frac{P_s}{p} \right)^2 \right] \quad (4.110)$$

gdzie:  $a^*$  – adsorpcja równowagowa,  $\rho_c$  – gęstość adsorbentu,  $W_{01}$ ,  $W_{02}$  – objętości mikroporów różniących się wymiarami kapilar,  $\beta$  – współczynnik powinowactwa,  $B_1$ ,  $B_2$  – wielkości charakteryzujące adsorbat.

## 4.4. Adsorpcja wysokociśnieniowa

W niektórych przypadkach adsorpcję prowadzi się pod wysokim ciśnieniem, ponieważ jest to dobry sposób zwiększenia zdolności adsorpcyjnej adsorbentu dla źle adsorbujących się gazów [6], [21]. Efektywność takiej metody może być dodatkowo zwiększona przez zastosowanie niskich temperatur. Przykładem zastosowania tego procesu może być uwalnianie wodoru od takich zanieczyszczeń, jak: metan, tlenek węgla i azot.

Izotermi adsorpcji gazów pod wysokim ciśnieniem opracowano na podstawie różnych modeli [20], [36], tj.:

1) modelu zakładającego, że faza zaadsorbowana jest idealnym roztworem pod względem termodynamicznym,

2) modelu quasi-krystalicznej struktury,

3) modelu gazu dwuwymiarowego,

4) modelu opartego na podstawie termodynamiki statystycznej.

Najbardziej przydatne praktyce technicznej są równania opracowane na podstawie doświadczeń z użyciem gazu dwuwymiarowego. Do równań tych należą

1) równanie Langmuira

$$p = \frac{b_1 a^*}{b_2 - a^*} \quad (4.111)$$

gdzie:  $p$  – prężność adsorptywu, Pa,  $a^*$  – adsorpcja równowagowa, kg/kg,  $b_1$ ,  $b_2$  – stałe dla konkretnego układu,

2) równanie Fowlera i Guggenheima

$$p = \frac{b_1 a^*}{b_2 - a^*} \exp \left( \frac{b_1 b_3}{a^*} \right) \quad (4.112)$$

gdzie:  $p$  – prężność adsorptywu, Pa,  $a^*$  – adsorpcja równowagowa, kg/kg,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  – stałe dla konkretnego układu,

3) równanie Volmera

$$p = \frac{b_1 a^*}{b_2 - a^*} \exp\left(\frac{a^*}{b_2 - a^*}\right) \quad (4.113)$$

gdzie:  $p$  – prężność adsorptywu, Pa,  $a^*$  – adsorpcja równowagowa, kg/kg,  $b_1$ ,  $b_2$  – stałe dla danego układu,

4) równanie Van der Waalsa

$$p = \frac{b_1 a^*}{b_2 - a^*} \exp\left(\frac{a^*}{b_1 - a^*} - \frac{b_3 a^*}{b_1}\right) \quad (4.114)$$

gdzie:  $p$  – prężność adsorptywu, Pa,  $a^*$  – adsorpcja równowagowa, kg/kg,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  – stałe dla danego układu.

## 4.5. Adsorpcja mieszanin gazowych

W procesie adsorpcji czystego gazu na określonej powierzchni wystarcza znajomość trzech zmiennych: temperatury, ciśnienia i ilości zaadsorbowanego gazu. Natomiast w przypadku adsorpcji dwuskładnikowej mieszaniny gazowej konieczna jest dodatkowo znajomość składu fazy zaadsorbowanej oraz składu fazy gazowej w stanie równowagi. W celu pełnego opisu stanu układu przy adsorpcji dwuskładnikowej należy znać pięć zmiennych.

### 4.5.1. Równanie Langmuira rozszerzone przez Markhama i Bentona na mieszaniny gazowe

Równanie izotermy Langmuira zostało rozszerzone na mieszaniny gazowe dwuskładnikowe przez Markhama i Bentona. W tym rozdziale podano kinetyczne wyprowadzenie wzorów ogólnych zaproponowanych przez wymienionych autorów [22]. Wyprowadzenie to opiera się na założeniach identycznych z założeniami Langmuira, zgodnie z którymi energia adsorpcji jest stała i niezależna od stopnia pokrycia powierzchni, cząsteczki zaadsorbowane są zlokalizowane w określonych miejscach na powierzchni i nie ma między nimi wzajemnego oddziaływania oraz że maksymalna możliwa adsorpcja odpowiada warstwie monomolekularnej.

Oznaczmy symbolami  $\Theta_1$  i  $\Theta_2$  ułamki powierzchni pokrytej przez gazy 1 i 2. Załóżmy, że szybkość kondensacji gazu 1 jest dana równaniem

$$u_{k1} = \alpha_1 p_1 (1 - \Theta_1 - \Theta_2) \quad (4.115)$$

gdzie:  $p_1$  – ciśnienie cząstkowe gazu pierwszego,  $\alpha_1$  – stała charakterystyczna dla gazu pierwszego.

Szybkość parowania gazu pierwszego wynosi

$$u_{p1} = v_1 \Theta_1 \quad (4.116)$$

gdzie  $v_1$  jest szybkością parowania z powierzchni całkowicie pokrytej gazem pierwszym.

W stanie równowagi

$$u_{k1} = u_{p1} \quad (4.117)$$

Stąd

$$v_1 \Theta_1 = \alpha_1 p_1 (1 - \Theta_1 - \Theta_2) \quad (4.118)$$

Podstawiając  $b_1$  w miejsce  $\alpha_1/v_1$ , otrzymamy

$$\Theta_1 = \frac{b_1 p_1 (1 - \Theta_2)}{1 + b_1 p_1} \quad (4.119)$$

Analogiczne wyrażenie otrzymamy dla drugiego składnika

$$\Theta_2 = \frac{b_2 p_2 (1 - \Theta_1)}{1 + b_2 p_2} \quad (4.120)$$

Podstawiając (4.119) do (4.120), otrzymujemy

$$\Theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (4.121)$$

Analogicznie

$$\Theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (4.122)$$

Całkowite pokrycie powierzchni można wyrazić za pomocą równania

$$\Theta = \Theta_1 + \Theta_2 = \frac{b_1 p_1 + b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (4.123)$$

Z powyższych równań wynika, że adsorpcja dowolnego składnika z binarnej mieszaniny gazowej zwiększa się wraz z podwyższeniem jego ciśnienia parcjalego i ze zmniejszeniem ciśnienia parcjalego składnika drugiego. Po wprowadzeniu  $a_1/a_{m,1}$  zamiast  $\Theta_1$  i  $a_2/a_{m,2}$  zamiast  $\Theta_2$  otrzymamy równania stosowane w praktyce

$$a_1 = \frac{a_{m,1} b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (4.124)$$

$$a_2 = \frac{a_{m,2} b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (4.125)$$

Całkowita adsorpcja obu składników wynosi

$$a = a_1 + a_2 \quad (4.126)$$

### 4.5.2. Równanie Langmuira rozszerzone przez Tompkinsa i Younga

Nieco inny sposób zastosowania równania Langmuira do opisu równowag adsorpcyjnych zaproponowali Tompkins i Young [33]. Równania (4.121) i (4.123) można przekształcić w wyrażenie

$$\frac{\Theta_1}{\Theta} = \frac{b_1 p_1}{b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (4.127)$$

z którego po podzieleniu licznika i mianownika przez  $(p_1 + p_2)$ , i odpowiednim przekształceniu mianownika, uzyskujemy równanie

$$\frac{\Theta_1}{\Theta} = \frac{\frac{b_1 p_1}{p_1 + p_2}}{b_2 + \frac{p_1(b_1 - b_2)}{p_1 + p_2}} \quad (4.128)$$

Oznaczając przez  $x_1 = \frac{\Theta_1}{\Theta}$  i  $y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}$ , tj. ułamki molowe składnika 1 w adsorbacie i w fazie gazowej, otrzymuje się równanie o prostszej postaci

$$x_1 = \frac{\left(\frac{b_1}{b_2}\right) y_1}{1 + \left(\frac{b_1}{b_2} - 1\right) y_1} \quad (4.129)$$

Analogiczne równanie można napisać dla gazu 2.

Zależność stosunku  $y_1/x_1$  od  $y_1$  ma charakter liniowy. Ważną cechą tej zależności jest fakt, że  $x_1$  i  $y_1$  nie zależą ani od ciśnienia, ani od ilości zaadsorbowanych gazów. W równaniu (4.129) występuje tylko jeden parametr  $b_1/b_2$ . Podstawiając  $b_1/b_2 = B$  do równania (4.129) i przekształcając je, otrzymujemy

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{1}{B} + \left(\frac{B-1}{B}\right) y_1 \quad (4.130)$$

Otrzymane przez Tompkinsa i Younga wyniki badań adsorpcji mieszaniny CO i N<sub>2</sub> w temp. 83,56 K na jodku cezu, opracowane zgodnie z równaniem (4.130), układają się dość dokładnie na linii prostej.

Z równań (4.121) i (4.122) można wyprowadzić jeszcze jedną ważną zależność w postaci

$$\frac{1}{v} \left( \frac{p_1}{x_1} \right) = \frac{1}{v_m} \left( \frac{p_1}{x_1} \right) + \frac{1}{b_1 v_m} \quad (4.131)$$

oraz

$$\frac{1}{v} \left( \frac{p_2}{x_2} \right) = \frac{1}{v_m} \left( \frac{p_2}{x_2} \right) + \frac{1}{b_2 v_m} \quad (4.132)$$

Równanie to jest bardzo podobne do równania Langmuira dla czystego gazu z tym, że zamiast ciśnienia równowagowego występuje tu „ciśnienie równoważne”  $p_1/x_1$  dla gazu pierwszego i  $p_2/x_2$  dla gazu drugiego.

Uwzględniając, że  $vx_1 = v_1$ , równanie (4.131) można zapisać

$$\frac{p_1}{v_1} = \frac{1}{v_m} \left( \frac{p_1}{x_1} \right) + \frac{1}{b_1 v_m} \quad (4.133)$$

### 4.5.3. Równanie Freundlicha–Langmuira

Izotermy adsorpcji poszczególnych składników występujących w mieszaninie gazowej można opisać równaniem Freundlicha; korzystając z teorii Langmuira, Ruthven [31] opracował metodę obliczania równowag adsorpcyjnych dla mieszaniny. W przypadku mieszaniny gazowej, składającej się z  $s$  składników, wartość stosunku aktualnej wielkości adsorpcji składnika  $i$ ,  $a_i$  do maksymalnej wielkości adsorpcji  $a_m$  można obliczyć z następującej zależności, zwanej równaniem Freundlicha–Langmuira:

$$\frac{a_i}{a_m} = \frac{b_i p_i^{n_i}}{1 + \sum_{i=1}^s b_i p_i^{n_i}} \quad (4.134)$$

gdzie  $b_i$  i  $n_i$  – stałe występujące w równaniu Freundlicha dla poszczególnych składników w fazie gazowej.

### 4.5.4. Potencjałowa teoria adsorpcji mieszanin gazowych

W 1966 r. Grant i Manes [15] przedstawili metodę obliczania adsorpcji mieszanin gazowych, która była uogólnieniem teorii potencjałowej. Ten sposób opisu równowagi adsorpcyjnej nie wymaga uzupełniających danych o właściwościach mieszanin, wprowadza natomiast założenia o słuszności prawa Raoult’a dla fazy zaadsorbowanej. Potencjał adsorpcyjny każdego składnika zależy od wielkości ich adsorpcji i wyraża się stosunkiem objętości adsorbentu do masy adsorbentu  $W_i$ .

Zależność między ciśnieniem parcyjnym  $p_i$  składnika  $i$  w adsorbacie  $x_i$  określa równanie analogiczne do prawa Raoult’a

$$p_{si} = x_i p_{si}^0 \quad (4.135)$$

gdzie:  $p_{si}^0$  – prężność par składnika  $i$  nad powierzchnią czystej cieczy w temperaturze  $T$ ,  $p_{si}$  – prężność parcjalna składnika  $i$  nad powierzchnią roztworu ciekłego składającego się z  $s$  składników, Pa,  $x_i$  – ułamek molowy składnika  $i$  w adsorbacie.

Potencjał adsorpcyjny składnika  $i$  dany jest wyrażeniem

$$A_i^0 = RT \ln \frac{p_{si}}{p_i} \quad (4.136)$$

Korzystając z zależności (4.135) równanie (4.136) można przekształcić do postaci

$$A_i = RT \ln \left[ x_i \left( \frac{p_{si}^0}{p_i} \right) \right] \quad (4.137)$$

Jak wykazał Dubinin, krzywe charakterystyczne ujmuje zależność potencjału adsorpcyjnego  $A$  od objętości warstwy adsorpcyjnej  $W$  są zbieżne i proporcjonalne do współczynnika powinowactwa  $\beta$

$$\frac{A_1}{\beta_1} = \frac{A_2}{\beta_2} = \dots = \frac{A_i}{\beta_i} \quad (4.138)$$

Korzystając z równań (4.137) i (4.138) dla binarnej mieszaniny, otrzymuje się następujące zależności:

$$\frac{1}{\beta_1} \ln x_1 \frac{p_1^0}{p_1} = \frac{1}{\beta_2} \ln x_2 \frac{p_2^0}{p_2} \quad (4.139)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (4.140)$$

Układ równań (4.139) i (4.140) umożliwia obliczenie składu fazy adsorpcyjnej w zależności od składu fazy gazowej. Wielkość adsorpcji  $a_{n1}$  i  $a_{n2}$  wyrażoną w kmol/kg adsorbentu można określić, jeśli znany jest udział molowy składnika pierwszego  $x_1$  oraz jego ciśnienie parcjalne  $p_{s1}^0$ . Z równania (4.136) oblicza się potencjał adsorpcyjny  $A_1$ . Następnie ze znanej krzywej charakterystycznej można dla znanego potencjału adsorpcyjnego znaleźć objętość warstwy adsorpcyjnej  $W$ . Jeżeli znamy skład fazy adsorpcyjnej  $x_1$  i jej sumaryczną objętość, to możemy obliczyć liczbę zaadsorbowanych moli każdego składnika  $a_{n1}$  i  $a_{n2}$  z zależności

$$a_n (x_1 V_1 + x_2 V_2) = W \quad (4.141)$$

gdzie:  $a_n$  – sumaryczna wielkość obu zaadsorbowanych składników, kmol/kg,  $a_{n1}$ ,  $a_{n2}$  – adsorpcja molowa składników, kmol/kg,  $V_1$  i  $V_2$  – objętości molowe składnika, m<sup>3</sup>/kmol,  $x_1$  i  $x_2$  – ułamki molowe składników w fazie powierzchniowej,  $W$  – objętość warstwy adsorpcyjnej, m<sup>3</sup>/kg.

Ponieważ

$$a_{n1} = a_n x_1 \quad (4.142)$$



to z równań (4.141) i (4.142) wynika, że

$$W = a_{n1}V_1 + a_{n2}V_2 \quad (4.143)$$

## 4.6. Kondensacja kapilarna

W przypadku adsorbentów porowatych na powierzchni kapilar przy małych wartościach  $p/p_s$  zachodzi adsorpcja, podobnie jak na adsorbentach nieporowatych [25]. Na ściankach szerokich kapilar przy podwyższonym ciśnieniu, tj. większych wartościach  $p/p_s$ , tworzy się warstwa polimolekularna. Ciepło adsorpcji tych warstw jest bliskie ciepłu kondensacji, a adsorbat ma właściwości podobne do cieczy.

Adsorpcyjne warstwy adsorbentu w kapilarach porowatego adsorbentu mają wklęsłą powierzchnię i ciśnienie pary nasyconej nad nimi jest niższe aniżeli nad powierzchnią płaską. Zależność zmiany prężności pary od promieni krzywizny cieczy została opracowana przez W. Thomsona [32]

$$\frac{p - p_s}{p_s} = \frac{2\sigma M}{r \rho_c RT} \quad (4.144)$$

gdzie:  $p$  – prężność pary nasyconej nad powierzchnią zakrzywioną, Pa,  $p_s$  – prężność pary nasyconej nad powierzchnią płaską, Pa,  $r$  – promień krzywizny powierzchni cieczy, m,  $\sigma$  – napięcie powierzchniowe cieczy, N/m,  $M$  – ciężar cząsteczkowy cieczy, kg/kmol,  $\rho_c$  – gęstość cieczy, kg/m<sup>3</sup>,  $R$  – stała gazowa, J/(kmol · K),  $T$  – temperatura, K.

W przypadku powierzchni wklęsłej  $r < 0$  i wtedy  $p < p_s$ .

Równanie (4.144) można przedstawić w dogodniejszej postaci

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2\sigma M}{r \rho_c RT} \quad (4.145)$$

Kondensacja adsorbowanej substancji w kapilarach zachodzi przy mniejszych ciśnieniach aniżeli wynosi jej prężność nasycenia nad płaską powierzchnią. Zjawisko wcześniejszej kondensacji pary w kapilarach, przed osiągnięciem ciśnienia pary nasyconej  $p_s$  nad płaską powierzchnią nazwano kondensacją kapilarną.

Równanie (4.145) wyprowadzono dla powierzchni stanowiącej wycinek kuli. W przypadku, gdy menisk cieczy ma kształt cylindryczny, wtedy równanie ma postać

$$\ln \frac{p_c}{p_s} = - \frac{\sigma M}{r_c \rho_c RT} \quad (4.146)$$

gdzie:  $p_c$  – prężność pary nad powierzchnią cylindryczną, Pa,  $r_c$  – promień krzywizny cylindra, m.

Prężność pary nasyconej nad powierzchnią cieczy o kształcie cylindrycznym zmniejsza się w mniejszym stopniu aniżeli nad wklęsłą powierzchnią cieczy będącej wycinkiem kuli. Właściwość ta jest związana z występowaniem zjawiska histerezy kondensacji kapilarnej.

W przypadku kapilar otwartych podczas procesu adsorpcji tworzy się powierzchnia cylindryczna, do momentu całkowitego wypełnienia kapilary cieczą. Natomiast w procesie desorpcji mamy do czynienia z dwoma powierzchniami zaadsorbowanej substancji w kształcie wycinków kuli. W wyniku tego zjawiska krzywa adsorpcyjna nie pokrywa się z krzywą desorpcji w obszarze kondensacji kapilarnej; obserwujemy więc histerezę adsorpcji.

W przypadku zamkniętych porów (kapilar) nie występuje histereza adsorpcji, ponieważ menisk cieczy w zamkniętych porach jest taki sam podczas adsorpcji, jak i desorpcji [23].

## Literatura

1. Basmadjian D.: *Ind. Eng. Chem. Processes Des. Dev.* 1970, **14**, 340.
2. Berenyi L.: *Z. Physik. Chim.* 1920, **94**, 628.
3. Boedecker C.: *J. Landw.* 1895, **7**, 48.
4. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1938, **60**, 309.
5. Brunauer S.: *The Adsorption of Gases and Vapors*. Princeton University Press, Princeton, New York 1945.
6. Cassidy R.T., Holmes E.S.: *AIChE Meeting*, Washington 1983.
7. Dubinin M.M., Zaverina E.D.: *Acta Physicochim.* URSS, 1936, **4**, 647.
8. Dubinin M.M., Astachov V.A.: *Adv. Chem. Ser.* 1971, Nr 102, 69.
9. Dubinin M.M., Plavnik G.M., Zaverina E.W.: *Carbon*, 1964, **2**, 262.
10. Dubinin M.M., Raduskievič L.V.: *Dokl. An. SSSR*, 1947, **55**, 331.
11. Dubinin M.M., Timofeev D.P.: *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, 1946, **54**, 701.
12. Dubinin M.M.: *Adsorpcja i Porowatość*. Warszawa, WNT 1975.
13. Dubinin M.M.: *Z. Fiz. Chim.* 1965, **6**, 1305.
14. Freundlich H.: *Colloid and Capillary Chemistry*. Matheson, London 1926.
15. Grant R.J., Manes M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1966, **5**, 490.
16. Hüttig G.F.: *Monatsh.* 1948, **78**, 177.
17. Jacob P., Tondeur D.: *Chem. Eng. J.* 1983, **26**, 41.
18. Kisarow V.M.: *Z. Fiz. Chim.* 1969, **43**, 1037.
19. Langmuir I.: *J. Am. Chem. Soc.* 1916, **38**, 221.
20. Lee A.K.K., Basmadjian D.: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1970, **48**, 12.
21. Lee A.K.K.: *Can. J. Chem. Eng.* 1973, **51**, 688.
22. Markham E.C., Benton A.F.: *J. Am. Chem. Soc.* 1931, **53**, 493.
23. Ościk J.: *Adsorpcja*. Warszawa, PWN 1979.
24. Paderewski M., Paderewska A.: *Desorpcja cykloheksanu metodą termiczno-próżniową*. Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Inż. Chem. i Proc. Gdańsk 1995. Materiały, s. 212.
25. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin. Wyd. Polit. Szczecińskiej 1982.
26. Paderewski M.: *Inż. Chem. i Proc.* 1994, **1**, 147.
27. Paderewski M.: *Prace Nauk. Polit. Szczecińskiej*, 1993, **486**, 17.
28. Peterson D.L., Redlich O.: *J. Chem. Eng. Data*, 1962, **7**, 570.

29. Polanyi L.: *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 1914, 16, 1012.
30. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.: *The Properties of Gases and Liquids*. Mc Graw-Hill, New York 1977.
31. Ruthven D.M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. Wiley, New York 1984.
32. Thomson W.: *Phil. Mag.* 1871, 42, 448.
33. Tompkins F.C., Young D.M.: *Trans. Faraday Soc.* 1951, 47, 88.
34. Uhlmann H.I., Diss T.M.: *Untersuchung der adiabaten festbett -- adsorption am system silica-gel -- Wasserdam*. Stuttgart 1976.
35. Yaws C.L.: *Physical Properties. A Guide to the Physical Thermodynamic and Transport Property Data of Industrially Important Chemical Compounds*. New York. Mc Graw-Hill 1977.
36. Young D.M., Crowell A.D.: *Fizyczna adsorpcja gazów*. Warszawa. WNT 1980.

## Równowagi adsorpcyjne ciecz–ciało stałe

---

W odróżnieniu od adsorpcji z fazy gazowej przy adsorpcji z fazy ciekłej pochłanianie substancji na ciałach stałych zachodzi ze środowiska zwartego, co wpływa na równowagowe i kinetyczne prawidłowości procesu. Dla dobrego pochłaniania substancji z ośrodka ciekłego jest niezbędne, aby zdolność adsorpcyjna cząsteczek substancji rozpuszczonej podlegającej adsorpcji znacznie przewyższała zdolność adsorpcyjną rozpuszczalnika. Adsorpcja cieczowa wchodzi w skład wielu procesów technologicznych [17], jak np.: garbowanie, barwienie, oczyszczanie, flotacja minerałów, usuwanie emulsji farbiarskiej.

W przypadku roztworów rozcieńczonych można przyjąć, że na powierzchni adsorbentu powstaje warstwa monomolekularna w wyniku współzawodnictwa między cząsteczkami substancji rozpuszczonej a rozpuszczalnikiem o zajęcie miejsca na powierzchni ciała stałego. O tym, w jakim stopniu adsorpcja będzie zachodziła na powierzchni ciała stałego decyduje: rozpuszczalnik, rodzaj adsorbenta i adsorptywu.

Zachowanie się danego układu można jakościowo przewidzieć, przyjmując że adsorpcja polega na podziale adsorptywu między dwie fazy: ciekłą i stałą. Rozpuszczalnik, adsorbent i adsorptyw można zaliczyć do odpowiednich jakości na podstawie ich polarności. Obowiązuje tu zasada [9], że adsorbat o właściwościach polarnych w sposób uprzywilejowany wybiera tę fazę, która jest bardziej polarna, tzn. będzie się lepiej adsorbował na polarnym adsorbencie z niepolarnego roztworu. W przypadku adsorptywu o właściwościach niepolarnych będzie odwrotnie.

Rozszerzenie tej zasady znane jest jako reguła Traubego. Zgodnie z tą regułą lub raczej jej rozszerzeniem na układy adsorpcyjne, dokonany przez Freundlicha, adsorpcja na adsorbentach węglowych z roztworów wodnych wzrasta bardzo w sposób regularny przy przechodzeniu do wyższych członów szeregu homologicznego związku organicznego.

Ogólnie rzecz biorąc, istnieje zależność odwrotnie proporcjonalna między adsorpcją danej substancji a jej rozpuszczalnością w stosowanym rozpuszczalniku, tzn. im dana substancja jest mniej rozpuszczalna, tym większą ma tendencję do adsorbowania się. Potwierdziły to liczne badania prowadzone m.in. przez Hansena i Craiga [8]. Stwierdzili oni, że izotermy adsorpcji niektórych substancji szeregu homologicznego kwasów tłuszczowych lub alkoholi nakładają się na siebie, jeżeli przedstawi się je na wykresie o współrzędnych adsorpcji i stężenia względnego.

Substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym, jak np. cukry, barwniki itp., mają tendencję do większej adsorpcji niż związki chemiczne o małej masie cząsteczkowej.

Ciecze ulegają adsorpcji tym łatwiej, im mniejsze jest napięcie powierzchniowe na granicy rozdziału faz między roztworem adsorbentu a adsorbentem.

Adsorptyw adsorbuje się na powierzchni adsorbentu do momentu osiągnięcia stanu równowagi. Równowaga adsorpcyjna zostanie osiągnięta wtedy, kiedy chemiczny potencjał adsorpcyjny adsorptywu w roztworze ciekłym zrówna się z potencjałem chemicznym adsorbentu w stanie zaadsorbowanym w warstwie powierzchniowej [13]

$$\mu_{s,1} = \mu_1 \quad (5.1)$$

oraz

$$\mu_{s,2} = \mu_2 \quad (5.2)$$

gdzie:  $\mu_{s,1}$  i  $\mu_{s,2}$  – potencjały chemiczne rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej w warstwie powierzchniowej,  $\mu_1$  i  $\mu_2$  – potencjały chemiczne składników 1 i 2 w fazie objętościowej.

Zgodnie z termodynamiką roztworów, przyjmując za 1 – rozpuszczalnik, za 2 – substancję rozpuszczoną, możemy napisać

$$\mu_{s,1}^0 + RT \ln x_{s,1} \gamma_{s,1} = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \gamma_1 \quad (5.3)$$

oraz

$$\mu_{s,2} + RT \ln x_{s,2} \gamma_{s,2} = \mu_2 + RT \ln x_2 \gamma_2 \quad (5.4)$$

gdzie:  $\mu_{s,1}^0$  i  $\mu_1^0$  – potencjały chemiczne rozpuszczalnika w fazie powierzchniowej i objętościowej,  $\mu_{s,2}$  i  $\mu_2$  – standardowe potencjały chemiczne substancji rozpuszczonej (2) w fazie powierzchniowej i objętościowej,  $x_s$  i  $x$  – ułamki molowe odpowiednich składników w warstwie powierzchniowej i objętościowej,  $\gamma_s$  i  $\gamma$  – współczynniki aktywności odpowiednich składników w warstwie powierzchniowej i w fazie objętościowej.

Jeżeli składniki roztworu powierzchniowego nie zmieniają swojego molekularnego stanu pod wpływem oddziaływania powierzchni adsorbentu, to zgodnie z definicją  $\mu_{s,1} = \mu_1$ . Natomiast  $\mu_{s,2} \neq \mu_2$ , ponieważ standardowe potencjały chemiczne są funkcją rodzaju fazy. Wynika stąd, że

$$\frac{x_{s,1}}{x_1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_{s,1}} \quad (5.5)$$

oraz

$$\frac{x_{s,2}}{x_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_{s,2}} \exp \left[ -\frac{1}{RT} (\mu_{s,2} - \mu_2) \right] \quad (5.6)$$

Po podzieleniu równania (5.6) przez równanie (5.5) otrzymamy

$$\frac{x_{s,2} x_1}{x_2 x_{s,1}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{\gamma_{s,1}}{\gamma_{s,2}} \exp \left[ -\frac{1}{RT} (\mu_{s,2} - \mu_2) \right] \quad (5.7)$$

podstawiając

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = K_v \quad (5.8)$$

$$\frac{\gamma_{s,2}}{\gamma_{s,1}} = K_s \quad (5.9)$$

$$\exp \left[ -\frac{1}{RT} (\mu_{s,2} - \mu_2) \right] = K_a \quad (5.10)$$

otrzymamy

$$\frac{x_{s,2} x_1}{x_2 x_{s,1}} = \frac{K_v K_a}{K_s} = K \quad (5.11)$$

Ponieważ

$$x_1 = 1 - x_2 \quad (5.12)$$

oraz

$$x_{s,1} = 1 - x_{s,2} \quad (5.13)$$

stąd

$$x_{s,2} = \frac{K x_2}{1 + (K - 1) x_2} \quad (5.14)$$

Równanie (5.14) jest ogólnym równaniem izotermy adsorpcji z roztworów dwuskładnikowych. Przedstawia ono zmianę składu  $x_s$  roztworu powierzchniowego w zależności od zmian składu w fazie ciekłej  $x$ . W równaniu tym wielkość  $K$  zwana jest często współczynnikiem podziału i decyduje o procesie adsorpcji.

Dla jednorodnej powierzchni adsorbentu  $K_a = \text{const}$ . Przy adsorpcji z roztworu doskonałego  $K_v = 1$  oraz  $K_s = 1$ .

Stąd

$$K = K_a = \text{const} \quad (5.15)$$

W takim przypadku wielkość  $K$  jest stałą równowagi adsorpcji. Przy adsorpcji z roztworu niedoskonałego wielkość  $K$  zmienia się ze zmianą stężenia  $x_2$ .

Dla każdej wartości  $K$ , gdy  $x_2 \rightarrow 0$  (początek izotermy adsorpcji składnika 2)

$$1 + (K - 1)x_2 \rightarrow 1 \quad (5.16)$$

wówczas

$$x_{s,2} = Kx_2 \quad (5.17)$$

gdy

$$x_2 = 1$$

to

$$x_{s,2} = x_2 = 1 \quad (5.18)$$

znaczy to, że warstwa powierzchniowa składa się z czystej substancji drugiej.

Rozpatrzmy teraz wpływ wielkości  $K_v$ ,  $K_s$  i  $K_a$  na wielkość współczynnika  $K$ . Jeżeli mamy silną adsorpcję składnika 2, to znaczy, że kiedy wyrażenie  $-(\mu_{s,2} - \mu_2)$  jest bardzo duże i znacznie większe od  $RT$ , to  $K_a \gg 1$ . W takim przypadku także  $K \gg 1$ .

Stąd

$$(K - 1) \approx K$$

Równanie (5.14) przyjmie wówczas postać

$$x_{s,2} \cong \frac{Kx_2}{1 + Kx_2} \quad (5.19)$$

Równanie (5.19) jest podobne do równania Langmuira.

Jeżeli  $K \gg 1$ , to przy małych wartościach  $x_2$  także iloczyn  $Kx_2 \gg 1$  i stąd  $x_{s,2}$  jest bardzo duże. Przypadek ten przedstawia krzywa 1 na rys. 5.1.

Jeżeli  $K_a \ll 1$ , to przy niewielkich odchyleniach  $K_v/K_s$  od jedności – wielkość  $K \ll 1$ . Wówczas równanie (5.14) dla małych wartości  $x_2$  można po uproszczeniach przekształcić

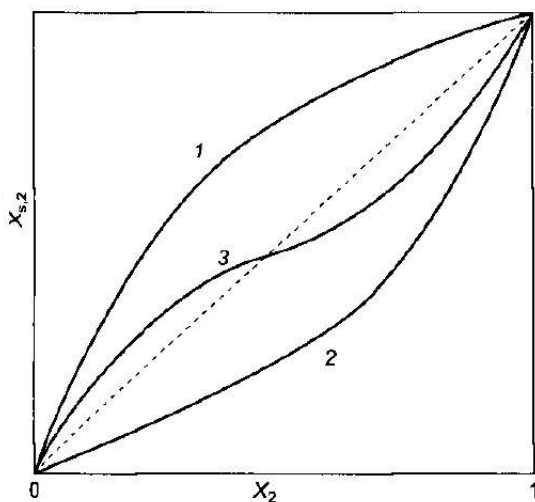
$$x_{s,2} = \frac{Kx_2}{1 - x_2} \quad (5.20)$$

Oznacza to, że ułamek molowy  $x_{s,2}$  w roztworze powierzchniowym w dużym przedziale wartości  $x_2$  pozostaje niewielki. Dopiero przy zbliżeniu się wartości  $x_2$  do jedności, wartości  $x_{s,2}$  zaczynają szybko się zwiększać (krzywa 2 na rys. 5.1).

Jeżeli  $K_a \approx 1$ , to znaczy, że jeżeli zdolności adsorbowania się składników roztworu binarnego są zbliżone do siebie, to na wielkość  $K$  wpływają zarówno niejednorodności powierzchni ( $K_a$  zmienia się ze zwiększeniem  $x_{s,2}$  i  $x_2$ ), jak również odchylenia od doskonałości roztworów powierzchniowego i objęto-

ściowego, czyli odchylenia wielkości  $K_v/K_s$  od jedności. W takich przypadkach najczęściej wielkość  $K$  dla małych wartości  $x_2$  jest większa od jedności, a przy większych wartościach  $x_2$ ,  $K$  jest mniejsze od jedności.

Różnica  $(K - 1)$  ze wzrostem  $x_2$  zmienia znak. Przypadek ten przedstawia krzywa 3 na rys. 5.1, która przecina przekątną  $x_{s,2} = x_2$ . W punkcie przecięcia skład roztworu powierzchniowego i skład roztworu objętościowego są sobie równe. Zjawisko to zostało nazwane przez Schaya [21] azeotropią adsorpcyjną.



RYC. 5.1. Izoterm rzeczywistej adsorpcji z ciekłego roztworu binarnego

W przypadku małych stężeń adsorbentu w roztworach ciekłych można stosować równanie Freundlicha w postaci

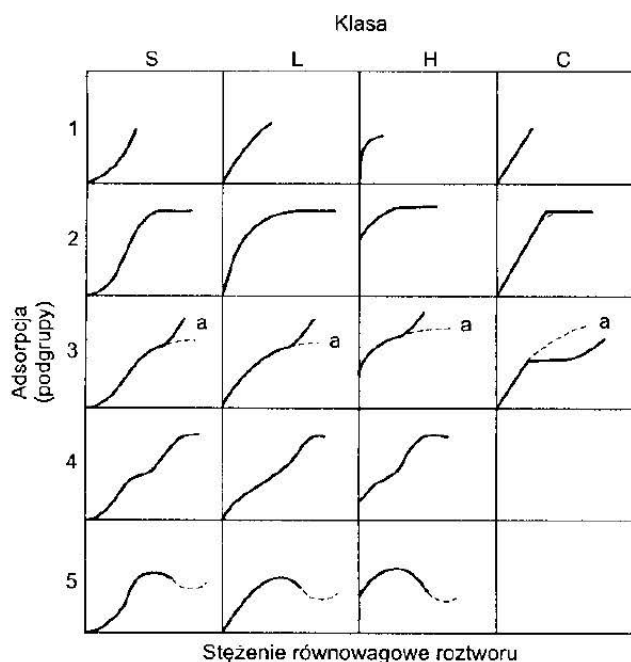
$$a = K C^n \quad (5.21)$$

$$a = \frac{m_a}{m_w} \quad (5.22)$$

gdzie:  $a$  – adsorpcja,  $m_a$  – masa zaadsorbowanej substancji,  $m_w$  – masa adsorbentu,  $K$  – stała charakterystyczna dla danego układu,  $n$  – wykładnik potęgowy,  $C$  – stężenie adsorbentu w cieczy.

Przy projektowaniu instalacji adsorpcyjnych niezbędna jest znajomość zależności wielkości adsorpcji równowagowych na danym adsorbencie od stężenia adsorbentu w roztworze. Wyznacza się ją doświadczalnie, przeważnie w postaci izoterm adsorpcji. Najczęściej są stosowane równania izoterm adsorpcji, w których wielkości stałe wylicza się na podstawie danych doświadczalnych. Należy zaznaczyć, że istnieje bardzo duża różnorodność kształtów izoterm adsorpcji z ciekłych roztworów binarnych. Giles i wsp. [7] podzielili izoterm na cztery klasy i pięć podgrup; klasyfikację tę przedstawiono na rys. 5.2.





RYS. 5.2. Podział izoterm adsorpcji na klasy

Poniżej przedstawiono równania stosowane do opisu adsorpcji nadmiarowej z roztworów dwuskładnikowych. Niektóre z nich powstały wyłącznie w celu obliczania adsorpcji z fazy ciekłej, a inne, wyprowadzone pierwotnie dla adsorpcji gazowej, stosuje się do adsorpcji ciekowej, zakładając analogię tych dwóch procesów [16].

W przypadku stosowania tych równań w mechanizmach adsorpcji ciekowej należy uwzględnić występowanie wielu analogii a także różnic w adsorpcji z fazy gazowej. Najistotniejszą różnicą jest adsorpcja drugiego składnika, tj. rozpuszczalnika jednocześnie z substancją rozpuszczoną. W przypadku roztworów gazowych, gdy drugi składnik jest gazem inertnym, jego adsorpcja jest bardzo mała i nie wpływa na wielkość adsorpcji adsorbentu. Natomiast w procesie adsorpcji ciekowej występuje również adsorpcja rozpuszczalnika [15].

Wpływ temperatury na wielkość adsorpcji w środowisku ciekłym jest podobny, jak przy adsorpcji gazów, tzn. adsorpcja maleje ze wzrostem temperatury [2]. W technice do obliczania równowag adsorpcyjnych najczęściej się stosuje wymienione równania.

1. Równanie izoterm adsorpcji Freundlicha [15]

$$a = KC^n \quad (5.23)$$

Zaletą równania jest jego prosta forma, bardzo przydatna w modelowaniu procesu oczyszczania cieczy metodą adsorpcyjną.

## 2. Równanie izotermy Henry'ego [15]

$$a = Kc \quad (5.24)$$

Jest ono stosowane przy bardzo małych stężeniach adsorptywu w cieczy. Linio-  
wa forma równania jest przydatna do obliczania dynamiki adsorpcji.

## 3. Równanie izotermy Lagmuira [13]

$$a = \frac{ABc}{1 + Bc} \quad (5.25)$$

W większości przypadków równanie to dość dobrze opisuje równowagi adsorp-  
cji roztworów ciekłych.

## 4. Równanie izotermy adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza [2]

$$\lg a = A_1 - B_1 \lg \frac{c_u}{c} \quad (5.26)$$

Równanie to jest stosowane do opisu równowag adsorpcyjnych związków orga-  
nicznych o ograniczonej rozpuszczalności w wodzie. Stadnik i Eltekow [23]  
przewodili wiele badań nad adsorpcją związków organicznych o granicznej roz-  
puszczalności w wodzie, stosując jako adsorbent węgiel aktywny. Na podstawie  
tych badań zaproponowali inną wersję równania Dubinina-Raduszkiewicza  
w następującej formie

$$\lg a = A_2 - B_2 \lg \left( \frac{c_u}{c} \right)^2 \quad (5.27)$$

## 5. Równanie izotermy adsorpcji Gibbsa [9]

$$a = \frac{Ax(1-x)}{1+Bx} \quad (5.28)$$

Równanie to dobrze opisuje równowagi adsorpcyjne na adsorbentach nieporo-  
watyh oraz szerokoporowatych.

## 6. Równanie izotermy adsorpcji Radkego-Prausnitza [18]

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{Ac} + \frac{1}{Bc^n} \quad (5.29)$$

Opracowano je do opisu równowag adsorpcyjnych z roztworów ciekłych. Przy  
małych stężeniach adsorptywu w cieczy można je przekształcić w równanie  
Henry'ego. Przy większych stężeniach upodabnia się do równania Freundlicha.

## 7. Równanie izotermy Redlicha-Petersona [19]

$$a = \frac{A_p c}{1 + B_p c^{n_p}} \quad (5.30)$$

gdzie:  $a$  – wielkość adsorpcji,  $c$  – stężenie adsorptywu w roztworze ciekłym,  $x$  –  
ułamek molowy adsorptywu w fazie ciekłej,  $A$ ,  $B$  i  $K$  – stałe,  $n$  – wykładnik potęgi.

Równanie to jest podobne do równania Radkego-Prausnitza. Metody  
opracowania równań izoterm adsorpcji są podane w literaturze, m.in. w pracach  
[11], [12].

Do osuszania cieczy organicznych coraz częściej stosuje się zeolity (sita molekularne). Zagadnieniem adsorpcji z dwuskładnikowych roztworów na zeolitach zajmowało się wielu badaczy [1], [3], [4], [5], [6], [14], [20], [22], [24]. Najczęściej do opisu wyników badań stosowano równania Freundlicha lub Langmuira, które dobrze opisywały równowagi adsorpcyjne. Typ sit molekularnych do rozdziału dwuskładnikowego roztworu ciekłego dobierany jest na podstawie krytycznej średnicy cząsteczek wchodzących w skład cieczy. Na przykład przy adsorpcji wody z *n*-butanolu na sitach molekularnych 4A dobrze jest adsorbowana woda, a cząsteczki cieczy organicznej zwilżają tylko powierzchnię zewnętrzną granulek adsorbentu.

W przypadku tworzenia się asocjatów cieczy organicznej z wodą roztwór należy podgrzać, aby przyspieszyć rozpad asocjatów, które nie ulegają adsorpcji. Dla roztworów polarnych, takich jak alkohol–woda, obserwuje się występowanie optymalnej temperatury, w której chłonność wody na sitach molekularnych jest największa [14].

## Literatura

1. Borówko M., Rżysko W.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. 91, 8, 319.
2. Dubinin M.M., Zavuerina E.D., Raduškevič L.V.: *Ž. Fiz. Chim.* 1947. 22, 1351.
3. Einicke W.D., Messow U., Schöllner R.: *J. Colloid Interface Sci.* 1988. 122, 280.
4. Einicke W.E., Schöllner R., Henchel M., Brauer P.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. 91, 3, 535.
5. Fischer K., Gemehling J.: *J. Chem. Eng. Data*, 1994. 39, 309.
6. Garbacz J.K., Kopkowski E., Miodulska M., Świątkowski A.: *Chem. Stos.* 1990. 34, 3-4, 199.
7. Giles C.H., Smith D.: *J. Colloid Interface Sci.* 1974. 47, 766.
8. Hansen R.S., Craig R.P.: *Phys. Chem.* 1954. 58, 211.
9. Izmailov N.A., Šostenko J.W.: *Usp. Chim.* 1958. 24, 346.
10. Kozakiewicz J.V., Eltekov J.A.: *Ž. Fiz. Chim.* 1978. 52, 2624.
11. Manes M., Grant R.J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1966. 5, 490.
12. Manes M., Hofer L.J.E.: *J. Phys. Chem.* 1969. 73, 584.
13. Ościk J.: *Adsorpcja*. Warszawa. PWN 1979.
14. Paderewski M., Gabruś E.: *Inż. Chem. i Proc.* 1996. 14, 3, 449.
15. Paderewski M., Lach K.: *Inż. Chem. i Proc.* 1984. 5, 479.
16. Paderewski M., Zaborowska A.: *Wymiana Masy i Ciepła w Procesach Adsorpcji*. Szczecin. Prace Nauk. Politechniki Szczecińskiej. 1979. 117, 65.
17. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin. Wyd. Politechniki Szczecińskiej 1982.
18. Radke C.J., Prausnitz J.M.: *AIChE J.* 1972. 18, 761.
19. Redlich O., Paterson D.L.: *J. Phys. Chem.* 1959. 63, 1024.
20. Regdon L., Kiraly Z., Dekany I., Lagaly G.: *Coll. Pol. Sci.* 1994. 272, 1129.
21. Schay G., Nagy L.: *Period. Polytechnica*. 1962. 6, 91.
22. Shigetomi T., Nitta T., Katayama T.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 1982. 15, 4, 249.
23. Stadnik A.M., Eltekov Ju. A.: *Ž. Prikl. Chim.* 1975. 48, 186.
24. Zhao F., Shen J.: *Langmuir*. 1995. 14, 1403.

## Metody wyznaczania izoterm adsorpcji

---

Izoterma adsorpcji stanowi podstawę charakterystyki adsorbentu i adsorbatu. Na podstawie jej przebiegu można ocenić charakter adsorpcji, sporządzić bilans materiałowy adsorpcji, wyznaczyć powierzchnię właściwą adsorbentu, określić objętość mikroporów oraz obliczyć wielkość ciepła adsorpcji. Stosując adsorbenty o różnych właściwościach chemicznych można określić rodzaj oddziaływań między cząsteczkami adsorbentu a powierzchnią adsorbentu. Przebieg izoterm adsorpcji różnych substancji na tym samym adsorbencie umożliwia także ocenę ich zdolności rozdzielczej w stosowanym układzie [7].

Metody wyznaczania izoterm adsorpcji par i gazów na ciałach stałych można podzielić na statyczne i dynamiczne. Metody statyczne dzielą się na objętościowe i grawimetryczne. Do dynamicznych należą metody: chromatografii gazowej, zmodyfikowane grawimetryczne [5] oraz polegające na pomiarach stężenia adsorbowanego składnika przy wlocie i wylocie kolumny adsorpcyjnej [7].

Najważniejszą czynnością wstępną poprzedzającą dokładne wyznaczenie izotermy adsorpcji jest przygotowanie powierzchni adsorbentu. Wszystkie powierzchnie ciał stałych w atmosferze gazów lub par pokrywają się warstwą zaadsorbowanych fizycznie cząstek. Warstwa ta musi być usunięta przez „odgazowanie”. Teoretycznie wszystkie zaadsorbowane gazy w wyniku działania sił Van der Waalsa można zdesorbować wskutek obniżenia ciśnienia. W praktyce, szczególnie dla adsorbentów porowatych, proces desorpcji przyspiesza się, stosując jednocześnie obniżenie ciśnienia i podwyższenie

temperatury. W przypadku adsorbentów porowatych odgazowanie przeprowadza się pod ciśnieniem  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Pa w temp. 100 – 400°C. Węgłe aktywne odgazowuje się w temp. 180°C w czasie 36 godz. pod niskim ciśnieniem.

## 6.1. Metody statyczne

Metody statyczne, objętościowe i grawimetryczne polegają na oznaczaniu ilości zaadsorbowanej masy adsorbentu na podstawie dokładnych pomiarów: masy próbki adsorbentu przed i po zakończeniu doświadczenia, ciśnienia, objętości i temperatury [1], [5]. W metodzie objętościowej mierzy się ciśnienie, objętość i temperaturę adsorptywu, oblicza liczbę moli oraz waży próbkę adsorbentu. Następnie wprowadza się adsorptyw nad adsorbent, a po osiągnięciu przez układ stanu równowagi oblicza się powtórnie liczbę moli znajdujących się w stanie gazowym. Różnica w ilości moli przed i po wykonaniu doświadczenia jest ilością moli zaadsorbowanych. W praktyce wygodniej jest ustalić albo objętość i temperaturę, a mierzyć zmiany ciśnienia, albo też utrzymywać stałą temperaturę i ciśnienie, a oznaczać zmiany objętości.

Mc Kinley [4] oraz Emmett i Brunauer [2] do oznaczenia izoterm adsorpcji stosowali metodę stałego ciśnienia w aparacie. Metoda ta wymaga ciągłego kontrolowania poziomu rtęci tak, aby utrzymać stałe ciśnienie, podczas gdy układ osiąga stan równowagi. Jest to najwygodniejszy sposób pomiaru adsorpcji, gdyż wyniki otrzymane przy stałym ciśnieniu są łatwiejsze do interpretacji teoretycznej. Izoterm adsorpcji gazów można wyznaczać przy różnym ciśnieniu. Istnieje wiele rozwiązań aparaturowych zarówno prostych, jak i bardzo skomplikowanych.

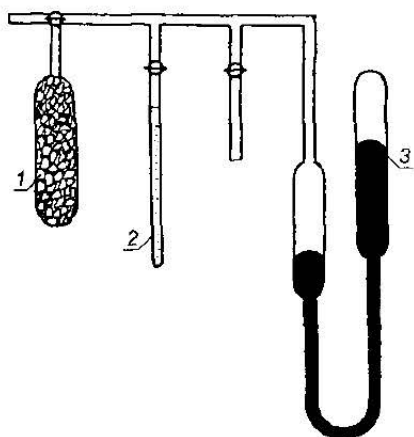
Na rysunku 6.1 przedstawiono schemat aparatury z mikrobiuretą, z której pary ciekłego adsorbentu są doprowadzane do zbiorniczka z adsorbentem. Ilość zaadsorbowanej substancji mierzy się jej ubytkiem w mikrobiurecie, pomniejszoną o jej ilość pozostającą w fazie gazowej.

Objętość martwą  $v_0$ , tj. objętość przewodów, rurek szklanych i objętość międzyziarnową w ampule wypełnionej adsorbentem wyznacza się helem. Z aparatu wysysa się powietrze za pomocą pompy próżniowej. Po uzyskaniu w układzie ciśnienia ok. 1 torra zamykamy zawór odcinający aparat od pompy. Ciśnienie początkowe w układzie wynosi  $p_0$ . Następnie do układu doprowadzamy z innego zbiornika  $n_1$  moli helu. Ciśnienie w aparacie wzrasta do  $p_1$ . Różnica ciśnień w aparacie po i przed wprowadzeniem helu oznacza prężność helu

$$p_{He} = p_1 - p_0 \quad (6.1)$$

stąd

$$p_{He} v_0 = n_1 RT \quad (6.2)$$



RYŚ. 6.1. Schemat aparatury do wyznaczania izoterm adsorpcji wyposażonej w mikrobiurętkę 1 – ampula z adsorbentem, 2 – mikrobiureta, 3 – manometr

$$v_0 = n_1 \frac{RT}{p_{He}} \quad (6.3)$$

Po wprowadzeniu następnej porcji helu  $n_2$  ciśnienie wzrośnie do  $p_2$ . Stąd

$$v_0 = (n_1 + n_2) \frac{RT}{p_2 - p_0} \quad (6.4)$$

Kilkakrotnie wyznaczona w ten sposób objętość służy do obliczania najbardziej prawdopodobnej martwej objętości  $v_0$

$$\bar{v}_0 = \frac{\sum v_{0i}}{N} \quad (6.5)$$

gdzie  $N$  – liczba pomiarów.

Następnie przystępuje się do pomiarów właściwych. Po ustaleniu się temperatury i wytworzeniu próżni w aparacie na poziomie  $p_1$  otwiera się na moment kurek łączący biurętkę z aparatem, wskutek czego część cieczy odparowuje i wzrasta ciśnienie w aparacie. Po ustaleniu się ciśnienia w aparacie na poziomie  $p_2$  notujemy wyniki i przystępujemy do obliczeń.

Znając objętość przestrzeni martwej  $v_0$  i ciśnienie gazu obojętnego w aparacie przed pomiarem  $p_1$  i po pomiarze  $p_2$ , równą sumarycznemu ciśnieniu par adsorbowanej substancji  $p_A$  i gazu obojętnego  $p_1$ , obliczamy liczbę moli adsorptywu pozostającego w przestrzeni martwej z następującego równania:

$$n_A = \frac{p_A v_0}{RT} \quad (6.6)$$

gdzie

$$p_A = p_2 - p_1 \quad (6.7)$$

gdzie:  $v_0$  – objętość przestrzeni martwej,  $m^3$ ,  $R$  – stała gazowa,  $8315 \text{ J/(kmol} \cdot \text{K)}$ ,  $T$  – temperatura, K,  $p_A$  – prężność adsorptywu, Pa.

Z ubytku cieczy w mikrobiurecie obliczamy ilość odparowanych moli adsorbentu  $n_{Ac}$

$$n_{Ac} = \frac{v \rho_c}{M_A} \quad (6.8)$$

gdzie:  $n_{Ac}$  – ubytek adsorbowanej substancji z mikrobiurety, kmol,  $v$  – objętość odparowanej cieczy,  $m^3$ ,  $\rho_c$  – gęstość cieczy,  $kg/m^3$ ,  $M_A$  – ciężar cząsteczkowy adsorbentu,  $kg/kmol$ .

Ilość zaadsorbowanej substancji na węglu aktywnym  $n_{Az}$  równa się różnicy między ilością odparowanych moli  $n_{Ac}$  a ilością substancji pozostającą w przestrzeni martwej aparatu  $n_A$

$$n_{Az} = n_{Ac} - n_A \quad (6.9)$$

Adsorpcję równowagową obliczamy z równania

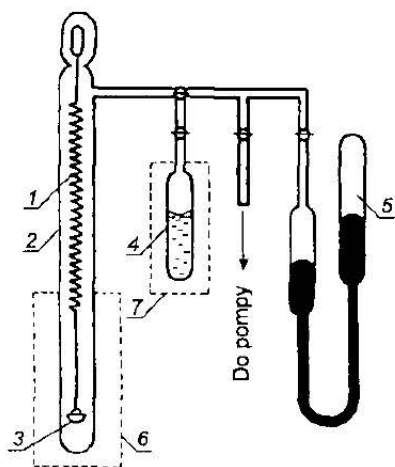
$$a^{**} = \frac{n_{Az}}{m_w} \quad (6.10)$$

lub

$$a^* = \frac{n_{Az} M_w}{m_w} \quad (6.11)$$

gdzie  $m_w$  – masa adsorbentu,  $kg$ .

Grawimetryczne metody wyznaczania izoterm adsorpcji posługują się najczęściej wagami o specjalnej konstrukcji. Najprostszym urządzeniem tego typu jest zaproponowana przez Mc Baina i Bakera [1] waga sorpcyjna z kalibrowaną spiralą kwarcową. Do spirali kwarcowej podwieszany jest koszyk z adsorbentem. Aparat ten jest wygodny w zastosowaniu, ponieważ umożliwia ciągłą rejestrację przyrostu masy adsorbentu na adsorbencie. Przede wszystkim



RYS. 6.2. Schemat aparatury do wyznaczania izoterm za pomocą wagi Mc Baina  
1 – sprężyna kwarcowa, 2 – zamknięta rura szklana, 3 – szalka z odważonym adsorbentem,  
4 – ampula z ciekłym adsorbentem, 5 – manometr, 6, 7 – termostaty

nadaje się do badań długotrwałych. Metoda ta, często stosowana, ma wiele modyfikacji, które umożliwiają stosowanie też aparatów o pełnej automatyzacji.

Na rysunku 6.2 przedstawiono schemat aparatu do oznaczania wielkości adsorpcji par za pomocą wagi Mc Baina. W zamkniętej rurze szklanej (1) na kwarcowej sprężynie (2) jest zawieszona szalka z odważonym adsorbentem (3). Dolna część rury jest umieszczona w termostacie (6). Po otwarciu kranu ciecz zawarta w ampulce (4) zaczyna parować i przepływa przez kran do aparatu, gdzie ustala się równowaga między ilością zaadsorbowanego adsorbentu a jego parą. Wielkość ciśnienia w aparacie mierzy się za pomocą manometru (5).

Przyrost masy adsorbentu na skutek adsorpcji par badanego związku powoduje wydłużenie się wykalibrowanej sprężyny kwarcowej. Znając zależność wydłużania się sprężyny od ciężaru, na zamieszczonej obok skali odczytujemy ilość zaadsorbowanej substancji dla określonego ciśnienia i temperatury. Układ powinien być termostatyзовany. Adsorpcję równowagową obliczamy z równania

$$a^* = \frac{\Delta m}{m_w} \quad (6.12)$$

## 6.2. Wyznaczanie izoterm adsorpcji par metodą dynamiczną

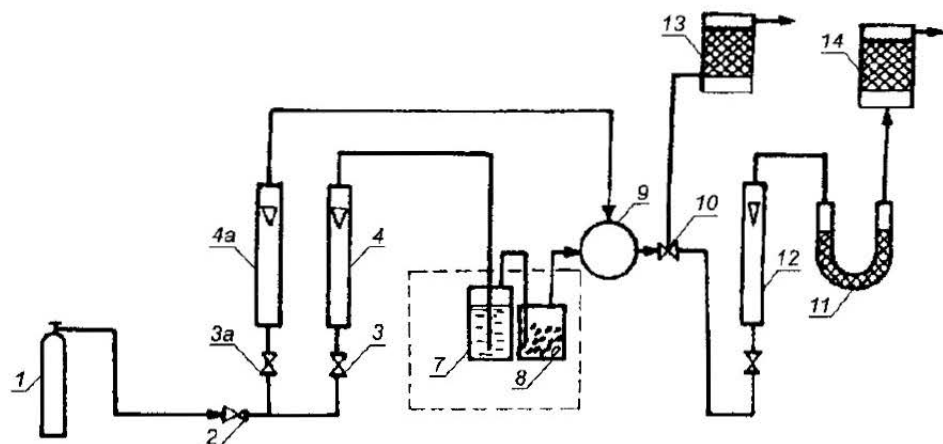
Metoda ta polega na przepuszczaniu gazu obojętnego, zawierającego pary badanego związku chemicznego, przez warstwę adsorbentu i ważenie próbki adsorbentu z zaadsorbowanym na nim adsorbentem. Doświadczenie prowadzi się do momentu ustalenia się masy zaadsorbowanego związku na adsorbencie. Istnieje kilka rozwiązań aparaturowych wyznaczania izoterm adsorpcji metodą dynamiczną [7].

Na rysunku 6.3 przedstawiono schemat prostej instalacji do wyznaczania izoterm adsorpcji metodą dynamiczną.

Azot z butli ciśnieniowej (1) po przepłynięciu przez zawór redukcyjny (2) ulega rozdzieleniu na dwa strumienie. Jeden z nich przepływa przez zawór iglicowy (3), rotametr (4) i wpływa do płuczki (7) wypełnionej badaną cieczą. Azot przepływając przez płuczkę nasycza się parami badanego związku chemicznego. Następnie mieszanina par z azotem przepływa przez łapacz kropel (8), a z niego jest kierowana do mieszalnika (9). Do tego mieszalnika wpływa również czysty azot z drugiego strumienia, który przepływał przez zawór iglicowy (3a) oraz rotametr (4a).

W mieszalniku uzyskujemy mieszaninę gazową o żądanym stężeniu par badanej substancji. W przypadku, kiedy chcemy uzyskać gaz maksymalnie nasycony parami, odcinamy dopływ czystego azotu do mieszalnika przez zamknięcie zaworu (3a). Z mieszalnika gaz przepływa przez zawór dwudrożny (10), umożliwiając kierowanie strumienia przez rotametr (12) do adsorbentu (11) wy-



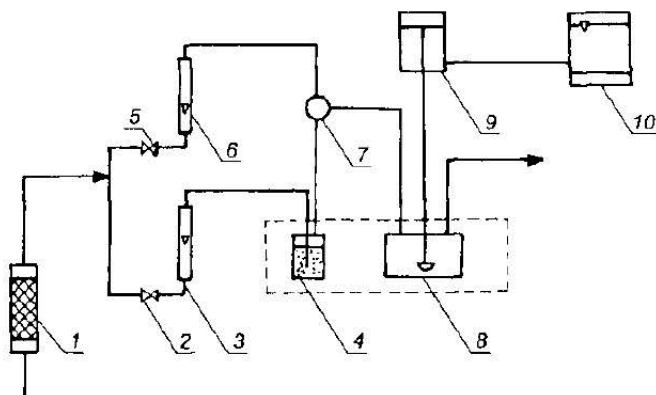


RYŚ. 6.3. Schemat aparatury do wyznaczania izoterm adsorpcji

pełnionego adsorbentem, na którym wyznaczana jest izoterma adsorpcji. Nadmiar mieszaniny parowo-gazowej przepływa do atmosfery przez filtr węglowy (13). Przez ten filtr przepływa gaz zarówno przed przystąpieniem do pomiarów, jak i w czasie odłączania adsorbera od układu w celu jego zważenia. Wążenie próbki adsorbenta wraz z adsorberem wykonuje się okresowo do momentu, kiedy między kilkoma kolejnymi pomiarami nie występuje zmiana masy układu. Gaz opuszczający adsorber jest również kierowany do pochłaniacza (14) w celu usunięcia resztek niezaadsorbowanej badanej substancji. Całość aparatury jest umieszczona w termostatowanej komorze. Zasadniczą wadą instalacji przedstawionej na rys. 6.3 jest konieczność okresowego odłączania i ważenia U-rurki wypełnionej adsorbentem. W *Pracach Naukowych Politechniki Szczecińskiej* przedstawiono zmodyfikowaną przez autorów instalację do wyznaczania izoterm adsorpcji metodą dynamiczną [6]. Usprawnienie aparatury polega na zainstalowaniu automatycznej wagi podłączonej do adsorbera z próbką węgla aktywnego. Schemat zmodyfikowanej instalacji adsorpcyjnej do wyznaczania izoterm adsorpcyjnych przedstawiono na rys. 6.4.

Modyfikacja polega na tym, że funkcję adsorbera pełni naczynie wykonane z siatki, umieszczone w szklanym termostatowanym naczyniu (8), przez które przepływa strumień gazu nasycony parami badanej substancji. Naczynie jest połączone bezpośrednio z automatyczną wagą (9) wyposażoną w rejestrator (10). Na rejestratorze jest kreślona krzywa przedstawiająca zależność przyrostu masy zaadsorbowanej substancji od czasu prowadzenia procesu.

Instalacja składa się z filtra (1) do oczyszczania gazu inertnego, zaworów (2) i (5) do regulacji strumienia gazu inertnego służącego do sporządzania mieszanki parowo-gazowej, rotametrów (3) i (6), płuczki z rozpuszczalnikiem organicznym (4) mieszalnika gazu (7), wagi automatycznej (9) wyposażonej w termostatowany koszyk z adsorbentem oraz rejestratora pomiaru masy adsorbentu (10).



RYS. 6.4. Schemat zmodyfikowanej aparatury do wyznaczania izoterm adsorpcji

Za pomocą tego układu można mierzyć również kinetykę procesu adsorpcji. Stan równowagi określa się po stwierdzeniu, że masa zaadsorbowanej substancji nie ulega zmianie. Stężenie par badanego związku w strumieniu gazu mierzy się dodatkowo za pomocą chromatografu gazowego.

Opisaną metodą można wyznaczać równowagi adsorpcyjne par poszczególnych składników. W przypadku konieczności wyznaczania równowag adsorpcyjnych dla par kilku składników można również korzystać z metody dynamicznej. W tym celu do instalacji przedstawionej na rys. 6.4 dobudowuje się drugi nasycalnik wypełniony drugą cieczą. Metoda pomiaru jest podobna do metody wyznaczania izoterm adsorpcji dla pojedynczych składników.

### 6.3. Wyznaczanie izoterm adsorpcji dla układu ciecz–ciało stałe

Aparat do wyznaczania izoterm adsorpcji dla układu ciecz–ciało stałe składa się z termostatu z cieczą termostatującą, w której umieszczona jest platforma z kolbkami zawierającymi badane próbki 3. Platforma wykonuje ruchy posuwisto-zwrotne, dzięki którym następuje mieszanie cieczy z ziarnami adsorbentu. W celu wyznaczenia izoterm adsorpcji należy odważyć niewielkie próbki adsorbentu, wsypać je do kolbek, następnie wlać do poszczególnych kolbek roztwory cieczy o znanym początkowym stężeniu  $c_p$  adsorptywu i umieścić kolbki w termostacie o żądanej temperaturze. Z poszczególnych kolbek pobiera się próbki cieczy do analizy. Przyjmuje się, że układ osiągnie stan równowagi, kiedy ustali się stężenie adsorptywu w badanych próbkach.

Ilość zaadsorbowanej substancji oblicza się z równania bilansu materiałowego

$$m_A = m_r(c_p - c_k) \quad (6.13)$$

stąd wielkość adsorpcji wynosi

$$a = \frac{m_A}{m_w} \quad (6.14)$$

gdzie:  $m_A$  – masa zaadsorbowanej substancji, kg,  $m_r$  – masa rozpuszczalnika, kg,  $m_w$  – masa adsorbentu, kg,  $c_p$  i  $c_k$  – stężenie początkowe i końcowe adsorptywu w cieczy, kg adsorptywu/kg rozpuszczalnika.

## Literatura

1. Mc Bain J. W., Baker A.M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1926, **48**, 690.
2. Emmett P.H., Brunauer S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1934, **56**, 36.
3. Gabruś E., Paderewski M.: *Inż. i Ap.Chem.* 1995, **6**, 16.
4. Mc Kinley P.V.: *J. Phys. Chem.* 1933, **37**, 382.
5. Ościk J.: *Adsorpcja*, Warszawa, PWN 1979.
6. Paderewski M., Paderewska A.: *Prace Nauk. Polit. Szczecińskiej*, Szczecin, Wyd. Polit. Szczecińskiej, 1979, **117**, 23.
7. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*, Szczecin, Wyd. Polit. Szczecińskiej 1982.

## 7.1. Powierzchnia adsorpcyjna

Przy projektowaniu procesów adsorpcyjnych rozróżniamy dwa rodzaje powierzchni właściwej:

- 1) powierzchnia właściwa ziaren adsorbentu (powierzchnia adsorpcyjna),
- 2) powierzchnia złoża adsorbentu.

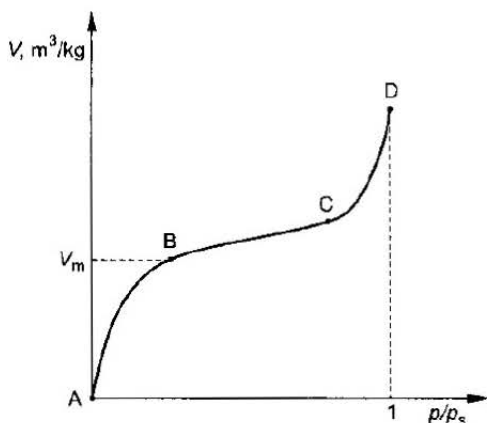
Powierzchnia adsorpcyjna właściwa jest to stosunek całkowitej powierzchni zewnętrznej ziaren (granulek) i powierzchni porów do masy ziarna, wyrażona najczęściej w  $\text{m}^2/\text{g}$  [6]. W przypadku adsorbentów nieporowatych wynosi ona od kilku do kilkunastu  $\text{m}^2/\text{g}$ . Natomiast dla adsorbentów porowatych wynosi 900 – 1800  $\text{m}^2/\text{g}$ . Powierzchnia właściwa polskiego węgla aktywnego „N” wynosi 900 – 1200  $\text{m}^2/\text{g}$  [7], a węgla holenderskiego typu Norit – ok. 1600  $\text{m}^2/\text{g}$  [9].

Do najprostszej metody oznaczania powierzchni właściwej ziaren ciała stałego należy badanie ziaren pod mikroskopem. Metoda ta jest mało dokładna i nie może być stosowana do ciał porowatych.

Znacznie dokładniejsze wyniki pomiarów powierzchni uzyskuje się przy zastosowaniu mikroskopu elektronowego lub promieni Roentgena. Do mało dokładnych sposobów oznaczania powierzchni należy metoda polegająca na pomiarze szybkości rozpuszczania ciała stałego w odpowiednich rozpuszczalnikach (np. metali w kwasach). Powierzchnię właściwą można również oznaczać mierząc ciepło zwilżania.

Do najbardziej rozpowszechnionych należą metody adsorpcyjne. Polegają one na wyznaczeniu izoterm adsorpcji fizycznej gazów lub par i następnie obliczaniu na ich podstawie wielkości powierzchni właściwej adsorbentu. Najczęściej do obliczeń stosuje się metodę z zastosowaniem równania BET, metodę punktu B oraz metodę porównawczą.

W 1935 r. w wyniku prac nad wyznaczaniem powierzchni katalizatorów żelazowych używanych do syntezy amoniaku Brunauer i Emmett [1] wyznaczyli wiele izoterm dla niektórych gazów w temperaturach zbliżonych do ich temperatury wrzenia. Uzyskali oni izotermie w kształcie litery S (drugi typ izoterm wg Brunauera, rys. 7.1).



RYŚ. 7.1. Zależność ilości zaadsorbowanej substancji  $v$  od ciśnienia względnej  $p/p_s$ .

Zdaniem badaczy, liniowy odcinek izotermie odpowiada tworzeniu się polimolekularnej warstwy adsorbentu na powierzchni adsorbentu. W późniejszej pracy Emmett i Brunauer [3] analizowali wiele punktów na izotermie adsorpcji, które mogłyby odpowiadać wypełnieniu monowarstwy  $v_m$ . Na podstawie uzyskanych wyników badacze ci doszli do przekonania, że krzywoliniowy odcinek A–B odpowiada formowaniu się monowarstwy, a punkt B, jako początkowy prostoliniowy odcinek izotermie, odpowiada całkowitemu wypełnieniu monowarstwy (rys. 7.1). Znając objętość badanego gazu lub pary  $v_m$  zaadsorbowanego w temperaturze niższej od temperatury wrzenia oraz powierzchnię zajmowaną przez jedną cząstkę, tzw. powierzchnię siadania, można obliczać powierzchnię właściwą adsorbentu. Powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę – przy założeniu, że ma ona kształt kulisty – można obliczyć ze wzoru

$$\omega = 1,53 \cdot 10^{-20} \sqrt[3]{\left(\frac{M}{\rho_c}\right)^2} \quad (7.1)$$

Na przykład dla azotu  $M = 28$ , a  $\rho_c$  w temp.  $-195^\circ\text{C}$  wynosi  $0,804 \text{ g/cm}^3$ , stąd

$$\omega = 1,62 \cdot 10^{-19} \quad (7.2)$$

Powierzchnia właściwa adsorbentu  $a_{sp}$  wynosi

$$a_{sp} = \omega n N \quad (7.3)$$

gdzie:  $n$  – liczba moli adsorbentu zaadsorbowanego w monowarstwie na jednym gramie adsorbentu, mol/g,  $N$  – liczba Avogadra, równa  $6,023 \cdot 10^{23}$  cząstek/mol,  $\omega$  – powierzchnia siadania,  $m^2/\text{cząsteczkę}$   
lub

$$a_{sp} = \omega \frac{v_m \rho_c}{M} N \quad (7.4)$$

gdzie  $v_m$  – objętość monowarstwy w stanie ciekłym.

Określenie położenia punktu B na izotermy adsorpcji wymaga bardzo dokładnego wyznaczenia izotermy adsorpcji. Wyznaczenie powierzchni właściwej przy użyciu azotu wymaga również bardzo skomplikowanej aparatury wyposażonej w pompy próżniowe oraz wykonania pomiarów w bardzo niskich temperaturach. Powierzchnię właściwą adsorbentów szerokoporowatych można obliczać również na podstawie izotermy benzenu, którą można łatwo wyznaczyć w temp.  $20^\circ\text{C}$ . W przypadku użycia do pomiarów benzenu, wzór (7.1) nie może mieć zastosowania, ponieważ odnosi się wyłącznie do cząstek kulistych, o najgęstszym upakowaniu powierzchniowym, tzn. że środki sąsiadujących ze sobą cząsteczek leżą w wierzchołkach rombu. Cząsteczka benzenu jest płaska, o średnicy  $6,8 \cdot 10^{-10}\text{m}$  i wysokości  $3,8 \cdot 10^{-10}\text{m}$ . Wymiary jej obliczono przez zsumowanie efektywnych średnic atomów wchodzących w skład pierścienia benzenu z jednoczesnym przyjęciem upakowania najmniej ściśłego, tzn. takiego, w którym środki cząsteczek leżą w wierzchołkach kwadratu. Według badań przeprowadzonych przez Kisarowa [4] cząsteczka benzenu jako niepolarna przylega płasko do powierzchni adsorbentu węglowego. Powierzchnia siadania zajmowana przez jedną cząstkę benzenu wynosi  $4 \cdot 10^{-19}\text{m}^2$ .

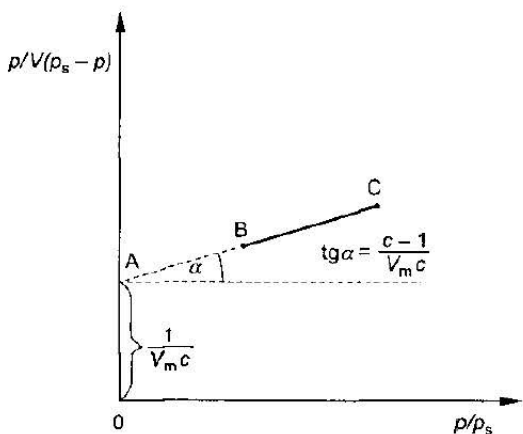
Główną niedogodnością oznaczania pojemności warstwy monomolekularnej za pomocą punktu B jest konieczność dysponowania dużą ilością punktów doświadczalnych dla izotermy adsorpcji. Trudności te eliminuje w znacznej mierze równanie BET, za pomocą którego można w analityczny sposób wyznaczać monowarstwę  $v_m$  w punkcie B.

Stosując równanie BET zwykle dobrze się opisuje izotermę II typu w zakresie stężeń względnych, gdy  $0,05 < p/p_s < 0,35$

$$\frac{p}{v(p_s - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_s} \quad (7.5)$$

gdzie:  $v$  – objętość zaadsorbowanej substancji na powierzchni adsorbentu,  $v_m$  – objętość monowarstwy zaadsorbowanej substancji,  $p$  – prężność adsorbowanego gazu,  $p_s$  – prężność równowagowa adsorbowanej substancji nad zwierciadłem wrzącej cieczy w temperaturze adsorpcji,  $c$  – stała charakterystyczna dla badanego układu.

Wykreślając zależność  $p/v(p_s - p)$  od  $p/p_s$  dla  $p/p_s < 0,35$  otrzymuje się linię prostą, którą przedstawiono na rys. 7.2.



RYS. 7.2. Zależność  $p/V(p_s - p)$  od  $p/p_s$  dla drugiego typu izoterm adsorpcji

Z nachylenia prostej uzyskuje się wartość  $(c - 1)/v_m c$ , a punkt przecięcia prostej z osią rzędnych wyznacza wartość  $1/v_m c$ . Stąd dla badanego układu można obliczyć  $v_m$  i  $c$ . Znając  $v_m$ , powierzchnię właściwą obliczamy z równania (7.4).

Równanie BET jest właściwe do opisu prostego odcinka izotermy II typu. Najczęściej do wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów stosuje się azot adsorbowany w temp.  $-195^{\circ}\text{C}$ .

W przypadku małych powierzchni właściwych adsorbentów oznaczanie ich wartości można wykonać metodą termicznej desorpcji [8]. Polega ona na adsorbowaniu i desorbowaniu na badanym materiale azotu ze strumienia nieprzerwanie płynącej mieszaniny azotu i wodoru. Wielkość powierzchni właściwej można określić metodą porównawczą przy zastosowaniu wzorca o dokładnie znanej powierzchni. W metodzie porównawczej w U-rurce umieszcza się zważoną substancję wzorcową o znanej powierzchni i przeprowadza procesy adsorpcji i desorpcji. Potem substancję wzorcową zastępuje materiał badany. Ilość azotu adsorbowanego i desorbowanego oznacza się metodą chromatograficzną. Wielkość powierzchni właściwej adsorpcyjnej oblicza się ze wzoru

$$a_{sp} = \frac{m_w a_{sw} F_p}{m_p F_w} \quad (7.6)$$

gdzie:  $a_{sp}$  – adsorpcyjna powierzchnia właściwa badanej próbki,  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $a_{sw}$  – adsorpcyjna powierzchnia właściwa substancji wzorcowej,  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $F_p$  – powierzchnia pików desorpcji badanej próbki,  $\text{m}^2$ ,  $F_w$  – powierzchnia pików desorbowanej substancji wzorcowej,  $\text{m}^2$ ,  $m_p$  – masa badanej próbki, g,  $m_w$  – masa substancji wzorcowej, g.

W przypadku adsorbentów mikroporowatych, zdaniem Dubinina [2], mikropory są wypełniane adsorbowaną substancją z powodu zmiany mechani-

zmu adsorpcji. Zatem pojęcie powierzchni właściwej traci sens. Natomiast dla celów porównywania jakości adsorbentów ocena tego parametru i w tym przypadku jest bardzo cenna. Do wyznaczania adsorpcyjnej powierzchni właściwej niektórzy badacze [9] zalecają stosowanie dwutlenku węgla, ponieważ pomiary można wykonać w temp. 273 K. Do badań tych można użyć prostej aparatury, a także nie trzeba stosować bardzo niskich temperatur, zatem koszt pomiarów jest znacznie niższy.

Teoria BET została zastosowana przez Linsena i wsp. do opracowania metody określania grubości adsorbentu  $\lambda$  na adsorbentach stałych [5]. Badacze założyli, że gęstość fazy zaadsorbowanej jest równa gęstości adsorbentu ciekłego w temperaturze pomiaru i że cząsteczki cieczy mają upakowanie heksagonalne. Zaproponowali, aby grubość warstwy  $\lambda$  obliczać z zależności

$$\lambda = \frac{v_a}{a_{sp}} \quad (7.7)$$

gdzie:  $v_a$  – objętość adsorbentu na jednostkę masy adsorbentu,  $\text{nm}^3/\text{g}$ ,  $a_{sp}$  – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET,  $\text{nm}^2/\text{g}$ .

W przypadku wyznaczania izotermy adsorpcji dla azotu w temperaturze  $-193^\circ\text{C}$ , kiedy powierzchnia siadania wynosi  $1,627 \text{ nm}^2$ , wtedy grubość warstwy adsorpcyjnej określa się wzorem

$$\lambda = 0,354 \frac{v_a}{v_m} \quad (7.8)$$

gdzie  $v_m$  – objętość monowarstwy.

Obliczona przez badaczy grubość monowarstwy azotu wynosi  $0,354 \text{ nm}$ .

## 7.2. Powierzchnia złoża

Do obliczania transportu masy adsorbowanych substancji z płynu do powierzchni ziaren adsorbentu należy znać wielkość powierzchni właściwej złoża. Ziarna adsorbentu mogą mieć różne kształty. W przypadku cząstek kulistych powierzchnię właściwą złoża można wyznaczyć w następujący sposób: na podstawie bezpośrednich pomiarów oznaczamy masę cząsteczki oraz gęstość nasypową złoża. Powierzchnia jednego ziarna wynosi

$$F = \pi d^2 \quad (7.9)$$

Dzieląc powierzchnię ziarna przez jego masę  $m_z$  i mnożąc przez gęstość nasypową  $\rho_n$ , otrzymamy wartość powierzchni właściwej złoża

$$a_s = \frac{\pi d^2}{m_z} \rho_n \quad (7.10)$$



W przypadku cząstek niekulistych do obliczenia powierzchni właściwej złoża należy dodatkowo określić średnicę zastępczą  $d_z$  i czynnik kształtu ziaren  $\varphi$ . Powierzchnię właściwą oblicza się ze wzoru

$$a_s = \frac{\pi d_z^2 \rho_n \varphi}{m_z} \quad (7.11)$$

## Literatura

1. Brunauer S., Emmett P.H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1933, 57, 1954.
2. Dubinin M.M.: *Adsorpcja i porowatość*. Warszawa, WNT 1975.
3. Emmett P.H., Brunauer S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 1553.
4. Kisarow W.M., Begun B., Subbotin A.I., Traczenko W.T.: *Chim. Prom.* 1973, 3, 186.
5. Linsen B.G.: *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*. London and New York 1970.
6. Ościk J.: *Adsorpcja*. Warszawa, PWN 1979.
7. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin, Wyd. Politechniki Szczecińskiej 1980.
8. Staszewski R., Pompowski T.: *Chem. Anal.* 1965, 10, 1123.
9. Wisła E.: *Wpływ zmiany tekstury adsorbentów stałych na adsorpcję dwutlenku siarki*. Praca doktorska, Kraków 1982.

# Metody wyznaczania gęstości i porowatości adsorbentów

---

## 8.1. Gęstość ziarnistych adsorbentów

Oczyszczanie powietrza z zanieczyszczeń gazowych odbywa się najczęściej w kolumnach wypełnionych ziarnistym granulowanym adsorbentem. Granulki te mają z reguły strukturę porowatą. Jakość adsorbentu zależy od wielkości i ilości porów. W obliczeniach inżynierskich [7] wyróżniono trzy rodzaje gęstości adsorbentów:

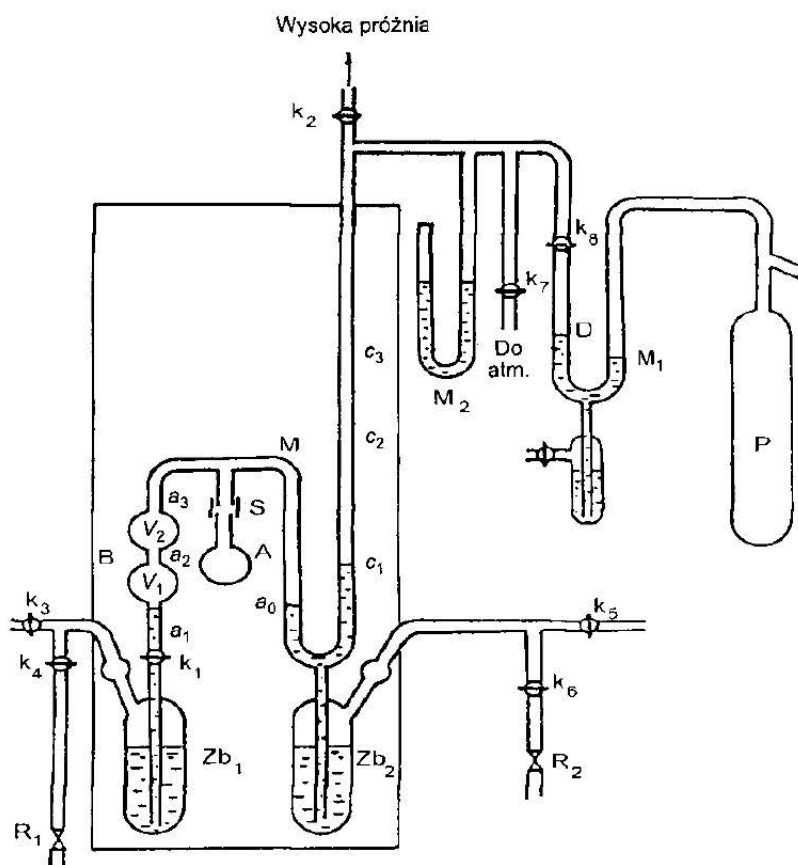
- 1) gęstość ciała stałego, z którego jest wykonany adsorbent  $\rho_s$ ,  $\text{kg/m}^3$ ,
- 2) gęstość pozorną  $\rho_p$ ,  $\text{kg/m}^3$ , tj. stosunek masy porowatego ziarna adsorbentu do jego objętości,
- 3) gęstość nasypową złoza  $\rho_n$ ,  $\text{kg/m}^3$ , czyli stosunek masy luźno usypanych ziaren adsorbentu do objętości całkowitej zajmowanej przez złoże.

### 8.1.1. Gęstość ciała stałego

W przypadku adsorbentów nieporowatych doświadczalne wyznaczenie gęstości ciała stałego  $\rho_s$  jest łatwe do wykonania. Do tego celu wystarczy próbka materiału, waga analityczna, ciecz piknometryczna nierozpuszczająca substancji ciała stałego i piknometr. Po zmierzeniu masy ziarna  $m_s$  i jego objętości  $v_s$  obliczamy gęstość rzeczywistą  $\rho_s$

$$\rho_s = \frac{m_s}{v_s} \quad (8.1)$$

W przypadku adsorbentów porowatych doświadczalne wyznaczenie gęstości ciała stałego jest utrudnione, ponieważ w porach znajdujących się wewnątrz ziarna znajduje się powietrze, które nie jest łatwo wyprzeć przez ciecz piknometryczną. Objętość rzeczywistą ciał porowatych wyznacza się metodą helową [7]. Hel jest gazem nieadsorbującym się w normalnej temperaturze. Na rysunku 8.1 przedstawiono schemat aparatury do wyznaczania objętości rzeczywistej materiałów porowatych.



RYŚ. 8.1. Schemat aparatury do wyznaczania rzeczywistej gęstości adsorbentów porowatych metodą helową

Aparat składa się z: ampulki (A), w której umieszcza się badany porowaty adsorbent, biurety gazowej (B) z dwoma bańkami gazu o objętościach  $V_1$  i  $V_2$ , zbiorników z rtęcią ( $Zb_1$ ), ( $Zb_2$ ), pojemnika helu (P), dozownika helu (D) wyposażonego we własny zbiorniczek rtęci i manometr, manometrów ( $M_1$ ), ( $M_2$ )

oraz kranów ( $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8$ ) i regulatorów ciśnienia ( $R_1$ ), ( $R_2$ ). Ampułka połączona jest z pozostałą częścią aparatu za pomocą szlifowanej szyjki (S).

Pomiar gęstości ciała stałego polega na zważeniu badanej próbki i pośrednim pomiarze objętości ciała stałego, z którego są zbudowane ziarna. Najpierw wyznaczamy objętość pustej ampulki i przewodów łączących ampulkę z biuretą gazową (B) oraz manometrem (M), tzw. objętość martwą. Całkowitą objętość ampulki i przestrzeni martwej oznaczamy symbolem  $V_{m1}$ . Po wsypaniu do ampulki  $m$  gramów adsorbentu ponownie mierzymy objętość helu wypełniającego ampulkę z porowatym adsorbentem i objętość martwą  $V_{m2}$ . Z różnicy objętości  $V_{m1}$  i  $V_{m2}$  obliczamy objętość ciała stałego  $V_s$ . Znając masę ziaren i objętość ciała stałego obliczamy gęstość ze wzoru

$$\rho_s = \frac{m}{V_{m1} - V_{m2}} \quad (8.2)$$

Przed przystąpieniem do pomiaru  $V_{m1}$  należy przy użyciu rtęci znajdującej się w zbiorniku (Zb<sub>1</sub>) wyznaczyć objętości baniek  $V_1, V_2$  biurety gazowej (B). Otwieramy krany ( $k_1, k_3, k_5, k_7$ ) i wtedy rtęć spływa z przewodów do zbiorników (Zb<sub>1</sub>) i (Zb<sub>2</sub>). Zamykamy krany ( $k_3, k_5, k_7$ ), a na chwilę otwieramy kran ( $k_2$ ) i obniżamy ciśnienie w układzie. Podczas otwierania kranu ( $k_1$ ) zasysamy ze zbiornika rtęć do wysokości  $a_1$  w przewodzie łączącym zbiornik (Zb<sub>1</sub>) z biuretą gazową. Po odczytaniu objętości rtęci w zbiorniku (Zb<sub>1</sub>) zasysamy rtęć do pierwszej bańki biurety gazowej. Rtęć wypełnia bańkę o objętości  $V_1$  do poziomu  $a_2$ . Z ubytku rtęci w zbiorniku (Zb<sub>1</sub>) obliczamy objętość  $V_1$ . Ponownie otwieramy kran ( $k_1$ ) i wypełniamy drugą bańkę biurety do poziomu  $a_3$ . Z ubytku rtęci w zbiorniku (Zb<sub>1</sub>) obliczamy objętość  $V_2$ . Po wyskalowaniu objętości obu baniek  $V_1$  i  $V_2$  wyznaczamy przy użyciu helu objętość  $V_m$ , równą sumie objętości ampulki (A) oraz przewodów łączących biuretę (B) z ampulką (A) oraz część objętości manometru (M) do poziomu  $a_0$ . Poziomą rtęć w biurecie gazowej ustalamy na poziomie  $a_1$ . Następnie usuwamy z aparatu powietrze za pomocą wysokiej próżni, ciśnienie ok.  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Pa, otwierając krany ( $k_2$ ) i ( $k_5$ ) łączące ampulkę (A) i zbiornik (Zb<sub>2</sub>) z przewodami dyfuzyjnej pompy próżniowej. Jednym z zasadniczych warunków otrzymania dobrych wyników jest dokładne termostatowanie aparatury. Wahań temperatury nie mogą przekraczać  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Niedopuszczalne jest również występowanie różnicy temperatury między poszczególnymi częściami aparatu. Po odgazowaniu ampulki, przewodów i zbiornika (Zb<sub>2</sub>) przystępujemy do wyznaczania objętości  $V_{m1}$ . Zamykamy krany ( $k_2$ ) i ( $k_5$ ). Za pomocą dozownika (D) i kranu ( $k_8$ ) do układu pomiarowego doprowadzamy nieco helu. Po zamknięciu kranu ( $k_8$ ) podwyższamy ciśnienie gazu w zbiorniku (Zb<sub>2</sub>), doprowadzając przez regulator ciśnienia ( $R_2$ ) i kran ( $k_6$ ) powietrze w ilości potrzebnej do napełnienia rtęcią lewego ramienia manometru (M) do poziomu  $a_0$ . Rtęć zamyka hel znajdujący się w bańkach biurety, ampulce i przewodzie łączącym biuretę (B) z ampulką (A) i manometrem (M). Całkowita objętość układu pomiarowego  $V_{c1}$  wynosi

$$V_{c1} = V_1 + V_2 + V_{m1} \quad (8.3)$$

Ciśnienie gazu mierzy się manometrem (M), na którego ramieniu odczytujemy poziom rtęci  $c_1$ . Różnica między poziomami rtęci  $c_1$  a  $a_0$  jest równa wysokości  $h_{m1}$  cieczy manometrycznej (rtęci)

$$h_{m1} = c_1 - a_0 \quad (8.4)$$

stąd ciśnienie w układzie wynosi

$$p_1 = h_{m1} \rho_m \tilde{g} \quad (8.5)$$

gdzie  $\rho_m$  – gęstość rtęci.

Korzystając z równania stanu gazu możemy napisać, że

$$(V_1 + V_2 + V_{m1}) p_1 = n_1 RT \quad (8.6)$$

Następnie podwyższamy ciśnienie helu w ampulce, wypełniając rtęcią bańkę o objętości  $V_1$  do poziomu  $a_2$  oraz podwyższając ciśnienie w zbiorniku (Zb<sub>2</sub>) tak, aby poziom rtęci w lewym ramieniu utrzymać na poziomie  $a_0$ . Wzrasta natomiast poziom rtęci w prawym ramieniu do wysokości  $c_2$ . Po odczytaniu wysokości słupa rtęci obliczamy ciśnienie  $p_2$ . Stąd

$$(V_2 + V_{m1}) p_2 = n_1 RT \quad (8.7)$$

Po porównaniu ze sobą wyrażeń (8.6) i (8.7) oraz prostych przekształceniach otrzymamy równanie (8.8) do obliczania wartości  $V_{m1}$

$$V_{m1} = \frac{(V_1 + V_2) p_1 - V_2 p_2}{p_2 - p_1} \quad (8.8)$$

Po wprowadzeniu rtęci do bańki  $V_2$  i analogicznie wykonanym pomiarze ciśnienia, tj. zmierzeniu wysokości słupa rtęci od poziomu  $a_0$  do  $a_3$  i obliczeniu ciśnienia  $p_3$  możemy napisać

$$V_{m1} p_3 = n_1 RT \quad (8.9)$$

Po porównaniu ze sobą wyrażeń (8.6) i (8.9) oraz po przekształceniach otrzymamy

$$V_{m1} = \frac{(V_1 + V_2) p_1}{p_3 - p_1} \quad (8.10)$$

Po wykonaniu tych pomiarów powtarzamy doświadczenie. Uzyskane z pomiarów wartości  $V_{m1}$  uśredniamy.

W drugiej kolejności mierzymy objętość tego samego układu  $V_{m2}$  pomniejszoną o objętość ciała stałego  $V_s$ , z którego zbudowane są ziarna próbki porowatego adsorbentu umieszczonego w ampulce. Zważoną próbkę ziaren adsorbentu umieszczamy w ampulce w opisany poprzednio sposób.

Za pomocą pompy próżniowej usuwamy gaz znajdujący się w aparacie oraz odgazowujemy adsorbent pod ciśnieniem  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Pa. Pomiaru  $V_{m2}$  dokonujemy w taki sam sposób, w jaki mierzono objętość  $V_{m1}$ .

Dla pierwszego pomiaru objętość  $V_{m2}$  wynosi

$$V_{m1} = \frac{(V_1 + V_2)p'_1 - V_2p'_2}{p'_2 - p'_1} \quad (8.11)$$

Dla drugiego pomiaru objętość  $V_{m2}$  wynosi

$$V_{m1} = \frac{(V_1 + V_2)p'_1}{p'_3 - p'_1} \quad (8.12)$$

gdzie  $p'_1, p'_2, p'_3$  są to wartości ciśnienia gazu w badanym układzie po wprowadzeniu do ampulki adsorbentu o masie  $m$ .

Po uśrednieniu zmierzonych wartości  $V_{m2}$  obliczamy objętość ciała stałego  $V_s$

$$V_s = V_{m1} - V_{m2} \quad (8.13)$$

Gęstość ciała stałego oblicza się ze wzoru (8.1) lub (8.2).

### 8.1.2. Gęstość pozorna

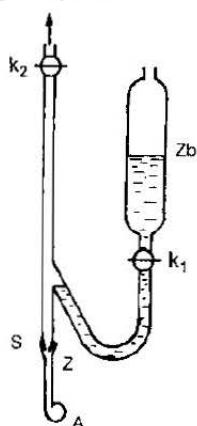
Ziarna dobrych adsorbentów są porowate, z tego też względu istnieją trudności w wyznaczaniu gęstości pozornej ziarna. Jeżeli ziarna adsorbentów mają regularne kształty, np. kule, walce, to wyznaczenie ich gęstości pozornej jest łatwe do wykonania. Po dokonaniu pomiarów wielkości podstawowych, np. średnicy kuli, średnicy i wysokości walca, obliczamy ich objętość  $v_z$ . Po zważeniu próbki znana jest masa ziaren  $m_z$ , stąd

$$\rho_p = \frac{m_z}{v_z} \quad (8.14)$$

Natomiast w przypadku ziaren o nieregularnych kształtach do wyznaczania ich objętości stosuje się metodę rtęciową. Przy ciśnieniu atmosferycznym rtęć nie wchodzi do porów, których średnica jest mniejsza od  $10^{-9}$  m. Kształt ziaren i rodzaj ich powierzchni nie wpływają w sposób istotny na wyniki oznaczeń.

Aparat do wykonania tego oznaczenia (rys. 8.2) składa się z ampulki (A), zbiorniczka z rtęcią (Zb), kranów ( $k_1$ ), ( $k_2$ ) oraz rurek połączeniowych. Ampulkę (A) o odpowiednim kształcie zabezpieczającym próbkę przed wypłynięciem na powierzchnię rtęci, łączy się z aparatem przez szlif (S). Przy zamkniętym kranie ( $k_1$ ) w ampulce wytwarza się próżnię, wypompowując z niej powietrze. Do łączenia ampulki z komorą próżniową służy kran ( $k_2$ ). Po uzyskaniu ciśnienia o wartości ok.  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa, rtęć ze zbiornika (Zb) wpuszcza się powoli do ampulki. Czynność tę przerywa się, gdy jej menisk znajduje się nieco powyżej kreski Z widocznej na ampulce. Wówczas zamyka się kran ( $k_2$ ) i odłącza ampulkę od aparatu. Następnie umieszcza się ampulkę z rtęcią w termostacie wodnym o temp.  $20^\circ\text{C}$  na 15 – 30 min. Za pomocą rurki szklanej zakończonej kapilarnie i połączonej za pośrednictwem zbiorniczka na rtęć z pompą

Wysoka próżnia



RYS. 8.2. Aparat do wyznaczania pozornej gęstości sorbentów

próżniową, zbiera się nadmiar rtęci aż do kreski Z, po czym waży się ampulkę wraz z rtęcią. Takie samo postępowanie przeprowadza się z ampulką, w której jest umieszczona badana próbka. Znając objętość ampulki wyskalowanej za pomocą rtęci, objętość  $v_1$  biurety i objętość ampulki pomniejszonej o objętość ziaren oblicza się objętość próbki  $v_p$ . Znając masę próbki  $m_p$  i jej objętość całkowitą  $v_c$  oblicza się gęstość pozorną

$$\rho_p = \frac{m_p}{v_c} \quad (8.15)$$

### 8.1.3. Gęstość nasypowa złoża

Gęstość nasypową złoża oblicza się na podstawie masy materiału ziarnistego  $m_p$  i jego objętości  $v_n$ . Objętość nasypową próbki mierzy się w cylindrze, w którym złoże zostało ubite aparatem wibracyjnym. Gęstość nasypową  $\rho_n$  oblicza się z równania

$$\rho_n = \frac{m_p}{v_n} \quad (8.16)$$

## 8.2. Metody oznaczania porowatości

Struktura porowata adsorbentów w bardzo istotny sposób wpływa na wielkość chłonności adsorbowanych substancji oraz na kinetykę procesu. Porowatość ziaren adsorbentu należy odróżniać od porowatości złoża. Oba parametry mają

ważne znaczenie w procesie oczyszczania i rozdzielania mieszaniny gazów i cieczy w aparatach kolumnowych.

### 8.2.1. Sposoby określania struktury adsorbentów

Summaryczna objętość właściwa porów  $v_0$  składa się z objętości właściwej makroporów  $v_{mr}$ , mezoporów  $v_{mo}$  i mikroporów  $v_{mi}$ . Wyrażona jest w  $\text{cm}^3/\text{g}$  adsorbentu

$$v_0 = v_{mr} + v_{mo} + v_{mi} \quad (8.17)$$

Objętość całkowitą porów oblicza się na podstawie wyznaczonych gęstości rzeczywistej i pozornej adsorbentu

$$v_0 = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} \quad (8.18)$$

Porowatość ziarna (adsorbentu) jest to stosunek objętości porów  $v_0$  do objętości ziarna  $v_z$

$$\varepsilon_z = \frac{v_0}{v_z} \quad (8.19)$$

Masa ziarna jest równa sumie mas ciała stałego, z którego jest zbudowane ziarno oraz powietrza zawartego w porach ziarna, czyli

$$m_z = m_s + m_0 \quad (8.20)$$

Masa każdego z tych składników równa się iloczynowi odpowiedniej gęstości i objętości, stąd

$$v_z v_z = v_s \rho_s + v_0 \rho_0 \quad (8.21)$$

ponieważ

$$v_s = v_z - v_0 \quad (8.22)$$

to po podstawieniu równań (8.21) i (8.22) do zależności (8.19) oraz uporządkowaniu wyrażenia otrzymujemy

$$\varepsilon_z = \frac{\rho_s - \rho_p}{\rho_s - \rho_0} \quad (8.23)$$

### 8.2.2. Wyznaczanie objętości właściwej makroporów

Makropory stanowią grupę porów o największych średnicach. Przyjmuje się, że minimalny promień makroporów wynosi 200 nm, a maksymalny  $10^5$  nm. Mechanizm adsorpcji par i gazów w tego rodzaju porach jest identyczny jak w adsorbentach nieporowatych. W warunkach normalnego prowadzenia adsorpcji w makroporach nie obserwuje się kondensacji kapilarnej.



Jeżeli znana jest objętość właściwa mikro- i mezoporów, to objętość właściwą makroporów oblicza się z równania

$$v_{mr} = v_c - (v_{mz} + v_{mi}) \quad (8.24)$$

Objętość makroporów i rozkład objętości w funkcji ich promienia wyznacza się za pomocą porozymetrii rtęciowej. Parametry te otrzymuje się w wyniku analizy krzywej doświadczalnej, wyrażającej zależność objętości rtęci wtłoczonej w pory od jej wzrastającego ciśnienia hydrostatycznego. Na podstawie wzoru wiążącego promień kapilary, do której wnika ciecz niezwilżająca pod ciśnieniem powodującym to wnikanie [2], otrzymuje się krzywą całkową rozkładu objętości porów w zależności od promienia

$$p = \frac{2\sigma \cos \Theta}{r} \quad (8.25)$$

gdzie:  $p$  – ciśnienie, Pa,  $r$  – promień porów, m,  $\sigma$  – napięcie powierzchniowe, N/m,  $\Theta$  – kąt zwilżania, °.

Przyjmując dla rtęci wartość napięcia powierzchniowego  $\sigma = 480$  N/cm, a za kąt zwilżania (wyznaczony metodami rentgenowskimi dla przeciętnego materiału porowatego) wartość  $141,3^\circ$  otrzymuje się

$$r = \frac{7500}{p} \quad (8.26)$$

W przypadku porów dowolnego kształtu,  $r$  oznacza efektywny lub zastępczy promień kapilary. Z równania (8.26) można obliczyć wielkość ciśnienia potrzebnego do wtłoczenia rtęci w kapilary o średnicy 200 nm, odpowiadającej średnicy najmniejszych makroporów. Z ilości rtęci wtłoczonej do ziaren oblicza się objętość makroporów przypadających na 1 g adsorbentu  $v_{mr}$ .

Metoda porozymetrii rtęciowej umożliwia określenie rozkładu objętości makroporów w funkcji efektywnych promieni

$$\frac{\Delta v}{\Delta r} = f(r) \quad (8.27)$$

Makropory pełnią głównie funkcję dróg transportu podczas dyfuzji adsorbentu w głąb ziarna.

### 8.2.3. Wyznaczanie objętości właściwej mezoporów

Pory o promieniach większych od 1,5 nm, a mniejszych od 200 nm noszą nazwę porów przejściowych lub mezoporów. Na ich powierzchni zachodzi jedno- lub wielocząsteczkowa adsorpcja. Przy średnich lub wysokich ciśnieniach względnych proces adsorpcji kończy się kondensacją kapilarną [5], [9]. W celu wyznaczenia objętości mezoporów i określenia ich rozkładu w zależności od promienia stosuje się dwie metody

- a) porozymetrię rtęciową,
- b) wyznaczanie izotermy adsorpcji II typu.

Po zastosowaniu obu metod uzyskuje się dobre wyniki. Metodą porozymetrii rtęciowej można jednak określać objętość tylko tych mezoporów, których promienie są większe od 7,5 nm. Natomiast metoda adsorpcyjna umożliwia określenie mezoporów o promieniach 1,5 – 100 nm.

Stosując metody adsorpcyjne, wielkości charakterystyczne dla mezoporów wyznacza się – na podstawie równania Kelvina – z tej części izotermy adsorpcji, która dotyczy kondensacji kapilarnej. Równanie Kelvina dla cylindrycznych lub stożkowych kapilar wypełnionych cieczą doskonale zwilżającą ich ścianki i tworzącą wklęsłe sferyczne meniski ma postać

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma M}{\rho_c r R T} \quad (8.28)$$

gdzie:  $p_s$  – prężność pary nasyconej w temperaturze  $T$  nad płaskim zwierciadłem cieczy, Pa,  $p$  – prężność pary nad wklęsłym meniskiem cieczy o promieniu krzywizny  $r_k$  w temperaturze  $T$ , Pa,  $M$  – ciężar cząsteczkowy, g/mol,  $\sigma$  – napięcie powierzchniowe cieczy w temperaturze  $T$ , N/m,  $r_k$  – promień kapilary, cm,  $R$  – stała gazowa równa 8,314 J/(mol · K),  $T$  – temperatura procesu, K.

Równanie Kelvina opiera się na założeniu, że napięcie powierzchniowe i gęstość danej cieczy zależą tylko od temperatury. Równanie to umożliwia przeliczanie równowagowych ciśnień względnych na odpowiadające im promienie porów  $r_k$ . Można więc przedstawić zależność objętości zaadsorbowanej substancji od promienia mezoporów

$$v = f(r_k) \quad (8.29)$$

Ponieważ proces kondensacji kapilarnej jest poprzedzony procesem adsorpcji, przeto skroplona para nie styka się bezpośrednio ze ściankami kapilar, ale z cienką warstwą adsorbentu o grubości  $\lambda$ . Wynika stąd, że wyliczone z równania Kelvina wartości  $r_k$  są mniejsze od rzeczywistych promieni o wartości  $\lambda$  [2], [9]. Rzeczywisty wymiar promienia wynosi

$$r = r_k + \lambda \quad (8.30)$$

Grubość warstwy adsorpcyjnej  $\lambda$  jest funkcją ciśnienia względnego  $p/p_s$  i nie zależy od promienia kapilary

$$\lambda = f\left(\frac{p}{p_s}\right) \quad (8.31)$$

#### 8.2.4. Wyznaczanie objętości mikroporów

Dubinin i wsp. [1], [3], [4] stwierdzili, że krzywa charakterystyczna adsorpcji jest związana ze strukturą kapilarną adsorbentu. Dla adsorbentów o jednorodnej zawartości mikroporów otrzymali oni zależność

$$W = W_0 \exp \left[ -\frac{kA^2}{\beta^2} \right] \quad (8.32)$$

gdzie:  $W$  – objętość fazy ciekłej substancji zaadsorbowanej w mikroporach znajdujących się w fazie ciekłej,  $W_0$  – objętość mikroporów,  $k$  – parametr charakteryzujący funkcję podziału objętości kapilar wg ich wymiarów,  $A$  – potencjał adsorpcyjny,  $\beta$  – współczynnik powinowactwa krzywych charakterystycznych.

$$A = RT \ln \frac{P_s}{p} \quad (8.33)$$

Jeżeli we wzorze (8.32) podstawimy  $k/\beta^2 = b$ , to otrzymamy

$$W = W_0 \exp \left[ -bR^2 T^2 \left( \ln \frac{P_s}{p} \right)^2 \right] \quad (8.34)$$

Po zlogarytmowaniu otrzymamy

$$\ln W = \ln W_0 - bR^2 T^2 \left( \ln \frac{P_s}{p} \right)^2 \quad (8.35)$$

Dla stałej temperatury możemy przyjąć, że

$$bR^2 T^2 = D \quad (8.36)$$

stąd

$$\ln W = \ln W_0 - D \left( \ln \frac{P_s}{p} \right)^2 \quad (8.37)$$

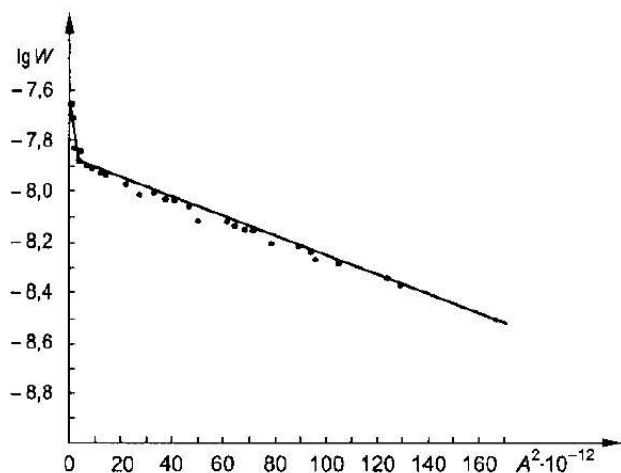
Równanie (8.37) można zastosować do oznaczania objętości mikroporów, korzystając z izoterm adsorpcji. Adsorbenty węglowe z reguły mają strukturę porowatą niejednorodną. Przy małych prężnościach adsorptywu następuje zapelnienie adsorbentem porów o najmniejszych średnicach. W miarę zwiększenia stężenia adsorptywu w fazie gazowej następuje wypełnienie porów o coraz większych średnicach.

Korzystając z teorii zapelnienia porów adsorbentem, Paderewska [6] badała porowatość węgla aktywnego N. Jako adsorptywu używała acetonu, benzenu, *n*-butanolu i etanolu. Obliczenia wykonała stosując równanie (8.32), a ich wyniki naniosła na wykres o układzie współrzędnych  $\lg W$  i praca adsorpcji  $A$ .

Widoczne na wykresie (rys. 8.3) punkty pomiarowe układają się wzdłuż dwóch linii prostych. Dla  $p/p_s < 0,4$  wypełniły się pory, których objętość właściwa  $W_{01}$  wynosiła  $3,81 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Natomiast maksymalna objętość mikroporów węgla aktywnego N wynosiła  $4,83 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ . W rezultacie uzyskano dwa równania:

– dla  $p/p_s < 0,4$

$$W = 3,81 \cdot 10^{-4} \exp \left[ -3,828 \cdot 10^{-15} A^2 \right]$$



RYS. 8.3. Izoterma adsorpcji benzenu na węglu aktywnym N

– dla  $p/p_s > 0,4$

$$W = 4,83 \cdot 10^{-4} \exp[-5,74 \cdot 10^{-14} A^2]$$

Podobne wielkości objętości właściwej porów uzyskano przy adsorpcji pozostałych rozpuszczalników (tab. 8.1).

TABELA 8.1. Zestawienie objętości właściwej makroporów węgla aktywnego N dla różnych rozpuszczalników

Nazwa rozpuszczalnika	$W_{01} \cdot 10^4 \text{ (m}^3/\text{kg)}$	$W_{02} \cdot 10^4 \text{ (m}^3/\text{kg)}$
Aceton	3,81	4,67
Benzen	3,81	4,83
<i>n</i> -butanol	3,83	4,80
Etanol	3,42	4,61
Wartość średnia	3,72	4,73

### 8.2.5. Oznaczanie porowatości złoza

Porowatość materiałów sypkich składających się z ziaren nieporowatych można obliczyć na podstawie gęstości pozornej ziarna  $\rho_p$  oraz gęstości nasypowej  $\rho_n$ . Gęstością nasypową nazywamy stosunek masy luźno nasypanego materiału ziarnistego do objętości zajmowanej przez materiał

$$\rho_n = \frac{m_p}{v_c} \quad (8.38)$$

Gęstością ziarna nazywamy stosunek masy ziarna do objętości zajmowanej przez same ziarna

$$\rho_p = \frac{\sum m_{zi}}{\sum v_{zi}} \quad (8.39)$$

Objętość luźno nasypanego materiału ziarnistego  $v_c$  jest sumą objętości ziaren  $v_{zi}$  oraz przestrzeni międzyziarnowej  $v_0$

$$v_c = \sum v_{zi} + v_0 \quad (8.40)$$

Całkowita masa ładunku sypkiego  $m_c$  jest sumą masy ziaren  $\sum m_{zi}$  oraz masy płynu znajdującego się między ziarnami  $m_0$

$$m_c = \sum m_{zi} + m_0 \quad (8.41)$$

We wzorze (8.41), zastępując masy odpowiednimi iloczynami objętości i gęstości, otrzymamy

$$v_c \rho_n = \sum v_{zi} \rho_p + v_0 \rho_0 \quad (8.42)$$

ponieważ

$$\sum v_{zi} = v_c - v_0 \quad (8.43)$$

więc

$$v_c \rho_n = (v_c - v_0) \rho_p + v_0 \rho_0 \quad (8.44)$$

stąd po uporządkowaniu i podstawieniu za

$$\frac{v_0}{v_c} = \varepsilon \quad (8.45)$$

otrzymamy

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p - \rho_0} \quad (8.46)$$

Gęstość nasypową materiałów ziarnistych wyznacza się przeważnie w powietrzu przy ciśnieniu atmosferycznym, w związku z czym  $\rho_p \gg \rho_0$  we wzorze (8.46), stąd

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p} \quad (8.47)$$

## Literatura

1. Bering B.P., Dubinin M.M., Serpinsky V.V.: *On Thermodynamics of Adsorption in Micropores*, J. Coll. Interface Sci. 1972, 38, 185.
2. Bienstock D., Bruun W.L.: *Removal from Industrial Waste Gases*, Bureau of Mines, Inform. Cir. 1958.

3. Dubinin M.M.: *Adsorpcja i porowatość*. Warszawa. WNT 1975.
4. Dubinin M.M.: *Z. Fiz. Chim.* 1965, **6**, 1305.
5. Ościk J.: *Adsorpcja*. Warszawa. PWN 1979.
6. Paderewska A.: *Prace Nauk. Polít. Szczecińskiej*. Szczecin. Wyd. Polít. Szczecińskiej 1988, **352**, 35.
7. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin. Wyd. Polít. Szczecińskiej 1982.
8. Paderewski M.: *Procesy Podstawowe*. Szczecin. Wyd. Polít. Szczecińskiej 1982.
9. Wisła E.: *Wpływ zmiany tekstury adsorbentów stałych na adsorpcję dwutlenku siarki*. Praca doktorska. Kraków 1982.

## 9.1. Rodzaje ciepła adsorpcji

Adsorpcja gazu na powierzchni ciała stałego jest procesem samorzutnym i dlatego towarzyszy jej obniżenie energii swobodnej  $F$  całego układu. Przejście od gazu swobodnego do zaadsorbowanej warstwy powoduje zmniejszenie liczby stopni swobody [5]. Proces adsorpcji ma charakter egzotermiczny, bez względu na rodzaj sił, jakie biorą w nim udział.

Definicje ciepła adsorpcji zostały wyprowadzone na podstawie układu znajdującego się w stanie równowagi, jakim jest gaz zaadsorbowany w warstwie powierzchniowej i pozostający w równowadze z gazem niezaadsorbowanym pod ciśnieniem  $p$ , znajdującym się w fazie gazowej.

### 9.1.1. Równowagowe ciepło adsorpcji

Równowagowym ciepłem adsorpcji nazywamy zmianę entalpii molowej w procesie adsorpcji i oznaczamy  $\Delta H_s$

$$\Delta H_s = \frac{h}{n} - \frac{h_s}{n_s} \quad (9.1)$$

$$\Delta H_s = H - H_s \quad (9.2)$$

$$\Delta H_s = T(S - S_s) \quad (9.3)$$

gdzie:  $n_s$  – liczba moli zaadsorbowanego gazu w stanie równowagi z liczbą moli adsorptywu w fazie objętościo-

wej, kmol,  $n$  – liczba moli adsorptywu w fazie gazowej, kmol,  $h_s$  – entalpia adsorbentu w warstwie adsorpcyjnej, J,  $h$  – entalpia adsorptywu w fazie gazowej, J,  $S = s/n$  – entropia molowa adsorptywu w fazie gazowej, kJ/(kmol · K),  $S_s = s/n_s$  – entropia molowa adsorbentu w warstwie adsorpcyjnej, kJ/(kmol · K).

Równowagowe ciepło adsorpcji wyznaczamy na podstawie znanych funkcji termodynamicznych

$$\Delta H_s = T \Delta S_s \quad (9.4)$$

a

$$\frac{\Delta S_s}{RT} = \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\phi \quad (9.5)$$

gdzie  $\phi$  – ciśnienie powierzchniowe definiowane równaniem

$$\phi = \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial A} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (9.6)$$

Do wyznaczania  $\phi$  można stosować równanie

$$d\phi = a'(v - v_s)dp \quad (9.7)$$

ponieważ  $v \gg v_s$ , stąd

$$d\phi = a'vdp \quad (9.8)$$

podstawiając

$$v = \frac{RT}{p} \quad (9.9)$$

dla  $T = \text{const}$

$$\phi = RT \int_0^p a' d \ln p \quad (9.10)$$

Po podstawieniu (9.4) do (9.5) otrzymamy

$$\frac{\Delta H_s}{RT^2} = \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\phi \quad (9.11)$$

Zaobserwowano, że dla  $\phi = \text{const}$ , pochodna  $\frac{\partial \ln p}{\partial T}$  jest liniowa, stąd

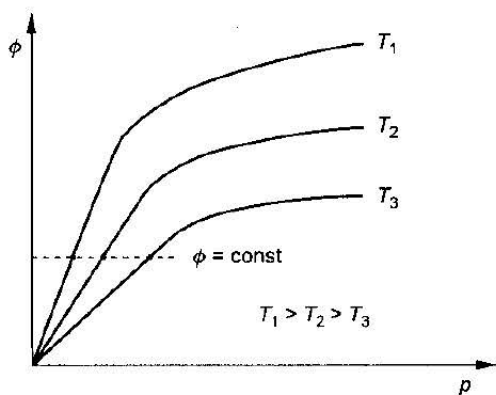
$$\Delta H_s = -R \left( \frac{\Delta \ln p}{\Delta \frac{1}{T}} \right)_\phi \quad (9.12)$$

gdzie:  $a' = \frac{n_s}{a_{sp}}$  – liczba moli zaadsorbowanego gazu przypadająca na jednostkę powierzchni adsorbentu, kmol/m<sup>2</sup>,  $\mu_s$  – potencjał warstwy adsorpcyjnej, J,



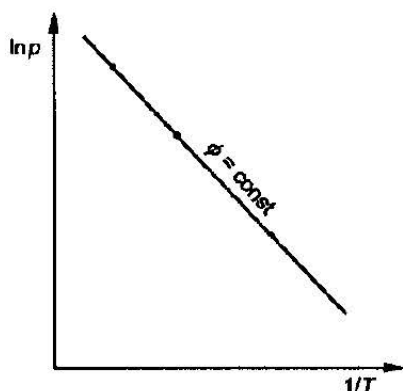
$a_{sp}$  – właściwa powierzchnia adsorpcyjna adsorbentu,  $m^2/kg$ ,  $v_s$  – objętość adsorbentu w warstwie powierzchniowej,  $m^3$ ,  $R$  – uniwersalna stała gazowa,  $8315 J/(kmol \cdot K)$ .

Sposób obliczania równowagowego ciepła adsorpcji jest następujący. Wykonujemy najpierw wykresy izoterm adsorpcji na podstawie danych uzyskanych doświadczalnie. Następnie dla poszczególnych izoterm, stosując równanie (9.10), obliczamy wartości ciśnienia powierzchniowego  $\phi$  dla różnych wartości prężności par  $p$  i odpowiadającym molowym wielkościom adsorpcji. W dalszej kolejności sporządzamy wykres zależności  $\phi$  od  $p$  dla różnych wartości  $T$  (rys. 9.1).



RYŚ. 9.1. Zależność ciśnienia powierzchniowego  $\phi$  od prężności par  $p$  dla różnych temperatur

Następnie (rys. 9.1) prowadzimy linię prostą prostopadłą do osi  $\phi$ . Uzyskane punkty z przecięcia się tej linii dla  $\phi = \text{const}$  z izotermami umożliwiają sporządzenie nowego wykresu przedstawiającego zależność logarytmu prężności par adsorptywu od odwrotności temperatury dla  $\phi = \text{const}$  (rys. 9.2). Wykres przedstawiony na rys. 9.2 służy do obliczenia wartości występującej po prawej stronie równania (9.12).



RYŚ. 9.2. Zależność  $\ln p$  od odwrotności temperatury  $1/T$  przy stałym ciśnieniu powierzchniowym  $\phi$

### 9.1.2. Izosteryczne ciepło adsorpcji

Izosterycznym ciepłem adsorpcji nazywamy efekt cieplny towarzyszący adsorpcji  $dh_s$  moli gazu, w procesie izotermicznym i izobarycznym. Izosteryczne ciepło  $q_{st}$  adsorpcji można obliczać z następujących równań:

$$q_{st} = \left( \frac{\partial \Delta h_s}{\partial n_s} \right)_{a_s, T, p} \quad (9.13)$$

lub

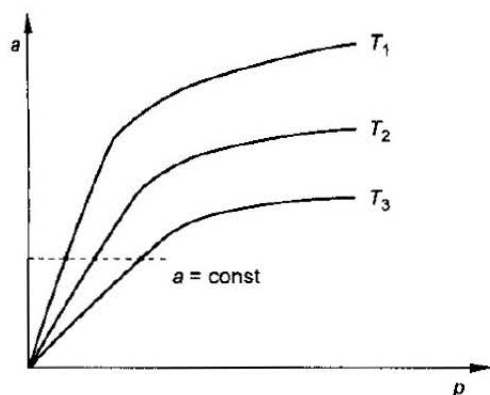
$$q_{st} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a \quad (9.14)$$

stąd

$$q_{st} = -R \left( \frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}} \right)_a \quad (9.15)$$

Dla liniowego odcinka przebiegu funkcji  $\ln p = f(1/T)$  równanie (9.15) przyjmuje postać

$$q_{st} = -R \left( \frac{\Delta \ln p}{\Delta \frac{1}{T}} \right)_a \quad (9.16)$$

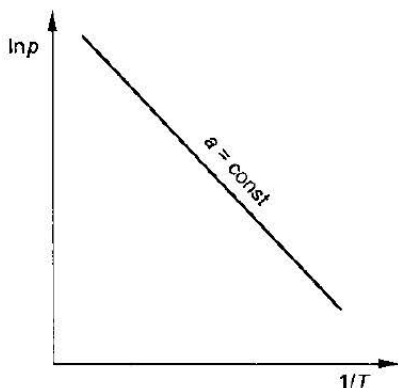


RYŚ. 9.3. Izostery adsorpcji

Hougen i Watson [3] do obliczenia izosterycznego ciepła adsorpcji wykorzystali izotermę adsorpcji uzyskane w różnych temperaturach dla tego samego układu adsorbat-adsorbent. W celu wykonania tych obliczeń w pierwszej kolejności wykreślamy izotermę adsorpcji (rys. 9.3). Następnie wyznaczamy izostere adsorpcji prowadząc linię prostą prostopadłą do osi  $a$ . Punkty przecięcia

się linii prostej z izotermami służą do sporządzenia izostery adsorpcji, którą przedstawiono na rys. 9.4 w układzie współrzędnych  $\lg p$  i  $1/T$ .

Z wykresu (rys. 9.4) przedstawiającego prostoliniową zależność  $\ln p$  od  $1/T$  można obliczyć wartość  $\frac{\Delta \ln p}{\Delta 1/T}$ , a po podstawieniu do równania (9.16) – izosteryczne ciepło adsorpcji dla konkretnego adsorbentu.



RYS. 9.4. Zależność  $\ln p$  od odwrotności temperatury dla stałej wielkości adsorpcji

Dubinin i wsp. [2] do równania (9.15) wprowadzili poprawkę  $\gamma$  uwzględniającą wpływ objętości molowej zaadsorbowanej substancji w warstwie powierzchniowej  $v_s$  na wartość izosterycznego ciepła adsorpcji. Wyrowadzili oni równanie

$$q_{st} = -\gamma R \left( \frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}} \right)_a \quad (9.17)$$

Poprawkę  $\gamma$  oblicza się z następującej zależności:

$$\gamma = \frac{pV_m}{RT} \left( 1 - \frac{V_s}{V_m} \right) \quad (9.18)$$

gdzie:  $p$  – prężność par adsorptywu nad adsorbentem, Pa,  $V_m$  – molowa objętość adsorptywu w fazie gazowej,  $\text{m}^3/\text{kmol}$ ,  $R$  – uniwersalna stała gazowa,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $T$  – temperatura, K,  $V_s$  – molowa objętość adsorbentu.

Dla temperatury, przy której adsorbat będzie w fazie ciekłej  $\gamma = 1$ .

### 9.1.3. Różniczkowe ciepło adsorpcji

Różniczkowym ciepłem adsorpcji nazywamy efekt cieplny towarzyszący adsorpcji  $dn_s$  moli gazu w procesie izotermiczno-izochorycznym

$$q_d = \left( \frac{\partial \Delta U_s}{\partial n_s} \right)_{a,s,T,V_s} \quad (9.19)$$

gdzie  $\Delta U_s$  - zmiana energii wewnętrznej adsorbentu.

Różniczkowe ciepło adsorpcji oznaczamy kalorymetrycznie, prowadząc proces w odpowiednio narzuconych warunkach. Zależność między różniczkowym ciepłem adsorpcji  $q_d$  a izosterycznym ciepłem adsorpcji  $q_{st}$  ujemuje równanie (9.18)

$$q_d = q_{st} - RT \quad (9.20)$$

natomiast zależność między równowagowym ciepłem adsorpcji  $\Delta H_s$  a izosterycznym ciepłem adsorpcji  $q_{st}$  przedstawiono równaniem

$$\Delta H_s = q_{st} + T(\bar{S} - S_s) \quad (9.21)$$

gdzie  $\bar{S}$  - różniczkowa molowa entropia adsorptywu, którą wyraża się wzorem

$$\bar{S} = \left( \frac{\partial S_s}{\partial n_s} \right)_{P,T,a_s} \quad (9.22)$$

#### 9.1.4. Całkowite ciepło adsorpcji

Całkowite ciepło adsorpcji definiujemy jako sumę różniczkowych ciepł adsorpcji

$$Q = \int_0^{n_s} q_d dn_s \quad (9.23)$$

#### 9.1.5. Czyste ciepło adsorpcji

$$- \Delta H = q \quad (9.24)$$

Czystym ciepłem adsorpcji nazywamy różnicę między całkowitym ciepłem adsorpcji a ciepłem parowania

$$q = Q - L \quad (9.25)$$

gdzie:  $Q$  - całkowite ciepło adsorpcji, kJ/kmol,  $L$  - ciepło parowania, kJ/kmol.

#### 9.1.6. Adiabatyczne ciepło adsorpcji

Do wyznaczania adiabatycznego ciepła adsorpcji stosuje się różnego typu kalorymetry [1], [8], [9]. W dobrze izolowanym kalorymetrze mierzy się przyrost temperatury w zależności od liczby moli zaadsorbowanej substancji. Wyniki

pomiarów służą do obliczania adsorpcji. Wartość adiabatyicznego ciepła adsorpcji można obliczyć z równania

$$q_a = (C_{kw} + n_c C_{pa} + n_s C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial n_s} \quad (9.26)$$

gdzie:  $C_{kw}$  – ciepło właściwe kalorymetru i adsorbentu pod stałym ciśnieniem,  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,  $C_{pa}$  – ciepło molowe adsorptywu pod stałym ciśnieniem,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $C_{ps}$  – ciepło molowe fazy zaadsorbowanej (adsorbatu) pod stałym ciśnieniem i dla stałej powierzchni,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $\frac{\partial T}{\partial n_s}$  – gradient temperatury do liczby moli zaadsorbowanej substancji wyznaczany doświadczalnie,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $n_c$  – liczba moli adsorptywu,  $\text{kmol}$ ,  $n_s$  – liczba moli adsorbentu,  $\text{kmol}$ .

## 9.2. Uprozczone metody obliczania ciepła adsorpcji

Wielkość ciepła adsorpcji składa się z ciepła kondensacji i czystego ciepła adsorpcji, zwanego również ciepłem zwilżania [4], [7].

Przy projektowaniu instalacji przemysłowych przyjmuje się, że ciepło adsorpcji substancji organicznych adsorbowanych na węglach aktywnych nie zależy od temperatury procesu i może być obliczane z empirycznego wzoru

$$q = KW^N \quad (9.27)$$

gdzie:  $q$  – ciepło adsorpcji,  $\text{J}/\text{kg}$ ,  $W$  – wielkość adsorpcji wyrażona objętością cieklego adsorbentu przypadającego na jednostkę masy węgla aktywnego,  $\text{dm}^3/\text{kg}$ ,  $K$  i  $N$  – stałe, których wartości zależą od rodzaju adsorbowanej substancji.

Dla niektórych substancji wartości  $K$  i  $N$  przedstawiono w tab. 9.1.

TABELA 9.1. Zestawienie wartości  $K$  i  $N$  do wzoru (9.27) dla niektórych związków organicznych

Adsorbat	$K \cdot 10^3$	$N$
Alkohol etylowy	3,65	0,928
Alkohol metylowy	3,11	0,938
Benzen	3,24	0,959
Bromek etylu	3,77	0,900
Chlorek etylu	3,06	0,915
Chloroform	3,47	0,935
Czterochlorek węgla	3,74	0,930
Dwusiarczek węgla	3,15	0,921
Eter etylowy	3,84	0,922
Jodek etylu	3,10	0,956
Mrówczan etylu	3,96	0,908

W przypadku braku danych doświadczalnych wartość ciepła adsorpcji substancji organicznych na węglach aktywnych oblicza się ze wzoru empirycznego

$$\frac{q}{\sqrt{T_w}} = 2180$$

gdzie  $T_w$  – temperatura wrzenia ciekłego adsorbentu pod normalnym ciśnieniem, K.

Ciepło adsorpcji pary wodnej na węglu aktywnym maleje wraz ze wzrostem temperatury (tab. 9.2.).

TABELA 9.2. Zależność ciepła adsorpcji pary wodnej adsorbowanej na węglu aktywnym od temperatury

Temperatura $T$ , (K)	258	283	313	353	400
Ciepło adsorpcji $q$ , (kJ/kmol)	46500	41900	39000	34800	30900

## Literatura

1. Bering B.P., Serpinskij V.V.: *Izv. AN SSSR. Ser. Chim.* 1971, 4, 847.
2. Dubinin M.M., Kadlec O., Zukal A.: *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1966, 31, 406.
3. Hougen O.A., Watson K.M.: *Chemical Process Principles*, New York 1947.
4. Kuropka J.: *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych*. Wrocław: Of. Wyd. PW 1996.
5. Ościk J.: *Adsorpcja*. Warszawa, PWN 1979.
6. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin, Wyd. Politechniki Szczecińskiej 1982.
7. Pawłow K.F., Romankow P.G., Noskow A.A.: *Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej*. Warszawa, WNT 1988.
8. Świętosławski W.: *Rocznik Chem.* 1935, 15, 343.
9. Young D.M., Crowell A.D.: *Fizyczna adsorpcja gazów*. Warszawa, PWN 1968.

Najważniejszymi czynnikami określającymi przebieg i rezultat działania procesu adsorpcji są: pojemność adsorbentu i szybkość adsorpcji.

Zależność pojemności adsorpcyjnej od struktury adsorbentów, rodzaju adsorptywu i wpływu innych czynników była rozpatrywana w teorii równowag adsorpcyjnych. Natomiast wpływem struktury adsorbentów oraz warunków, w których przebiega proces adsorpcji, na szybkość adsorpcji zajmuje się kinetyka adsorpcji. Zatem kinetyka adsorpcji jest nauką o szybkości procesów adsorpcji i jej zależności od różnych parametrów.

Pierwsze prace dotyczące kinetyki adsorpcji były prowadzone w latach 1900–1914. Ze względu na małą znajomość zjawisk adsorpcyjnych były one mało dokładne, a ich wyniki nie nadawały się do uogólnienia. Pomyślnie zastosowanie przez Zielińskiego [20] węgla aktywnego w maskach gazowych przyczyniło się do poznania niektórych zjawisk rządzących procesami adsorpcji. Największe znaczenie w tym czasie zdobyła teoria kinetyczno-molekularna Langmuira [26]. Zgodnie z tą teorią szybkość adsorpcji na płaskich powierzchniach jest proporcjonalna do różnicy między ilością kondensujących się a odrywających od powierzchni, adsorbowanych w jednostce czasu cząsteczek.

W latach 1925–1950 dużo uwagi poświęcono procesowi dyfuzji w materiałach porowatych. Dyfuzja zewnętrzna w warstwie płynu otaczającego ziarna adsorbentu rozpatrywana była w pracach Mecklenburga [28], [29], Żuchowickiego [51] i Zabiezińskiego [48], [49].

Dyfuzyją wewnętrzną zajmowali się Damköhler [11], Wicke [46], [47] oraz Dubinin [12] i wielu innych badaczy.

W tym czasie poznano też mechanizmy wymiany masy oraz wyjaśniono rolę, jaką odgrywa dyfuzja powierzchniowa w procesach adsorpcji. Wyjaśnieniu tego zjawiska poświęcone są w większości prace Barrera [3], [4], [5] i Carmana [7], [8], [9].

Na podstawie istniejących prac obecnie można dokładnie przedstawić proces przenoszenia substancji przy różnych ciśnieniach i różnym wypełnieniu powierzchni adsorbentu.

Proces adsorpcji może przebiegać w różnych warunkach. Możemy mieć do czynienia z adsorpcją jednego związku lub pierwiastka znajdującego się w fazie gazowej lub roztworach gazowych, adsorpcją jednego składnika ze strumienia gazu nieadsorbującego się, adsorpcją wielu składników z roztworów gazowych lub ciekłych. Adsorpcję można prowadzić na nieruchomym lub ruchomym ładunku adsorbentu. Warunki i sposób prowadzenia procesu adsorpcji mają ogromny wpływ na jego szybkość.

W praktyce najczęściej spotykamy się z adsorpcją adsorptywu na porowatych adsorbentach ze strumienia gazu praktycznie nie adsorbującego się [6], [27], [38], [50]. Proces adsorpcji w tym przypadku składa się z trzech etapów:

- transportu cząsteczek adsorbującej się substancji do zewnętrznej powierzchni ziaren (dyfuzja zewnętrzna),
- dyfuzji adsorbatu w głąb adsorbentu (dyfuzja wewnętrzna),
- kondensacji cząsteczek adsorbatu w porach ziaren adsorbentu (właściwy akt adsorpcji).

Całkowita szybkość procesu, którą można zmierzyć doświadczalnie, to przyrost ilości adsorbującej się substancji w jednostce czasu. Doświadczenia wskazują, że szybkość adsorpcji przy ustaleniu innych parametrów maleje z czasem prowadzenia procesu. Zależność szybkości adsorpcji  $da/d\tau$  od czasu  $\tau$  prowadzenia doświadczenia wyrażamy równaniem

$$\frac{da}{d\tau} = f(\tau) \quad (10.1)$$

lub

$$a = f(\tau) \quad (10.1a)$$

W wielu przypadkach wygodniej jest przedstawiać kinetyczne równanie adsorpcji w postaci zależności adsorpcji względnej  $\gamma$  od czasu trwania procesu  $\tau$

$$\gamma = f(\tau) \quad (10.2)$$

$$\gamma = \frac{a}{a^*} \quad (10.3)$$

gdzie:  $a$  – wielkość adsorpcji w danym momencie procesu, kg/kg,  $a^*$  – adsorpcja równowagowa, kg/kg.



Współczynnik względnej wielkości adsorpcji wskazuje na stopień wykorzystania pojemności adsorbentu w dowolnym momencie.

Podstawą teorii kinetyki adsorpcji jest przedstawienie zależności wielkości adsorpcji od czasu jej trwania oraz stężenia adsorptywu i wpływu innych parametrów na szybkość procesu. W przypadku izotermy liniowej [42] zależność wielkości równowagowej adsorpcji  $a^*$  od stężenia adsorptywu wyrażamy równaniem

$$a^* = Hc \quad (10.4)$$

gdzie:  $H$  – stała Henry'ego,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ,  $c$  – stężenie adsorptywu w fazie gazowej,  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Rzeczywiste izotermy adsorpcji są najczęściej izotermami krzywoliniowymi, czyli mają bardziej złożoną zależność adsorpcji równowagowej od stężenia adsorptywu w fazie gazowej. W ogólnym przypadku zależność tą można przedstawić równaniem

$$a^* = f(c) \quad (10.5)$$

lub

$$\frac{\partial a^*}{\partial c} = f'(c) \quad (10.6)$$

Dla nieliniowej izotermy adsorpcji współczynnik Henry'ego jest wielkością zmienną i w każdym jej punkcie ma inną wartość. Dla przybliżonych obliczeń i mniejszego zakresu zmiennych  $a^*$  i  $c$  można przyjąć, że

$$H = \frac{\Delta a}{\Delta c} \quad (10.7)$$

Zastąpienie przyrostów nieskończenie małych przyrostami skończonymi umożliwia zamianę izotermy nieliniowej na linię łamaną. W takim przypadku współczynnik Henry'ego skokowo zmienia swoją wartość, zachowując jednak wartość stałą tylko dla określonych przedziałów stężeń.

Procesy adsorpcji przebiegają w bardzo różnych warunkach i w związku z tym eksperymentalne metody badania kinetyki adsorpcji są różne [23], [24], [30], [42], [43].

Biorąc pod uwagę procesy zachodzące na granicy faz ciało stałe-gaz, ogólne metody eksperymentalne dzielimy na trzy grupy, takie jak

- badania kinetyki adsorpcji czystego indywiduum gazowego,
- badania kinetyki adsorpcji substancji gazowej ze strumienia gazu nie adsorbującego się,
- badania kinetyki adsorpcji mieszanin gazowych.

Opyry przepływu masy występujące w procesie adsorpcji gazów i par są związane z dyfuzją adsorptywu przez warstwę graniczną (dyfuzja zewnętrzna) i transportem adsorbentu w granulach adsorbentu (dyfuzja wewnętrzna).

W wielu przypadkach decydujący wpływ na szybkość adsorpcji ma dyfuzja wewnętrzna, a wpływ dyfuzji zewnętrznej jest niewielki i w przybliżonych

obliczeniach może być pominięty. W przypadku adsorpcji par ze strumienia gazu inertnego nie adsorbującego się napotkano na trudność określenia wpływu obu rodzajów dyfuzji na szybkość adsorpcji.

W doświadczeniach Timofiejewa i Voskresenskiego [41] szybkość wnikania adsorbatu adsorbowanego ze strumienia gazu obojętnego do powierzchni ziaren była kilka razy mniejsza, niż przy adsorpcji tej samej substancji z fazy gazowej składającej się z czystego adsorbtywu. Autorzy pracy stwierdzają, że podstawowym zjawiskiem limitującym szybkość adsorpcji w przypadku adsorpcji składnika ze strumienia gazu obojętnego jest dyfuzja zewnętrzna.

Timofiejew [42] przedstawił związek między zewnętrzną i wewnętrzną dyfuzją w postaci bezwymiarowej, zmodyfikowanej liczby Biota

$$Bi = \frac{k_{c,g} L}{D_e} \quad (10.8)$$

gdzie:  $k_{c,g}$  – współczynnik wnikania masy po stronie fazy gazowej, m/s,  $L$  – charakterystyczny wymiar liniowy (dla kul  $L = R$ , dla ziaren o innych kształtach  $L = 1/2 d_z$ ,  $d_z$  – średnica zastępcza ziaren), m,  $D_e$  – efektywny współczynnik dyfuzji, m<sup>2</sup>/s.

Wartość liczby Biota wskazuje na etap dyfuzji, który będzie limitował szybkość adsorpcji. Dla liczby  $Bi \rightarrow \infty$  szybkość wnikania masy do powierzchni ziarna jest bardzo duża. W tym przypadku stężenia w głębi fazy gazowej i na powierzchni ziarna są zbliżone, a o szybkości adsorpcji decyduje dyfuzja wewnętrzna w ziarnie. Natomiast, gdy wartości liczby Biota są małe i wynoszą 0,1–1,0, wówczas o szybkości adsorpcji decyduje dyfuzja zewnętrzna (wielkość współczynnika wnikania masy).

## 10.1. Dyfuzja w porowatych ziarnach adsorbentu

Proces adsorpcji jest związany z dyfuzją adsorbatu w granulach adsorbentu i ma charakter złożony. Mechanizm przenoszenia adsorbujących się substancji jest różnorodny, zależy od rodzaju adsorbatu i adsorbentu, porowatości adsorbentu oraz warunków, w których przebiega proces.

Cząsteczki adsorbatu wnikają w głąb porów adsorbentu zarówno wskutek dyfuzji w fazie gazowej, tj. w objętości porów zajmowanej przez gaz inertny oraz w wyniku dyfuzji powierzchniowej adsorbatu. W przypadku pierwszym transport cząsteczek może się odbywać wskutek dyfuzji normalnej lub knudsenowskiej, w zależności od stosunku promienia porów  $r$  do średniej drogi swobodnej. Gdy  $r \gg \lambda$ , wówczas transport cząsteczek wewnątrz ciała stałego odbywa się w wyniku dyfuzji molekularnej. Gdy promień porów jest dużo mniejszy od średniej drogi swobodnej cząsteczek ( $r \ll \lambda$ ), to transport masy odbywa się w wyniku dyfuzji knudsenowskiej [22].

Dyfuzja powierzchniowa wiąże się z przenoszeniem masy w warstwie powierzchniowej. W rzeczywistych adsorbentach porowatych o bardzo złożonej strukturze i porach o różnych rozmiarach i formach przenoszenie masy przebiega jednocześnie dwoma sposobami.

Jeżeli promień kapilary (porów) jest dużo większy od średniej drogi swobodnej cząsteczek ( $r \gg \lambda$ ), to transport cząsteczek w fazie gazowej wewnątrz kapilary odbywa się w wyniku dyfuzji molekularnej. Szybkość dyfuzji wyraża się pierwszym lub drugim prawem Ficka. Pierwsze prawo Ficka odnosi się do dyfuzji molekularnej i stacjonarnej, tzn. takiej, przy której rozkład stężenia dyfundującej substancji wzdłuż kapilary jest ustalony i nie zmienia się w czasie trwania procesu

$$N' = -D_g \frac{dC}{dx} \quad (10.9)$$

gdzie:  $N'$  – gęstość strumienia masy dyfundującego adsorptywu przez jednostkowy przekrój w jednostce czasu,  $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$ ,  $D_g$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji adsorptywu w fazie gazowej,  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $C$  – stężenie dyfundującej substancji w fazie gazowej,  $\text{kmol/m}^3$ ,  $x$  – droga dyfuzji, m.

Drugie prawo Ficka dotyczy dyfuzji niestacjonarnej, a gradient stężenia ulega zmianie w trakcie procesu

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D_g \text{grad} C) \quad (10.10)$$

Zgodnie z teorią molekularną, kinematyczny współczynnik dyfuzji normalnej wyraża się wzorem

$$D_g = \frac{1}{3} u_g \lambda_g \quad (10.11)$$

gdzie:  $u_g$  – średnia prędkość cząsteczek w fazie gazowej,  $\text{m/s}$ ,  $\lambda_g$  – średnia droga swobodna cząsteczek w fazie gazowej, m; średnią prędkość cząsteczek w fazie gazowej wyrażamy wzorem

$$u_g = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (10.12)$$

gdzie:  $R$  – uniwersalna stała gazowa,  $\text{J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $T$  – temperatura, K,  $M$  – ciężar cząsteczkowy gazu,  $\text{kg}/\text{kmol}$ .

Stąd

$$D_g = \frac{1}{3} \lambda_g \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (10.13)$$

W przypadku, kiedy promień kapilary jest dużo mniejszy od średniej drogi swobodnej cząsteczek ( $r \ll \lambda_g$ ), wtedy transport cząstek w fazie gazowej odbywa się na zasadzie dyfuzji knudsenowskiej. Dyfuzja gazu w kapilarach po raz pierwszy została zbadana przez Knudsen'a i dlatego nosi nazwę knudsenowskiej.

Knudsen [21] rozpatrywał przepływ substancji w prostej, cylindrycznej kapilarze o promieniu  $r$  i długości  $l$ , na której końcach panowały stężenia  $C_1$  i  $C_2$ . Na podstawie rozważań teoretycznych i pomiarów doświadczalnych otrzymał równanie na wielkość strumienia  $J'$  dyfundującej substancji

$$J' = \frac{4\pi r^3}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \frac{\Delta C_A}{l} \quad (10.14)$$

Jest ono podobne do równania Ficka. Równanie Knudsen'a można zapisać w postaci

$$J' = -D_K \frac{\Delta C_A}{l} \pi r^2 \quad (10.15)$$

Porównując równania (10.14) i (10.15) otrzymamy wzór na współczynnik dyfuzji knudsenowskiej

$$D_K = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (10.16)$$

stąd

$$D_K = 97r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (10.17)$$

Według Emmetta [14] dyfuzja knudsenowska zachodzi w procesach przeprowadzanych w fazie gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym w adsorbentach, których pory są mniejsze od  $2 \cdot 10^{-8}$  m. W tych warunkach średnia droga swobodna wynosi  $10^{-7}$  m, a tym samym spełniony jest warunek dyfuzji knudsenowskiej.

Carter [10] natomiast podaje, że można się spodziewać dyfuzji knudsenowskiej pod normalnym ciśnieniem dla porów mniejszych od  $10^{-7}$  m. Wobec powyższego, w przypadku procesów adsorpcji prowadzonych na adsorbentach przemysłowych, takich jak żele krzemionkowe o średnicach porów ok.  $4 \cdot 10^{-9}$  m czy węgle aktywne o średnicach mikroporów wielkości  $1,6 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-8}$  m można przyjąć, że dyfuzja w porach ma charakter knudsenowski. Równanie (10.17) może być wykorzystane do obliczania współczynników dyfuzji knudsenowskiej w porach adsorbentu dla dowolnego gazu lub par na podstawie wyznaczonego doświadczalnie współczynnika dyfuzji dla helu. Hel jest gazem nieadsorbującym się w normalnych warunkach, dlatego często jest używany do wyznaczania współczynnika dyfuzji w porach.

Dla helu współczynnik dyfuzji wyrażamy równaniem

$$D_{He} = 97r \sqrt{\frac{T}{M_{He}}} \quad (10.18)$$

a dla dowolnego gazu X

$$D_X = 97r \sqrt{\frac{T}{M_X}} \quad (10.19)$$

Przy założeniu tej samej temperatury i podzieleniu równania (10.19) przez równanie (10.18) otrzymamy

$$D_s = D_{He} \sqrt{\frac{M_{He}}{M_s}} \quad (10.20)$$

W procesach adsorpcyjnych, poza omówioną dyfuzją w porach adsorbentu, należy uwzględnić również dyfuzję powierzchniową. Jest ona związana z ruchem cząsteczek adsorbatu w zaadsorbowanej warstwie na ściankach porów. Problem ten od dawna budził zainteresowanie głównie ze względu na teorie izoterm adsorpcji oraz katalizy powierzchniowej. Zasadnicza metoda pośredniego wnioskowania o ruchliwości zaadsorbowanych cząsteczek polega na porównaniu wartości entropii adsorpcji obliczonej na podstawie pomiarów adsorpcji ze zmianami entropii towarzyszącymi procesowi adsorpcji obliczonymi na podstawie przyjętych modeli warstw adsorpcyjnych [36].

Cząsteczki adsorbujące się na powierzchni ciał stałych znajdują się w ciągłym ruchu cieplnym. Zjawisko powierzchniowej migracji cząsteczek było po raz pierwszy wyjaśnione przez Volmera i Estermana [44]. Migracja zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni nie jest swobodna ze względu na istnienie energetycznych barier, które występują także na powierzchni adsorbentu z prawidłową siatką krystaliczną. Współczynnik dyfuzji powierzchniowej jest wyrażony wzorem

$$D_s = \frac{1}{2} \bar{w}_s \lambda_s \exp \left[ -\frac{E}{RT} \right] \quad (10.21)$$

gdzie:  $D_s$  – współczynnik dyfuzji powierzchniowej,  $\bar{w}_s$  – średnia prędkość cząstek gazu dwuwymiarowego,  $\lambda_s$  – średnia droga swobodna cząstek w fazie powierzchniowej,  $E$  – energia aktywacji procesu dyfuzji powierzchniowej,  $R$  – uniwersalna stała gazowa,  $T$  – temperatura.

Rzeczywiste adsorbenty mają bardzo złożoną budowę o ogromnej liczbie kapilar o różnych kształtach i rozmiarach. Na ich budowę ma jeszcze wpływ sposób otrzymywania i obróbki adsorbentów, dlatego też ilościowe uwzględnienie szczegółowej struktury adsorbentów w kinetyce procesów adsorpcyjnych jest bardzo trudne. Z tego powodu posługujemy się modelami ciała porowatego. Najprostszym modelem, którym posługiwali się między innymi Damköhler [11] oraz Barrer [5] był układ porowaty, w którym pory stanowiły wiązkę prostych, cylindrycznych kapilar równoległych do siebie i mających ten sam promień.

Wicke [47] oraz Dubinin [12] w badaniach procesów adsorpcyjnych na węglach aktywnych przyjęli porowatą strukturę w kształcie układu grubych rozgałęzionych por swobodnie powiązanych z sobą. Mikropory stanowiły odgałęzienia od makroporów.

Zachodzący w wyniku dyfuzji transport cząsteczek w głąb porów adsorbentu jest procesem wolniejszym od procesu właściwej adsorpcji. Dyfuzja w głąb porów, jako najwolniejszy etap adsorpcji w adsorbentach porowatych, warunkuje szybkość adsorpcji.

Jak wcześniej zaznaczono, szybkość adsorpcji w ciałach porowatych zależy od jej struktury kapilarnej. Pomiary kinetyki adsorpcji umożliwiają więc wyciągnięcie wniosków co do struktury porów adsorbentu. Pomiary te mają duże znaczenie praktyczne, ponieważ bardzo często o przydatności adsorbentu decyduje nie tylko wielkość pojemności adsorpcyjnej, ale również czas potrzebny do jej osiągnięcia, który jest zależny od kapilarnej struktury adsorbentu.

W najczęściej prowadzonych pomiarach adsorpcji proces dyfuzji w ośrodkach porowatych przebiega w warunkach niestacjonarnych. Również w większości aparatów stosowanych w przemyśle mamy do czynienia z niestacjonarną adsorpcją. Z tego względu podamy tu zarys teorii niestacjonarnego procesu dyfuzji w ośrodku porowatym, któremu towarzyszy adsorpcja.

Transport masy wskutek dyfuzji zachodzi w kierunku malejącego stężenia (np. wzdłuż osi  $x$ ) z szybkością wyrażającą się pierwszym równaniem Ficka przy założeniu, że powierzchnia poprzeczna do kierunku dyfuzji wynosi  $1 \text{ m}^2$

$$N = -D_g \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10.22)$$

gdzie:  $N$  – gęstość strumienia dyfundującej substancji,  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ ,  $D_g$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji adsorptywu przez gaz inertny,  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $c$  – stężenie adsorptywu,  $\text{kg/m}^3$ ,  $x$  – droga dyfuzji,  $\text{m}$ .

Dyfundujące cząsteczki wnikają do porowatego ośrodka nie przez całą powierzchnię jego poprzecznego przekroju, lecz jedynie przez powierzchnię wlotową porów tej powierzchni.

W przypadku ziarna porowatego na skutek występujących w nim krętości porów rzeczywista droga dyfuzji  $l$  jest dłuższa od długości samego ośrodka. Po uwzględnieniu tego zjawiska równanie (10.22) przyjmuje postać

$$N = -D_g z \frac{\partial c}{\partial l} \quad (10.23)$$

gdzie:  $z$  – stosunek powierzchni przekroju porów  $f$  do całkowitej powierzchni przekroju poprzecznego ziarna adsorbentu  $F$ ,  $l$  – średnia długość porów.

Stosunek średniej długości porów  $l$  do długości ziarna porowatego  $L$  nosi nazwę krętości porów  $k$  i można go zapisać

$$k = \frac{l}{L} \quad (10.25)$$

Ogólna objętość porów  $v_p$  w ciele porowatym wynosi

$$v_p = f l \quad (10.26)$$

lub

$$v_p = z F l \quad (10.27)$$

Porowatość wewnętrzna  $v_z$  adsorbentu to stosunek objętości porów  $v_p$  do objętości ziaren  $v_z$

$$\varepsilon_z = \frac{v_p}{v_z} \quad (10.28)$$

stąd

$$v_p = \varepsilon_z v_z \quad (10.29)$$

Objętość ziarna jest równa iloczynowi przekroju i długości ziarna

$$v_z = FL \quad (10.30)$$

a objętość porów

$$v_p = \varepsilon_z FL \quad (10.31)$$

Z porównania wyrażeń (10.27) i (10.31) otrzymamy

$$zFl = \varepsilon_z FL \quad (10.32)$$

stąd

$$z = \varepsilon_z \frac{L}{l} \quad (10.33)$$

Porównując natomiast wyrażenia (10.25) i (10.33) otrzymamy

$$z = \frac{\varepsilon_z}{k} \quad (10.34)$$

Po podstawieniu zależności (10.34) do równania (10.23) otrzymamy wzór

$$N = -D_g \frac{\varepsilon_z}{k} \frac{\partial c}{\partial l} \quad (10.35)$$

ponieważ

$$l = kL \quad (10.36)$$

stąd

$$N = -D_g \frac{\varepsilon_z}{k^2} \frac{\partial c}{\partial L} \quad (10.37)$$

Przy założeniu, że długość ciała porowatego zgodnie z kierunkiem dyfuzji pokrywa się również z osią współrzędnych  $x$ , otrzymamy

$$N = -D_g \frac{\varepsilon_z}{k^2} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10.38)$$

Jeżeli wyobrazimy sobie ciało porowate jako środek homogeniczny, tzn. gdy pominiemy jego porowatość wewnętrzną oraz krętość zawartych w nim kapilar, to współczynnik dyfuzji rzeczywistej możemy w tym przypadku zastąpić pozornym współczynnikiem dyfuzji  $D'_g$

$$D'_g = \frac{D_g \varepsilon_z}{k^2} \quad (10.39)$$

Wtedy równanie na szybkość transportu masy w wyniku dyfuzji przyjmie postać

$$N = -D'_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10.40)$$

Pozorny współczynnik dyfuzji jest liczbowo równy ilości substancji przechodzącej przy jednostkowym gradiencie stężenia w ciągu 1 s przez przekrój o powierzchni równej 1 m<sup>2</sup> ciała porowatego, traktowanego jako homogeniczny ośrodek dyfuzyjny, w rzeczywistości zaś – przez łączną powierzchnię poprzecznych przekrojów porów znajdujących się na powierzchni 1 m<sup>2</sup> przekroju adsorbentu, liczbowo równą  $\varepsilon/k^2$ .

Niestacjonarny proces dyfuzji, któremu towarzyszy adsorpcja przechodząca w ośrodku porowatym, wyraża się – zgodnie z drugim prawem Ficka – następującym równaniem:

$$\frac{\partial(c+a^*)}{\partial \tau} = \frac{D\varepsilon}{k^2} \nabla^2 c \quad (10.41)$$

Równanie to w przypadku adsorbentu porowatego, traktowanego jako homogeniczny ośrodek dyfuzyjny, ma postać

$$\frac{\partial(c+a^*)}{\partial \tau} = D' \nabla^2 c \quad (10.42)$$

Wielkość adsorpcji  $a^*$  wyznacza się z izotermy adsorpcji

$$a^* = f(c) \quad (10.43)$$

stąd

$$\frac{\partial a^*}{\partial c} = f'(c) \quad (10.44)$$

Ponieważ

$$\frac{\partial(c+a^*)}{\partial \tau} = \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial a^*}{\partial \tau} \quad (10.45)$$

to

$$\frac{\partial(c+a^*)}{\partial \tau} = \frac{\partial c}{\partial \tau} + f'(c) \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad (10.46)$$

czyli

$$\frac{\partial(c+a^*)}{\partial \tau} = \frac{\partial c}{\partial \tau} [1 + f'(c)] \quad (10.47)$$

Z równań (10.47) i (10.41) otrzymamy

$$\frac{D\varepsilon}{k^2} \nabla^2 c = \frac{\partial c}{\partial \tau} [1 + f'(c)] \quad (10.48)$$



stąd

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{D\varepsilon_s}{k^2} \nabla^2 c \frac{1}{1 + f'(c)} \quad (10.49)$$

lub

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{D'}{1 + f'(c)} \nabla^2 c \quad (10.50)$$

Dla bardzo niskich stężeń adsorbentu w fazie gazowej zależność między adsorpcją  $a^*$  a stężeniem w fazie gazowej jest liniowa zgodnie z (10.4). Stąd

$$f'(c) = H \quad (10.51)$$

więc

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{D\varepsilon_s}{(1 + H)k^2} \nabla^2 c \quad (10.52)$$

lub

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{D'}{1 + H} \nabla^2 c \quad (10.53)$$

Efektywny współczynnik dyfuzji  $D_e$  obliczamy z równania

$$D_e = \frac{D\varepsilon_s}{(1 + H)k^2} \quad (10.54)$$

lub

$$D_e = \frac{D'}{1 + H} \quad (10.55)$$

Stąd

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_e \nabla^2 c \quad (10.56)$$

Jeżeli dyfuzji nie towarzyszy adsorpcja, to współczynnik Henry'ego  $H$  jest równy zeru. Dla takiego przypadku efektywny współczynnik dyfuzji jest równy współczynnikowi pozornemu.

Szybkość wysycania pojemności adsorpcyjnej ziarna porowatego adsorbentu wyrażamy wzorem

$$\gamma = f(\tau) \quad (10.57)$$

Szybkość nasycenia ziaren porowatych dyfundującymi cząsteczkami w przypadku, w którym zachodzi adsorpcja, jest  $(1 + H)$  razy wolniejsza niż w przypadku, w którym nie występuje adsorpcja. Przyczyną tego jest  $(1 + H)$  razy większa pojemność ośrodka porowatego. W konsekwencji czas potrzebny do wysycania w określonym stopniu pojemności adsorpcyjnej ośrodka porowatego jest  $(1 + H)$  razy dłuższy w przypadku dyfuzji zachodzącej jednocześnie z adsorpcją od przypadku dyfuzji, której nie towarzyszy ten proces.

Cząsteczki adsorbatu są transportowane w głąb porów ciała porowatego w wyniku dyfuzji w fazie gazowej, normalnej lub knudsenowskiej oraz wskutek dyfuzji powierzchniowej. W przypadku, gdy dyfuzja zachodzi wzdłuż jednej osi współrzędnych, np.  $x$ , to po uwzględnieniu obu wyżej wymienionych zasadniczych rodzajów transportu uzyskamy następujące równanie:

$$\frac{\partial(c+a^*)}{\partial \tau} = \frac{c_s}{k^2} \left( D_g \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_s \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \right) \quad (10.58)$$

lub

$$\frac{\partial(c+a^*)}{\partial \tau} = D'_g \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D'_s \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \quad (10.59)$$

TABELA 10.1. Objętości molowe skroplonych gazów w temperaturze wrzenia pod normalnym ciśnieniem

Nazwa gazu	Symbol chemiczny	Objętość molowa (cm <sup>3</sup> /mol)
Amoniak	NH <sub>3</sub>	25,8
Azot	N <sub>2</sub>	31,8
Brom	Br <sub>2</sub>	53,2
Chlor	Cl <sub>2</sub>	48,4
Dwutlenek siarki	SO <sub>2</sub>	44,8
Dwutlenek węgla	CO <sub>2</sub>	34,2
Jod	J <sub>2</sub>	71,5
Podtlenek azotu	N <sub>2</sub> O	36,4
Powietrze	—	29,9
Siarkowodór	H <sub>2</sub> S	32,9
Siarkotlenek węgla	COS	51,5
Tlen	O <sub>2</sub>	25,6
Tlenek azotu	NO	23,6
Tlenek węgla	CO	30,7
Woda	H <sub>2</sub> O	18,9
Wodór	H <sub>2</sub>	14,3

Na podstawie teorii kinetycznej gazów doskonałych Gilliland [15] wprowadził wzór do obliczania współczynnika dyfuzji molekularnej składnika A przez składnik B, który ma następującą postać:

$$D_g = \frac{4,36 \cdot 10^{-2} T^{1,5} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{p \left( \sqrt[3]{V_A} + \sqrt[3]{V_B} \right)^2} \quad (10.60)$$

gdzie:  $D_g$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji w fazie gazowej, m<sup>2</sup>/s,  $p$  – całkowite ciśnienie gazu, Pa,  $T$  – temperatura, K,  $M_A$ ,  $M_B$  – ciężar cząsteczkowy rozpatrywanych gazów, kg/kmol,  $V_A$ ,  $V_B$  – objętość molowa składników w fazie ciekłej w temperaturze wrzenia pod normalnym ciśnieniem, cm<sup>3</sup>/mol.

Równanie (10.60) można stosować do obliczeń, gdy ciśnienie gazu jest niższe od 10 barów. W tabeli 10.1 zestawiono wartości objętości molowych niektórych substancji w temperaturze wrzenia pod normalnym ciśnieniem. Stosując równanie (10.60) nie zawsze otrzymujemy wyniki dobre. Błąd może dochodzić nawet do 20%.

Hirschfelder i wsp. [17] w swoich pracach rozważali rozwiniętą teorię kinetyczną gazów, uwzględniającą istnienie sił międzycząsteczkowych. W rezultacie tych rozważań uzyskali równanie, dzięki któremu możliwe jest dokładniejsze obliczanie kinematycznego współczynnika dyfuzji w fazie gazowej. Ma ono postać

$$D_g = \frac{1,882 \cdot 10^{-2} \sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad (10.61)$$

gdzie:  $D_g$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji składnika A przez składnik B,  $m^2/s$ ,  $T$  – temperatura, K,  $p$  – ciśnienie, Pa,  $M_A$ ,  $M_B$  – ciężary cząsteczkowe składników gazu, kg/kmol,  $\sigma_{AB}$  – średnia arytmetyczna z wartości stałych funkcji Lennarda-Jonesa dla składników A i B podanych w tab. 10.2,  $\Omega_{D,AB}$  – współczynnik zależny od średniej geometrycznej maksymalnej energii potencjalnej cząsteczek gazu, używanej przy opisie modelu rozwiniętej teorii kinetycznej gazów

$$\Omega_{D,AB} = f \left( \frac{T}{\sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k}}} \right) \quad (10.62)$$

gdzie  $k$  – stała Boltzmana.

Wartość stałych  $\frac{\varepsilon_A}{k}$  dla częściej spotykanych substancji zestawiono w tab. 10.2.

Aby obliczyć wartość  $kT/\sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$  odczytujemy odpowiednie wartości z tab. 10.2. Następnie w tab. 10.3 odszukujemy wartość współczynnika  $\Omega_{D,AB}$  i wstawiamy do wzoru (10.61) w celu obliczenia kinematycznego współczynnika dyfuzji. Wzór (10.61) był wyprowadzony dla dwuskładnikowych mieszanin jednoatomowych gazów niepolarnych. W praktyce można go stosować dla wieloatomowych gazów polarnych, licząc się z możliwością popełnienia 5% błędu. Wzór ten można stosować do obliczeń, gdy ciśnienie gazu jest niższe od 10 bar.

Współczynnik dyfuzji powierzchniowej  $D_s$  dla gazu trójwymiarowego jest opisany równaniem

$$D_s = \frac{1}{2} m_s \lambda_s e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.63)$$

TABELA 10.2. Stałe sił w równaniu Lennarda-Jonesa

Substancja	$\frac{\varepsilon}{k}$ (K)	$\sigma \cdot 10^{10}$ (m)	Substancja	$\frac{\varepsilon}{k}$ (K)	$\sigma \cdot 10^{10}$ (m)
Ar	124	3,418	CO	110	3,590
AsH <sub>3</sub>	281	4,060	CO <sub>2</sub>	190	3,996
Br <sub>2</sub>	520	4,268	COS	335	4,130
Cl <sub>2</sub>	357	4,115	CS <sub>2</sub>	448	4,438
CCl <sub>4</sub>	327	5,881	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	339	4,438
CH <sub>4</sub>	137	3,882	D <sub>2</sub>	39,3	2,948
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	185	4,221	F <sub>2</sub>	112	3,653
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	205	4,232	H <sub>2</sub>	38	2,915
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	230	4,418	HCl	360	3,305
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	254	5,061	HJ	324	4,123
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	410	4,997	He	10,22	2,572
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	313	5,341	Hg	851	2,898
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	345	5,769	J <sub>2</sub>	550	4,982
<i>i</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	413	5,909	Kr	190	3,610
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	320	7,451	N <sub>2</sub>	79,8	3,749
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>20</sub>	240	8,448	NO	91	3,599
cykloheksanon	324	6,093	N <sub>2</sub> O	237	3,816
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	440	5,270	Ne	27,5	2,858
CH <sub>3</sub> OH	507	3,585	O <sub>2</sub>	88	3,541
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	391	4,455	Powietrze	97	3,617
CH <sub>3</sub> Cl	855	3,375	SO <sub>2</sub>	252	4,290
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	406	4,759	SnCl <sub>4</sub>	1550	4,540
CHCl <sub>3</sub>	327	5,430	Xe	224	4,055

Ponieważ dyfuzja jako najwolniejszy etap procesu adsorpcji limituje jej szybkość, dlatego można założyć, że w każdym miejscu porów, do którego dotarły dyfundujące cząsteczki adsorbentu, natychmiast ustala się stan równowagi między adsorpcją a stężeniem w fazie gazowej. Wobec powyższego wielkość adsorpcji w dowolnym miejscu adsorbentu można zastąpić równowagowym stężeniem w fazie gazowej.

Drugą pochodną wielkości adsorpcji względem położenia można napisać w postaci

$$\frac{\partial^2 a^*}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 a^*}{\partial c^2} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial a^*}{\partial c} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10.64)$$

W przypadku prostoliniowej izotermy adsorpcji wartość  $\partial a^* / \partial c$  jest równa stałej Henry'ego  $H$ , a wartość  $\partial^2 a^* / \partial c^2$  jest równa zero. W tym przypadku

$$\frac{\partial^2 a^*}{\partial x^2} = H \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10.65)$$

TABELA 10.3. Zestawienie wartości  $\Omega_{D,AB}$  do obliczania kinematycznego współczynnika dyfuzji gazów niepolarnych

$kT/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{D,AB}$	$kT/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{D,AB}$	$kT/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{D,AB}$
0,30	2,662	1,65	1,153	4,00	0,8836
0,35	2,476	1,70	1,140	4,10	0,8788
0,40	2,318	1,75	1,128	4,20	0,8740
0,45	2,184	1,80	1,116	4,30	0,8694
0,50	2,066	1,85	1,105	4,40	0,8652
0,55	1,966	1,90	1,094	4,50	0,8610
0,60	1,877	1,95	1,084	4,60	0,8668
0,65	1,798	2,00	1,075	4,70	0,8530
0,70	1,729	2,10	1,050	4,80	0,8492
0,75	1,667	2,20	1,041	4,90	0,8456
0,80	1,612	2,30	1,026	5,00	0,8422
0,85	1,562	2,40	1,012	6,00	0,8124
0,90	1,517	2,50	0,9996	7,00	0,7896
0,95	1,476	2,60	0,9878	8,00	0,7712
1,00	1,439	2,70	0,9770	9,00	0,7556
1,05	1,406	2,80	0,9672	10,00	0,7424
1,10	1,375	2,90	0,9576	20,00	0,6640
1,15	1,346	3,00	0,9490	30,00	0,6232
1,20	1,320	3,10	0,9406	40,00	0,5960
1,25	1,296	3,20	0,9328	50,00	0,5756
1,30	1,273	3,30	0,9256	60,00	0,5596
1,35	1,253	3,40	0,9186	70,00	0,5464
1,40	1,233	3,50	0,9120	80,00	0,5352
1,45	1,215	3,60	0,9058	90,00	0,5256
1,50	1,198	3,70	0,8998	100,00	0,5170
1,55	1,182	3,80	0,8942	200,00	0,4644
1,60	1,167	3,90	0,8888	400,00	0,4170

Wynika stąd, że danemu gradientowi stężenia adsorptywu w fazie gazowej odpowiada  $H$  razy większy gradient jego stężenia w warstwie adsorpcyjnej. Dla prostoliniowej izotermy adsorpcji równanie (10.58) przyjmuje postać

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon}{(1+H)k^2} \left( D_g \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_s \frac{\partial^2 a^*}{\partial x^2} \right) \quad (10.66)$$

lub

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{1+H} \left( D'_g \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D'_s \frac{\partial^2 a^*}{\partial x^2} \right) \quad (10.67)$$

W równaniu (10.67) po zamianie gradientu adsorpcji w warstwie powierzchniowej na gradient stężenia w fazie gazowej zgodnie z równaniem (10.65) otrzymamy

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{1+H} \left( D'_g \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + H D'_s \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (10.68)$$

lub

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \frac{D'_g + H D'_s}{1+H} \quad (10.69)$$

Po uwzględnieniu jednoczesnej dyfuzji wewnętrznej w porach i dyfuzji powierzchniowej efektywny współczynnik dyfuzji adsorbowanej substancji wyraża się zależnością

$$D_e = \frac{(D'_g + H D'_s)}{1+H} \quad (10.70)$$

lub

$$D_e = \frac{\varepsilon_s (D'_g + H D'_s)}{k^2 (1+H)} \quad (10.71)$$

Natomiast pozorny współczynnik dyfuzji adsorbowanej substancji wyraża się zależnością

$$D' = \frac{(D'_g + H D'_s) \varepsilon_s}{k^2} \quad (10.72)$$

stąd

$$D' = D'_g + H D'_s \quad (10.73)$$

Rzeczywisty współczynnik dyfuzji  $D$  możemy natomiast obliczyć z zależności

$$D = D'_g + H D'_s \quad (10.74)$$

Udział dyfuzji w fazie gazowej i powierzchniowej w ogólnym transporcie adsorbatu w głąb porów jest oceniany na podstawie wartości stosunku  $H D'_s / D'_g$ . Jeżeli wartość ta jest znacznie większa od jedności, to zasadniczą rolę w transporcie odgrywa dyfuzja powierzchniowa. Jeżeli natomiast jest znacznie mniejsza od jedności, to mamy do czynienia głównie z dyfuzją w fazie gazowej w porach adsorbentu. Względny udział dyfuzji powierzchniowej w ogólnym transporcie masy zwiększa się wraz ze wzrostem stosunku powierzchni porów do objętości porowatego ziarna adsorbentu. Udział ten zwiększa się także wraz ze zmniejszeniem średniego promienia porów.

Jeżeli niestacjonarny proces dyfuzji, któremu towarzyszy adsorpcja, przebiega w ośrodku porowatym, w którym izoterma adsorpcji jest liniowa, to proces ten można wyrazić za pomocą prostego różniczkowego równania dyfuzji niestacjonarnej

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_e \nabla^2 c \quad (10.75)$$

Równanie to ma analityczne rozwiązania dla procesów adsorpcji prowadzonych w warunkach izobarycznych na porowatych adsorbentach o prawidłowych kształtach geometrycznych (kula, cylinder). W omawianym przypadku rozwiązania te są podobne do rozwiązań wyprowadzonych dla niestacjonarnej dyfuzji bez adsorpcji. W przypadku kuli o promieniu  $R$  efektywny współczynnik dyfuzji  $D_e$  można obliczyć z równania

$$\gamma = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e \tau}{R^2}\right) \quad (10.76)$$

$$\gamma = \frac{a_t}{a_{\max}} \quad (10.77)$$

Do pierwszego wyrazu tego równania można się ograniczyć wtedy, kiedy  $\gamma > 0,88$ . Dla takiego przypadku

$$\lg(1 - \gamma) = \lg \frac{6}{\pi^2} - \frac{D_e \pi^2 \tau}{2,3 R^2} \quad (10.78)$$

W przypadku dyfuzji w głąb cylindra długości  $L$  i promieniu poprzecznego przekroju kapilary  $R$ , efektywny współczynnik  $D_e$  można obliczyć z równania

$$\gamma = 1 - \frac{32}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2 (2m-1)} \exp\left[-\left(\frac{\alpha_n^2 m}{R^2} + \frac{\pi^2 (2m-1)}{L^2}\right) D_e \tau\right] \quad (10.79)$$

gdzie  $\alpha_n$  – pierwiastki równania Bessela pierwszego rodzaju zerowego rzędu

$$I_0(x) = 0 \quad (10.80)$$

Ponieważ rozwiązanie tych równań wymaga zastosowania komputerów o dużej pamięci, niektórzy badacze dla szczegółowych przypadków opracowali metody prostsze.

Timofiejew [42] podał metody obliczania efektywnych współczynników dyfuzji dla  $\gamma = 0,5$ . Metodą Timofiejewa można obliczać współczynniki dyfuzji dla kuli i cylindra.

Dla kuli

$$D_e = 0,308 \frac{R^2}{\pi^2 \tau_{0,5}} \quad (10.81)$$

gdzie:  $D_e$  – efektywny współczynnik dyfuzji,  $R$  – promień kuli,  $\tau_{0,5}$  – czas, po którym adsorbent nasyci się do połowy swojej pojemności  $a/a^* = 0,5$ .

Dla cylindra długości  $L$  i o promieniu  $R$

$$D_e = K \frac{R^2}{\pi^2 \tau_{0,5}} \quad (10.82)$$

Współczynnik  $K$  zależy od stosunku  $L/R$ , a zatem

$$\text{dla } L/R = 1 \quad K = 0,186$$

$$\text{dla } L/R = 2 \quad K = 0,318$$

$$\text{dla } L/R = 4 \quad K = 0,450$$

$$\text{dla } L/R = \infty \quad K = 0,599$$

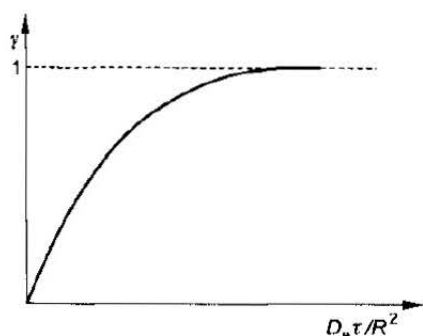
W przypadku niustalonej dyfuzji dla adsorbentów kulistych drugie prawo Ficka ma postać

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( D_e r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (10.83)$$

Jeżeli przyjmiemy, że  $D_e$  jest dla konkretnego przypadku wartością stałą niezależną od stężenia (co jest słuszne w małym przedziale zmienności stężeń), to

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_e \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (10.84)$$

Rozwiązanie równania (10.84) opracowano w formie wykresu wykonanego w układzie współrzędnych  $\gamma$  i  $D_e \tau / R^2$ , i przedstawiono na rys. 10.1.



RYŚ. 10.1. Zależność stopnia nasycenia adsorbentu  $\gamma$  od wielkości  $D_e \tau / R^2$

Znając wartość  $\gamma$ , czas adsorpcji  $\tau$  oraz promień kuli  $R$  można, korzystając z wykresu, obliczać efektywny współczynnik dyfuzji  $D_e$ . Do obliczenia efektywnych współczynników dyfuzji w przypadku adsorpcji w cząsteczkach kulistych lub cylindrycznych Korta [23] wyprowadził następującą zależność:

$$D_e = K_\gamma \frac{R^2}{\pi^2 \tau} \quad (10.85)$$

gdzie:  $K_\gamma$  – jest uzależnione od  $\gamma$ , a w przypadku cząstek cylindrycznych również od stosunku  $L/R$ . Wartości liczbowe  $K_\gamma$  zestawiono w tab. 10.4.

Różniczkowe równanie dyfuzji ma analityczne rozwiązania dla adsorbentów o prawidłowych kształtach geometrycznych ziaren oraz dla przypadków prostoliniowej izotermi adsorpcji. W rzeczywistości najczęściej spotykamy się z krzywoliniowymi izotermami adsorpcji. Wówczas przy opracowywaniu uzyskanych wyników doświadczalnych, ujmujących zależność  $\gamma$  od  $\tau$  można przyjąć,



TABELA 10.4. Zestawienie wartości  $K_\gamma$  wg Korty [24]

$\gamma$	$K_\gamma$		
	kula	cylinder $L/R = 2$	cylinder $L/R = 4$
0,1	0,00909	0,0091	0,0128
0,2	0,0386	0,0391	0,0569
0,3	0,0928	0,0955	0,1365
0,4	0,1175	0,1854	0,2615
0,5	0,3015	0,3195	0,4450
0,6	0,4788	0,5161	0,7098
0,7	0,7340	0,8050	1,0920
0,8	1,1205	1,2533	1,6718
0,85	1,4031	1,5870	2,0966
0,9	1,8060	2,0660	2,7040
0,95	2,4980	2,8920	3,7540
0,97	3,0089	3,5024	4,5330
0,99	4,1074	4,8167	6,2176

że w określonych niedużych przedziałach stężeń współczynnik Henry'ego ma wartość stałą. Dla tych przedziałów współczynniki dyfuzji rzeczywistej, pozornej i efektywnej są również stałe. Nieliniową izotermę adsorpcji zastępuje się linią łamaną, złożoną z większej lub mniejszej liczby odcinków prostych. Dla każdego z tych odcinków współczynnik Henry'ego ma stałą wartość. Współczynnik dyfuzji wylicza się na podstawie wyników uzyskanych z pomiarów kinetyki adsorpcji, prowadzonych w zakresie stężeń odpowiadających prostoliniowym odcinkom izoterm. Na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji ma bardzo duży wpływ zarówno stężenie adsorptywu, jak i aktualna wielkość adsorpcji w ziarnie adsorbentu [31], [32], [36].

## 10.2. Transport cząsteczek adsorptywu z fazy gazowej do powierzchni ziaren (dyfuzja zewnętrzna)

Proces wnikanie masy adsorptywu do powierzchni ziaren złoża opisuje się równaniem

$$dm = k_{c,g} F(c - c^*) d\tau \quad (10.86)$$

Dzieląc obustronnie przez objętość wypełnienia  $v_c$  otrzymamy

$$\frac{dm}{v_c} = k_{c,g} a_s (c - c^*) d\tau \quad (10.87)$$

podstawiając

$$\frac{dm}{v_c} = da' \quad \text{oraz} \quad \frac{F}{v_c} = a_s \quad (10.88)$$

$$k_{c,g} a_s = \beta'_v \quad (10.89)$$

otrzymamy wyrażenie

$$\frac{da'}{d\tau} = \beta'_v (c - c^*) \quad (10.90)$$

gdzie:  $a'$  – wielkość adsorpcji odniesiona do objętości złoża,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $a_s$  – powierzchnia właściwa złoża,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ,  $c$  – stężenie adsorptywu w płynie otaczającym ziarna,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $c^*$  – stężenie adsorbowanej substancji będącej w równowadze ze średnią wielkością adsorpcji  $a'$  zaadsorbowanej substancji,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $F$  – ogólna zewnętrzna powierzchnia ziaren adsorbentu w złożu,  $\text{m}^2$ ,  $m$  – masa zaadsorbowanej substancji,  $\text{kg}$ ,  $v_c$  – objętość złoża,  $\text{m}^3$ ,  $k_{c,g}$  – współczynnik wnikania masy,  $\text{m}/\text{s}$ ,  $\beta'_v$  – objętościowy współczynnik wnikania masy,  $1/\text{s}$ ,  $\tau$  – czas adsorpcji,  $\text{s}$

$$c^* = f(a') \quad (10.91)$$

Wartość współczynnika wnikania masy  $k_{c,g}$  od rdzenia płynu do powierzchni ziaren zależy od warunków hydrodynamicznych i właściwości fizycznych płynu, a metody obliczania tej wielkości są przedstawione w pracach [1], [33], [34], [35], [37], [40]. Współczynnik wnikania masy oblicza się ze wzorów kryterialnych o postaci

$$\text{Sh} = C \text{Re}_z^A \text{Sc}^B \quad (10.92)$$

Dla przypadku przepływu płynu przez warstwę nieruchomego złoża zbudowanego z ziaren naftalenu o cząstkach kulistych, Aerow i Umnik [1] opracowali następujące równania:

$$\text{Sh}_z = 0,385 \text{Re}_z^{0,64} \text{Sc}^{0,33} \quad \text{dla } \text{Re}_z > 30 \quad (10.93)$$

$$\text{Sh}_z = 0,725 \text{Re}_z^{0,47} \text{Sc}^{0,33} \quad \text{dla } 2 < \text{Re}_z < 30 \quad (10.94)$$

$$\text{Sh}_z = 0,515 \text{Re}_z^{0,85} \text{Sc}^{0,33} \quad \text{dla } \text{Re}_z \leq 2 \quad (10.95)$$

gdzie:  $\text{Sh}_z$  – zastępcza liczba Sherwooda,  $\text{Re}_z$  – zastępcza liczba Reynoldsa,  $\text{Sc}$  – liczba Schmidta.

$$\text{Sh}_z = \frac{k_{c,g} d_z}{D} \quad (10.96)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{D\rho} \quad (10.97)$$

$$\text{Re}_z = \frac{4g}{a_s \mu} \quad (10.98)$$

$$d_z = \frac{4\varepsilon}{a_s} \quad (10.99)$$

$$g = \frac{w_p \rho}{\varepsilon} \quad (10.100)$$

$$w_p = \frac{\dot{V}_s}{f} \quad (10.101)$$

gdzie:  $a_s$  – powierzchnia właściwa złoza,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ,  $k_{c,g}$  – współczynnik wnikania masy,  $\text{m/s}$ ,  $d_z$  – średnica zastępcza,  $\text{m}$ ,  $D$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji adsorptywu w gazie,  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $f$  – poprzeczny przekrój kolumny,  $\text{m}^2$ ,  $\mu$  – dynamiczny współczynnik lepkości gazu,  $\text{kg/m} \cdot \text{s}$ ,  $g$  – rzeczywista gęstość strumienia masowego płynu przepływającego przez złoże,  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ ,  $\dot{V}_s$  – strumień objętościowy gazu,  $\text{m}^3$ ,  $\rho$  – gęstość gazu.

Wartości A, B i C (tab. 10.5) występujące we wzorze (10.92) zależą od kształtu ziaren i wartości liczby Reynoldsa [35].

TABELA 10.5. Zestawienie wartości stałej C i wykładników A i B równania  $\text{Sh} = C \text{Re}^A \text{Sc}^B$

Rodzaj adsorbentu	C	A	B	Zakres Re	Średnica zastępcza $d_z$ w liczbie Re
Ziarna	0.883	0.47	0.33	2 – 30	$4 \varepsilon / a_s$
Ziarna	0.395	0.54	0.33	$\text{Re}_z < 30$	„ „
Kule	0.385	0.64	0.33	$\text{Re}_z > 30$	„ „
Kule	0.725	0.47	0.33	2 – 30	„ „
Kule	0.515	0.85	0.33	$\text{Re} < 2$	„ „
Kule	0.582	0.50	0.33	30 – 500	„ „
Ziarna	1.600	0.54	0.00	–	„ „
Cylinder	0.810	0.40	0.00	5 – 80	$d_z$
Cylinder	0.695	0.46	0.00	80 – 500	$d_z$
Kule	1.000	0.50	0.33	40 – 4000	$d_z$

Poza równaniem (10.92) można znaleźć w literaturze inne zależności do obliczania współczynnika wnikania masy. Np. Pawłow i wsp. [33] podają inny wzór:

$$\text{Sh} = 1,6 \text{Re}^{0,57} \quad (10.102)$$

$$\text{Sh} = \frac{\beta_v d_z^2}{D} \quad (10.103)$$

$$\text{Re}_z = \frac{w d_z \rho}{\mu} \quad (10.104)$$

$$d_z = \sqrt[3]{\frac{6v_z}{\pi}} \quad (10.104a)$$

gdzie:  $\mu$  – dynamiczny współczynnik lepkości,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ,  $\rho$  – gęstość,  $\text{kg/m}^3$ ,  $\beta_v$  – objętościowy współczynnik wnikania masy,  $1/\text{s}$ ,  $v_z$  – przeciętna objętość ziarna,  $\text{m}^3$ .

Do obliczania adsorpcji po stronie ziaren można korzystać z równania

$$\frac{da'}{d\tau} = \beta'_s(c_p - c^*) \quad (10.105)$$

gdzie:  $\beta'_s$  – zastępczy współczynnik wnikania masy po stronie ziarna,  $1/s$ ,  $c_p$  – stężenie adsorptywu na powierzchni ziarna,  $kg/m^3$ ,  $c^*$  – stężenie adsorptywu równowazne ze średnią bieżącą wielkością adsorpcji,  $kg/m^3$ .

Jeżeli szybkość adsorpcji jest limitowana oporami transportu masy wewnątrz granulek, to do obliczeń korzystamy z równania (10.105), ponieważ stężenie adsorbentu na powierzchni ziaren  $c_p$  jest równe stężeniu  $c$  w płynie przepływającym przez złożę

$$\frac{da'}{d\tau} = \beta'_s(c - c^*) \quad (10.106)$$

W przypadku granulek w kształcie kulek o promieniu  $R$ , współczynnik  $\beta'_s$  jest związany ze współczynnikiem dyfuzji wewnętrznej  $D_e$  [34] zależnością

$$\beta'_s = \frac{15D_e}{R^2} \quad (10.107)$$

Jeżeli opory transportu masy w obu fazach są współmierne, to szybkość adsorpcji można obliczyć w następujący sposób:

– szybkość transportu masy po stronie fazy gazowej wynosi

$$\frac{da'}{d\tau} = \beta_v(c - c_p) \quad (10.108)$$

gdzie:  $c$  – stężenie adsorptywu w fazie gazowej,  $c_p$  – stężenie adsorbowanej substancji przy powierzchni ziarna;

– szybkość transportu masy w ziarnie adsorbentu wynosi

$$\frac{da'}{d\tau} = \beta_s(c_p - c^*) \quad (10.109)$$

ponieważ

$$c - c_p = \frac{da'}{d\tau} \frac{1}{\beta_v} \quad (10.110)$$

natomiast

$$c_p - c^* = \frac{da'}{d\tau} \frac{1}{\beta_s} \quad (10.111)$$

stąd po odjęciu stronami powyższych równań i uporządkowaniu wyniku otrzymamy

$$\frac{da'}{d\tau} = \frac{(c - c^*)}{\frac{1}{\beta_v} + \frac{1}{\beta_s}} \quad (10.112)$$

Ponieważ

$$\frac{1}{\beta_v} + \frac{1}{\beta_s} = \frac{1}{k} \quad (10.113)$$

to podstawiając (10.113) do (10.112) otrzymujemy równanie

$$\frac{da'}{d\tau} = k(c - c^*) \quad (10.114)$$

gdzie  $k$  – współczynnik przenikania masy, 1/s.

Glückauf [16] zaproponował równanie, w którym siłę napędową procesu adsorpcji określił jako różnicę stężeń adsorbentu w fazie stałej. Ma ono postać

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_s(a^* - a) \quad (10.115)$$

gdzie:  $\beta_s$  – współczynnik kinetyczny procesu, 1/s,  $a^*$  – adsorpcja równoważna stężeniu adsorbentu, kg/kg,  $a$  – średnia bieżąca adsorpcja w ziarnie, kg/kg.

Stosując do obliczeń równanie (10.115) uzyskujemy dobre wyniki dla zakresu liniowej izotermy adsorpcji. Jeżeli równowagę adsorpcyjną opisuje równanie Freundlicha, to równanie (10.109) można przekształcić do postaci, w której siłą napędową procesu będzie różnica wielkości adsorpcji.

Wychodząc z równania

$$\frac{da'}{d\tau} = \beta_s(c_p - c^*)$$

po przekształceniu równania Freundlicha otrzymamy

$$a^* = kc^{*\frac{1}{n}} \quad (10.116)$$

i

$$a = kc^{\frac{1}{n}} \quad (10.117)$$

stąd

$$c_p = \left(\frac{a}{k}\right)^n \quad (10.118)$$

oraz

$$c^* = \left(\frac{a^*}{k}\right)^n \quad (10.119)$$

Po podstawieniu równań (10.118) i (10.119) do (10.109) otrzymamy

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_s \frac{1}{k^n} (a^n - a^{*n}) \quad (10.120)$$

$$\beta'_s \frac{1}{k^n} = \beta''_s \quad (10.121)$$

czyli

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_s''(a^n - a^{*n}) \quad (10.122)$$

gdzie  $a$ ,  $a^*$  – średnia bieżąca adsorpcja w ziarnie i równowagowa adsorpcja odpowiadająca równowagowemu stężeniu adsorptywu w płynie omywającym ziarną, kg/kg.

## 10.3. Dyspersja osiowa

Zjawisko osiowego mieszania płynu zawierającego adsorptyw obserwujemy podczas jego przepływu przez nieruchome złożo adsorbentu [39], [40]. Jest ono przyczyną obniżenia wydajności procesu adsorpcji.

Bilans masy podczas tłokowego przepływu płynu przy jednoczesnej dyspersji osiowej ma postać

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x}(wc) + \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{a}'}{\partial \tau} = 0 \quad (10.123)$$

gdzie:  $D_L$  – współczynnik dyfuzji osiowej,  $c$  – stężenie adsorptywu w płynie,  $x$  – współrzędna osiowa,  $w$  – prędkości płynu w złożu,  $\tau$  – czas,  $\varepsilon$  – porowatość złoża,  $\bar{a}'$  – średnia adsorpcja w ziarnach.

Opis mechanizmu powstawania dyspersji osiowej podczas przepływu gazu przez złożo jest podany w pracy Langer'a i wsp. [25]. Dla jednolitego upakowanego złoża, w którym stosunek średnicy złoża do średnicy cząstek adsorbentu nie jest duży, występuje również efekt przejściowy. W tym przypadku na wielkość dyspersji osiowej ma wpływ zarówno dyfuzja molekularna cząsteczek adsorptywu, jak i mieszanie gazu spowodowane rozdzielaniem i łączeniem się strug podczas omywania ziaren adsorbentu.

W pierwszym przybliżeniu zależność współczynnika dyfuzji osiowej od tych dwóch efektów można przedstawić równaniem podanym w pracy Ruthvena [40]

$$D_L = k_1 D + 2k_2 R_z w \quad (10.124)$$

gdzie:  $D_L$  – współczynnik dyfuzji osiowej,  $m^2/s$ ,  $D$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji,  $R_z$  – średnica ziarna,  $m$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  – stałe, których wartości wynoszą około 0,7 i 0,5,  $w$  – prędkość płynu,  $m/s$ .

Wartość współczynnika dyfuzji osiowej oblicza się z następujących równań:

$$\frac{1}{Pe'} = \frac{D_L}{2wR_z} \quad (10.125)$$

$$\frac{1}{Pe'} = k_1 \frac{D}{2wR_z} + k_2 \quad (10.126)$$

$$\frac{1}{Pe'} = \frac{k_1 \varepsilon}{ReSc} + k_2 \quad (10.127)$$

gdzie:  $Pe'$  – liczba Pecleta,  $Re$  – liczba Reynoldsa,  $Sc$  – liczba Schmidta.

Jeżeli przyjmie się, że gaz przepływa przez cylindryczne kanały utworzone przez ziarna złoża, to dla małych liczb Reynoldsa  $k_1 = 1/\sqrt{2}$ . Odwrotność współczynnika  $k_1$  nosi nazwę krętości, która jest zależna od porowatości złoża.

Wicke [45] podał zależność między współczynnikiem  $k_1$  a porowatością  $\varepsilon$  złoża w następującej formie

$$k_1 = 0,47 + 0,55\varepsilon \quad (10.128)$$

Dla większości adsorbentów porowatość złoża wynosi 0,35 – 0,4, stąd  $k_1 = 0,64 - 0,67$ . Drugi człon równania (10.127) określa wpływ mieszania się gazu przepływającego przez złoże na wielkość współczynnika dyfuzji osiowej. Dla większości przypadków stosowanych w technice adsorbentów, Aris i Amundson [2] wyliczyli, że dla dużych liczb Reynoldsa, przy których występuje przepływ burzliwy, wartość współczynnika  $k_2 = 0,5$ . Odwrotność współczynnika  $k_2$  opisuje się również symbolem  $Pe'_\infty$ , stąd

$$Pe'_\infty = 2$$

W wyniku rozważań teoretycznych i prac doświadczalnych Edwards i Richardson [13] wyprowadzili równanie do obliczania współczynnika dyfuzji osiowej w postaci

$$\frac{1}{Pe'} = \frac{k_1 \varepsilon}{ReSc} + \frac{1}{Pe'_\infty \left( 1 + \frac{\beta k_1 \varepsilon}{ReSc} \right)} \quad (10.129)$$

Na podstawie badań eksperymentalnych badacze stwierdzili, że  $k_1 = 0,73$ ;  $\beta = 13$ ;  $Pe'_\infty = 2$ .

Stąd

$$\frac{D_L}{2wR_z} = \frac{0,73\varepsilon}{ReSc} + \frac{1}{2 \left( 1 + \frac{9,49\varepsilon}{ReSc} \right)} \quad (10.130)$$

W swojej monografii Ruthven [40] wskazał, że na wielkość współczynnika dyfuzji osiowej ma wpływ średnica ziaren adsorbenta.

Dla  $R_z > 0,15$  cm  $Pe'_\infty = 2$ , a dla  $R_z < 0,15$  cm  $Pe'_\infty = 3,35 R_z$

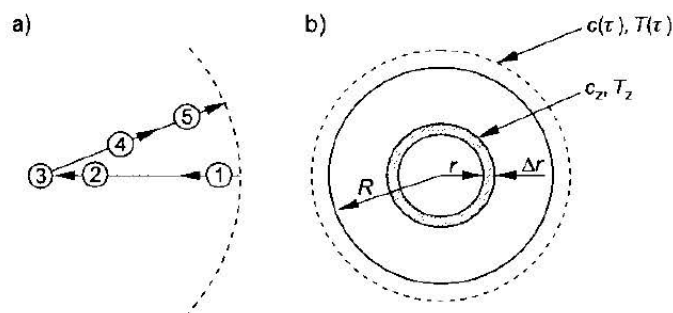
W przypadku adsorpcji roztworów ciekłych przepływających przez warstwę nieruchomego złoża adsorbentu współczynnik dyfuzji osiowej oblicza się z równania zamieszczonego w pracy Joshiego i Faira [19]

$$\frac{wd}{D_{1,}} = 0,2 + 0,0111 \left( \frac{wd\rho}{\mu\varepsilon_z} \right)^{0,48} \quad (10.131)$$

## 10.4. Kinetyka nieizotermicznej adsorpcji

Proces adsorpcji na pojedynczym ziarnie adsorbentu można podzielić na kilka etapów [18], które zaznaczono schematycznie na rys. 10.2a. Poszczególne etapy oznaczają:

- 1 – wnikanie adsorptywu przez warstwę przyścienną płynu otaczającego ziarno do jego powierzchni (dyfuzja zewnętrzna),
- 2 – ruch adsorbentu wewnątrz ziarna (dyfuzja wewnętrzna), który może przebiegać wg różnych mechanizmów dyfuzji – molekularnej, Knudsen, powierzchniowej,
- 3 – właściwy akt adsorpcji połączony z wydzielaniem ciepła,
- 4 – przewodzenie ciepła w ziarnie adsorbentu,
- 5 – wnikanie ciepła od powierzchni z ziarna do otoczenia.



RYŚ. 10.2. a – schematyczne przedstawienie etapów kinetycznych, b – model pojedynczego ziarna adsorbentu

Opis ilościowy nieustalonego ruchu masy i ciepła w ziarnie wymaga zastosowania drugiego prawa Ficka. Aby sformułować szczegółową postać modelu adsorpcji przyjęto następujące założenia:

- a) ziarno ma kształt kulisty i monodispersyjną strukturę porowatą,
- b) ruch adsorbentu w porach charakteryzuje efektywny współczynnik dyfuzji,
- c) właściwy akt sorpcji przebiega znacznie szybciej niż pozostałe etapy.



Różniczkowe bilanse masy i ciepła w objętości kontrolnej tworzącej strefę kulistą (rys. 10.2b) wyrażają następujące równania:

$$\varepsilon_z \frac{\partial C_z}{\partial \tau} + \frac{\partial u}{\partial \tau} = \varepsilon_z \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_c r^2 \frac{\partial C_z}{\partial r} \right) \quad (10.132)$$

$$\rho_z c'_z \frac{\partial T_z}{\partial \tau} + \Delta H \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda_c r^2 \frac{\partial T_z}{\partial r} \right) \quad (10.133)$$

Równania nieustalonej dyfuzji (10.132) i przewodzenia ciepła (10.133) uzupełniają warunki graniczne

$$\varepsilon_z D_c \left. \frac{\partial C_z}{\partial r} \right|_{r=R} = k_c [C(\tau) - C_z]_{r=R} \quad (10.134)$$

$$\lambda_c \left. \frac{\partial T_z}{\partial r} \right|_{r=R} = a [T(\tau) - T_z]_{r=R} \quad (10.135)$$

$$\frac{\partial C_z}{\partial r} = \frac{\partial T_z}{\partial r} = 0 \quad \text{dla } \tau > 0, \quad r = 0 \quad (10.136)$$

W dowolnym punkcie ziarna faza zaadsorbowana pozostaje w równowadze z fazą gazową, co ogólnie można zapisać w postaci

$$a = a(C_z, T_z) \quad (10.137)$$

Układ równań (10.132)–(10.137) jest najczęściej rozwiązywany dla dwóch rodzajów warunków początkowych, odpowiadających adsorpcji na czystym ziarnie lub desorpcji czystym gazem z równomiernie nasyczonego ziarna

a – przypadek adsorpcji

$$C_z(r, 0) = a(r, 0) = 0; \quad T_z(r, 0) = T_0$$

dla  $0 \leq r \leq R$

$$C(\tau) = C_0; \quad T(\tau) = T_0 \quad \text{dla } \tau > 0 \quad (10.138)$$

b – przypadek desorpcji

$$C_z(r, 0) = C_0; \quad T_z(r, 0) = T_0; \quad a(r, 0) = a_0$$

dla  $0 \leq r \leq R$

$$C(\tau) = 0; \quad T(\tau) = T_d \quad \text{dla } \tau > 0 \quad (10.139)$$

Ogólny model nieizotermicznej adsorpcji stanowi nieliniowy układ równań różniczkowych cząstkowych typu parabolicznego, powiązanych z bilansami masy i ciepła w warstwie przysiennej przez warunki (10.134) i (10.135). Dla tego typu modelu nie tylko nie ma rozwiązań analitycznych, lecz także trud-

no otrzymać przybliżone rozwiązanie metodami numerycznymi. Celowe stają się rozmaite dodatkowe uproszczenia. Najczęściej w obliczeniach pomija się gradient temperatury w samym ziarnie. Całkując równanie (10.133) względem całej objętości ziarna oraz wykorzystując warunek (10.135), otrzymamy

$$\rho_s C_s \frac{dT_s}{d\tau} = \frac{3}{R} \bar{a} [T(\tau) - T_s] - \frac{\Delta H}{d\tau} \quad (10.140)$$

gdzie

$$\bar{a} = \frac{3}{R^3} \int_0^R ar^2 dr \quad (10.141)$$

Dalsze uproszczenia polegają na założeniu braku oporu wnikania masy czy ciepła przez warstwę płynu otaczającego ziarno. Duże ułatwienie w rozwiązywaniu modelu stanowi przyjęcie liniowego równania równowagi adsorpcyjnej.

Obszerniejsze omówienie kinetyki adsorpcji przedstawiono w monografiach Kielcewa [20] i Ruthvena [40].

## Literatura

1. Aerow M.E., Umnik H.H.: *Ž. Fiz. Chim.* 1961, **21**, 1351.
2. Aris R., Amundson N.R.: *AIChE*. 1957, **2**, 280.
3. Barrer R.M., Barie J.A.: *Proc. Roy. Soc. London*. 1952, A **213**, 250.
4. Barrer R.M., Brook D.W.: *Trans. Faraday Soc.* 1953, **49**, 1049.
5. Barrer R.M.: *Brit. J. Appl. Phys. Supplement*. 1954, **3**, 49.
6. Brunowska A., Ilavaček V., Ilavský J., Valtýni J.: *Chem. Eng. Sci.* 1976, **33**, 1385.
7. Carman P.C., Le Malherbe P.: *Proc. Royal Soc.* 1950, A **203**, 165.
8. Carman P.C., Raul F.A.: *Proc. Royal Soc.* 1951, A **209**, 38.
9. Carman P.C., Raul F.A.: *Trans. Faraday Soc.* 1954, **50**, 842.
10. Carter J.W.: *Chem. Eng. Proc.* 1966, **42**, 37.
11. Danköehler G.: *Phys. Chem.* 1935, A **174**, 222.
12. Dubinin M.M., Žuk G.S., Zabierina E.D.: *Ž. Fiz. Chim.* 1957, **31**, 1126.
13. Edwards M.F., Richardson J.F.: *Chem. Eng. Sci.* 1968, **23**, 109.
14. Emmett P.H.: *Catalysis*. Vol. 2. New York 1955.
15. Gilliland E.R.: *Ind. Eng. Chem.* 1934, **26**, 681.
16. Glückauf F.: *Trans. Faraday Soc.* 1955, **51**, 1540.
17. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York, J. Wiley 1954.
18. Jędrzejak A.: *Wiadomości Chemiczne*. 1985, **39**, 489.
19. Joshi S., Fair J.R.: *Ind. Eng. Sci.* 1977, **32**, 845.
20. Kielcew N.W.: *Podstawy Techniki Adsorpcyjnej*. Warszawa, WNT 1980.
21. Knudsen M.: *Ann. Physik*. 1909, **28**, 75.
22. Knudsen M.: *Ann. Physik*. 1911, **35**, 389.
23. Korta A.: *Chemia stosowana*. 1968, **5**, 445.
24. Korta A.: *Wiadomości Chem.* 1968, **22**, 689.
25. Langer G., Roethe A., Roethe K-P., Gelbin D.: *Int. J. Heat and Mass Trans.* 1978, **21**, 751.

26. Langmuir I.: *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 40, 1361.
27. Masamune S., Smith J.M.: *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1964, 3, 179.
28. Mecklenburg W., Kubelka P.: *Z. Elektroch.* 1925, 31, 488.
29. Mecklenburg W.: *Kolloid. Z.* 1930, 55, 88.
30. Ościk J.: *Adsorpcja*. Warszawa. PWN 1973.
31. Paderewski M., Downarowicz D.: *Kinetyka adsorpcji na porowatych adsorbentach*. Zjazd Naukowy PTChem. i SITPChem. Poznań 1996, Materiały S-13, J-14.
32. Paderewski M., Przepiera A.: *Graficzna metoda wyznaczania współczynników dyfuzji w porowatych adsorbentach cylindrycznych*. Prace Nauk. Polít. Szczecińskiej. Wydawn. Polít. Szczecińskiej 1984, 247, 79.
33. Pawłow K.P., Romankow G.P., Noskow A.A.: *Przykłady i zadania z procesów i aparatów technologii chemicznej*. Warszawa, PWN 1958.
34. Petrovič L.J., Thodes G.: *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1968, 7, 274.
35. Planowski A.N., Ramm V.M., Kagan S.Z.: *Procesy i aparaty w technologii chemicznej*. Warszawa. WNT 1974.
36. Popielawski J.: *Wiad. Chem.* 1967, 21, 437.
37. Ranz W.F., Marshall W.R.: *Chem. Eng. Prog.* 1952, 48, 173.
38. Rosen J.B.: *J. Chem. Phys.* 1952, 20, 387.
39. Ruthven D.M., Gary D.E., Crawford K.M.: *Chem. Eng. Sci.* 1975, 30, 803.
40. Ruthven D.M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York. J. Wiley 1984.
41. Timofiejew D.P., Voskresenskij A.A.: *Prace Nauk. Ak. Nauk. SSRR*. Moskwa. Izd. Akad. Nauk ZSRR 1958, 91, 585.
42. Timofiejew D.P.: *Kinetyka adsorpcji*. Moskwa. Izd. Akad. Nauk ZSSR 1962.
43. Tyczkowski A.: *Inżynieria Chem.* 1972, 2, 505.
44. Volmer M., Esterman J.: *Z. Physik.* 1921, 7, 13.
45. Wicke E.: *Ber. Bunsengers.* 1973, 77, 160.
46. Wicke E.: *Kolloid. Z.* 1939, 86, 167.
47. Wicke E.: *Kolloid. Z.* 1940, 93, 129.
48. Zabieziński J.L., Tichonow A.N., Żuchowicki A.A.: *Ž. Fiz. Chim.* 1949, 23, 192.
49. Zabieziński J.L.: *Ž. Fiz. Chim.* 1940, 14, 39.
50. Zolotarev P.P., Raduškevič L.V.: *J. Phys. Chem. (in Russian)*. 1970, 44, 3096.
51. Żuchowicki A.A.: *Ž. Fiz. Chim.* 1943, 17, 32.

W celu usunięcia z cieczy rozpuszczonych w niej niepożądanych innych związków chemicznych stosuje się różnego rodzaju adsorbenty. Do oczyszczania wody ze związków organicznych przeważnie się stosuje węgle aktywne [6], [7], [8], [13], [18], [23]. Prowadzone są również badania nad usuwaniem zanieczyszczeń organicznych z wody pitnej przy użyciu żywic syntetycznych [14]. Do oczyszczania wody z chlorofenoli poza węglem aktywnym można także stosować skrobię [28].

Sita molekularne znalazły zastosowanie do usuwania wody z cieczy organicznych. Joshi i Fair [17] osuszali toluen w adsorpcyjnej instalacji kolumnowej. Inni badacze [4], [5], [19], [27] stwierdzili, że do odwadniania etanolu najlepiej nadają się sita molekularne 3A. Natomiast do osuszania propanolu, *n*-butanolu oraz metyloetyloketonu zastosowali sita molekularne 4A [9], [15], [16], [22], [29].

W 1991 r. Japończycy opatentowali sposób osuszania propanolu i innych alkoholi na sitach molekularnych [20].

Proces adsorpcji z cieczy na adsorbentach stałych jest prowadzony w aparatach kolumnowych lub mieszalnikach [13]. Kinetyka adsorpcji z cieczy jest podobna, jak w przypadku układu gaz-ciało stałe, ale szybkość procesu transportu masy jest znacznie mniejsza. Proces ustalania się równowagi adsorpcyjnej jest poprzedzony transportem masy z głębi fazy ciekłej do powierzchni granicznej, występującej wokół poszczególnych ziarenek adsorbentu. Następnym etapem jest dyfu-

zja adsorptywu przez warstwę cieczy, otaczającej ziarno do powierzchni adsorbentu (dyfuzja przez film) [7], [13]. W przypadku adsorbentów porowatych występują jeszcze dwa inne rodzaje transportu masy. W środku kapilar (porów) wypełnionych cieczą transport masy odbywa się w wyniku dyfuzji normalnej. Poza tym zaadsorbowane cząsteczki adsorbentu przemieszczają się w głąb ziaren po powierzchni kapilar w wyniku dyfuzji powierzchniowej. Jeżeli zapewnione jest dobre mieszanie cieczy, to w czasie transportu masy z cieczy do powierzchni nieporowatego ciała stałego występuje opór w warstwie granicznej okalającej ziarno adsorbentu. Natomiast dla adsorbentów porowatych transport masy odbywa się nie tylko przez film, ale również na skutek dyfuzji w porach adsorbentu.

Do obliczania transportu masy w procesie adsorpcyjnego usuwania adsorptywu z roztworów ciekłych przy zastosowaniu stałych adsorbentów, opracowano różnego typu modele matematyczne.

## 11.1. Model dyfuzji adsorptywu przez film

Model transportu masy przez warstwę graniczną (film) opracowano, przyjmując założenia ujęte w ośmiu punktach.

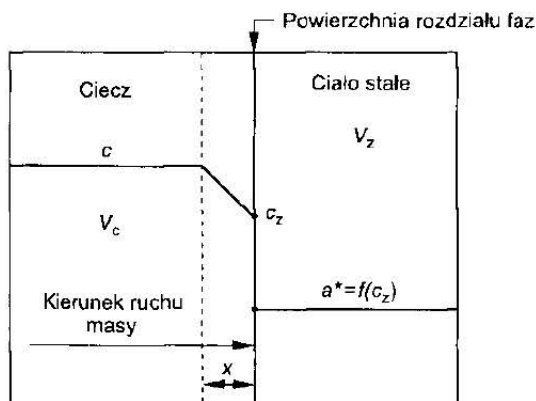
1. Stężenie adsorptywu w cieczy w wyniku dobrego mieszania jest jednorodne i nie zależy od odległości od powierzchni ziarna.
2. Każde ziarno adsorbentu jest otoczone graniczną warstwą filmu cieczy. Grubość filmu we wszystkich punktach ziarna jest taka sama i nie zależy od czasu procesu ani od stężenia adsorptywu w roztworze. Spadek stężenia adsorptywu wzdłuż drogi dyfuzji jest liniowy.
3. Proces jest izotermiczny.
4. Wartość współczynnika dyfuzji w filmie jest taka sama jak w fazie objętościowej (w cieczy).
5. Sama adsorpcja cząsteczek adsorbentu przebiega natychmiast po ich zetknięciu się z powierzchnią ziaren.
6. Stężenie adsorbowanej substancji na powierzchni filmu stykającego się z ziarnem jest zrównoważone średnią wielkością adsorpcji w ziarnie.
7. W przypadku materiałów porowatych transport masy w głąb ziaren odbywa się nieporównywalnie szybciej niż proces dyfuzji przez film.
8. Wielkość adsorpcji w ziarnie jest równomierna w całej objętości ziarna.

Graficzny obraz dyfuzji masy przez film przedstawiono na rys. 11.1.

Strumień masy adsorptywu transportowanego przez warstwę graniczną opisuje pierwsze równanie Ficka

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{D_c}{x} F(c - c_z) \quad (11.1)$$

gdzie:  $m$  – masa zaadsorbowanej substancji, kg,  $D_e$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji adsorptywu w fazie ciekłej (w filmie),  $m^2/s$ ,  $x$  – grubość filmu, m,  $F$  – zewnętrzna powierzchnia ziaren,  $m^2$ ,  $c$ ,  $c_z$  – stężenia adsorptywu w głębi cieczy i na powierzchni ziaren,  $kg/m^3$ ,  $\tau$  – czas adsorpcji, s.



RYŚ. 11.1. Model dyfuzji przez film

$x$  – grubość filmu,  $c$  – stężenie adsorptywu w cieczy,  $c_z$  – stężenie adsorptywu na powierzchni ziarna,  $V_c$  – objętość cieczy,  $V_z$  – objętość ziaren,  $a^*$  – równowagowa wielkość adsorpcji

W przypadku adsorpcji w zamkniętym zbiorniku zaopatrzonym w mieszadło, w którym znajduje się ciecz o objętości  $V_c$  i adsorbent o objętości  $V_z$ , ubytek masy adsorptywu z cieczy jest równy przyrostowi zaadsorbowanej substancji na adsorbencie

$$-V_c dc = V_z da' \quad (11.2)$$

lub

$$-V_c dc = dm \quad (11.3)$$

Po podstawieniu (11.3) do (11.1) otrzymamy

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{D_e}{x} \frac{F}{V_c} (c - c_z) \quad (11.4)$$

Równanie (11.4) zostało zastosowane przez Heila [13] do doświadczalnego wyznaczania grubości filmu otaczającego ziarna węgla aktywnego. Do pomiarów wykorzystano wodny roztwór azotanu srebra. W obecności węgla następuje redukcja  $Ag^+$  do srebra metalicznego. W wyniku reakcji w ciągu kilkunastu minut ziarna węgla aktywnego pokrywają się ciekłą warstwą srebra metalicznego. Wydzielanie się srebra odbywa się na powierzchni ziaren węgla aktywnego, a reakcja redoks przebiega bardzo szybko w porównaniu z dyfuzją  $Ag^+$  przez film graniczny, co oznacza, że w czasie reakcji redukcji stężenie jonów srebra przy powierzchni ziaren jest znikome. Na podstawie tych założeń Heil [13] wyprowadził równanie uwzględniające zależność zmiany stężenia adsorptywu w cieczy od czasu adsorpcji

$$\ln \frac{c - c_k}{c_0 - c_k} = -\frac{D_c}{x} \frac{F}{V_c} \frac{c_0}{c_0 - c_k} \tau \quad (11.5)$$

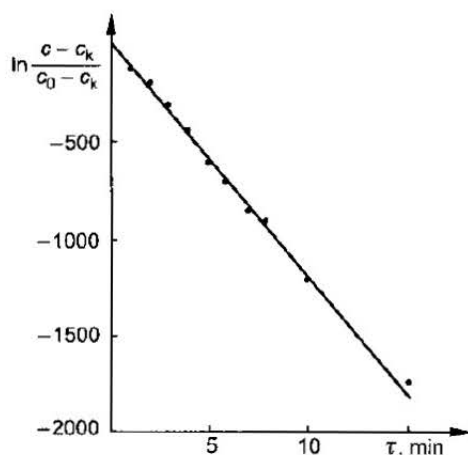
stąd

$$\ln \frac{c - c_k}{c_0 - c_k} = -k\tau \quad (11.6)$$

Z bezpośrednich pomiarów stężenia jonów srebra w roztworze podczas redukcji można wyznaczyć współczynnik  $k$  występujący we wzorze (11.6). Następnie, znając współczynnik dyfuzji jonów srebra w wodzie  $D_c$ , powierzchnię ziaren  $F$ , objętość cieczy  $V_c$  oraz stężenia początkowe i końcowe jonów srebra w roztworze, można obliczyć grubość filmu z równania

$$x = \frac{D_c}{k} \frac{F}{V_c} \frac{c_0}{c_0 - c_k} \quad (11.7)$$

Metoda ta została wykorzystana w pracy Paderewskiego i Zaborowskiej [24] do wyznaczania grubości filmu na kilku węglach aktywnych. Na rysunku 11.2 przedstawiono zależność  $\ln[(c - c_k)/(c_0 - c_k)]$  od czasu redukcji  $\tau$  jonów srebra na węglu aktywnym N.



RYŚ. 11.2. Wykres ujmujący zależność  $\ln[(c - c_k)/(c_0 - c_k)]$  od czasu redukcji srebra na węglu aktywnym N

Uzyskana grubość filmu wynosiła  $5,95 \cdot 10^{-5}$  m.

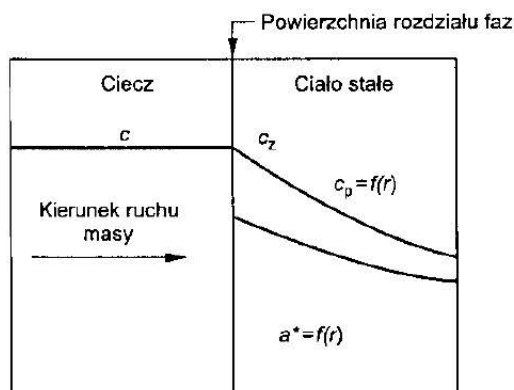
Badaniami nad adsorpcją różnych substancji z różnych rozpuszczalników zajmowali się Heil [13] oraz Charkin i wsp. [7]. Potwierdzili oni zgodność teorii z doświadczeniami dla adsorbentów nieporowatych. Natomiast w przypadku adsorpcji na adsorbentach porowatych zgodność teorii z doświadczeniami występowała tylko na początku procesu adsorpcji. Z przeprowadzonych badań wynika, że w procesie adsorpcji na adsorbentach porowatych należy uwzględnić

opór transportu masy w samym ziarnie adsorbentu. Wyróżnia się dwa mechanizmy transportu masy:

- 1) dyfuzja wewnątrz porów,
- 2) dyfuzja powierzchniowa (transport masy po powierzchni porów).

## 11.2. Model dyfuzji w porach adsorbentu

Przy opracowywaniu tego modelu założono, że adsorbent jest uformowany w postaci kul o promieniu  $R$ . Całkowita objętość ziaren jest sumą objętości ciała stałego i objętości porów. Podczas adsorpcji pory są całkowicie wypełnione rozpuszczalnikiem. Transport masy odbywa się wyłącznie wskutek dyfuzji w przestrzeni porów. Ponadto w założeniach modelu przyjmuje się, że stężenie adsorptywu w cieczy jest równomierne (homogeniczność roztworu), a objętość oczyszczonej cieczy w procesie adsorpcji nie ulega zmianie. Poza tym na powierzchni porów ustala się natychmiast adsorpcja równowagowa. Przebieg rozkładu stężenia dla dowolnego czasu adsorpcji przedstawiono na rys. 11.3.



RYC. 11.3. Rozkład stężenia substancji adsorbowanej wzdłuż promienia ziarna w procesie transportu masy w porach

$c$  – stężenie w cieczy,  $c_z$  – stężenie przy powierzchni ziaren,  $c_p$  – stężenie w porach,  $a^*$  – adsorpcja równowagowa na ściankach porów

Transport masy w porach adsorbentu jest procesem nieustalonym i może być opisany drugim równaniem Ficka przy założeniu, że efektywny współczynnik dyfuzji jest wielkością stałą.

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_e \nabla^2 c \quad (11.8)$$

Gdy ziarna adsorbentu homogenicznego są kulami, to równanie (11.8) przyjmuje postać



$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = D_e \left( \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} \right) \quad (11.9)$$

Dla izotermy liniowej i stałej objętości roztworu, w którym znajdują się ziarna adsorbentu, Timofiejew opracował rozwiązanie analityczne równania mającego postać

$$\gamma = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\lambda(1+\lambda)}{9(1+\lambda) + \lambda^2 a_n^2} \exp \left[ -\frac{a_n^2 D_e \tau}{R^2} \right] \quad (11.10)$$

$$\lambda = \frac{V_v}{(1 + A_{i1})4\pi R^3} \quad (11.11)$$

gdzie:  $A_H$  – współczynnik izotermy liniowej,  $V_v$  – objętość roztworu,  $a_n$  – pierwiastki równania charakterystycznego  $\text{tg } a_n = 3 a_n / (3 + a_n^2)$ .

Dla stałego stężenia adsorptywu w cieczy otaczającej kuliste ziarno adsorbentu parametr  $\lambda$  osiąga duże wartości i równanie (11.9) dla  $\tau_{0,5}$  przyjmuje postać

$$D_e = \frac{0,308 R^2}{\pi^2 \tau_{0,5}} \quad (11.12)$$

gdzie  $\tau_{0,5}$  – czas, po którym stopień nasycenia  $\gamma$  wynosi 0,5.

W literaturze są podane również inne sposoby wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji [1], [2], [3], [12], [25]. Teo i Ruthven [27] wykorzystali w tym celu model nieprzereagowanego rdzenia, przyjmując jednocześnie prostokątną izotermę adsorpcji. Doświadczalne badania zmiany stężenia cieczy krążącej w obiegu zamkniętym umożliwiły określenie zależności między wielkością adsorpcji a czasem prowadzenia procesu.

Model postępowania jest następujący. Dla początku procesu adsorpcji sporządzamy zestawienie czasów adsorpcji i odpowiadających im chwilowych średnich wielkości adsorpcji. Następnie obliczamy wielkości  $\eta$  z równania

$$\eta = \sqrt[3]{1 - \frac{a}{a^*}} \quad (11.13)$$

a uzyskane wartości zamieszczamy w tabeli pomiarowej.

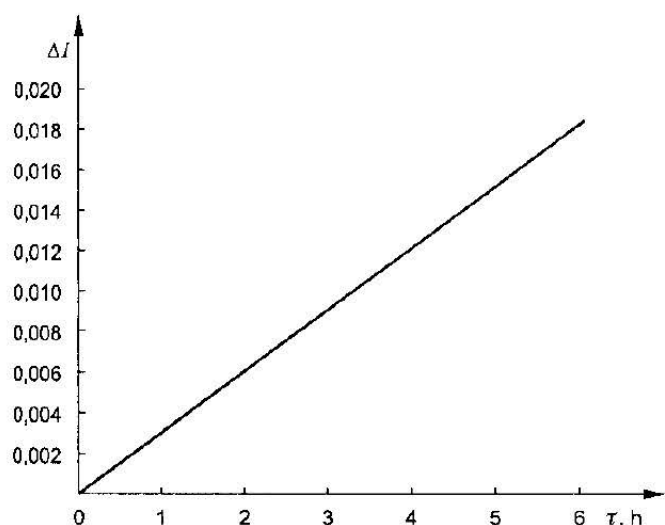
W dalszej kolejności obliczamy parametry  $I_1$  i  $I_2$  oraz  $\Delta I$

$$I_1 + \frac{1}{2}(\eta^2 - 1) \quad (11.14)$$

$$I_2 = \frac{1}{3}(\eta^3 - 1) \quad (11.15)$$

$$\Delta I = I_2 - I_1 \quad (11.16)$$

Obliczone wartości  $\Delta I$  służą do sporządzenia wykresu o współrzędnych  $\Delta I$  i  $\tau$ , umożliwiającego wyznaczenie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji. Metodę Teo i Ruthvena wykorzystano w pracy Gabruś [9] do obliczania efektywnego współczynnika dyfuzji wody w ziarnie sita molekularnego 4A (rys. 11.4).



RYS. 11.4. Wykres stosowany do obliczania współczynnika dyfuzji wody w ziarnie sita molekularnego 4A

Naniesione na wykres punkty układają się w przybliżeniu wzdłuż linii prostej wychodzącej z początku układu współrzędnych. Współczynnik kierunkowy  $\operatorname{tg} \alpha$  tej prostej określa wyrażenie

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\varepsilon_z D_p C_0}{R_p^2 \alpha_0^*} \quad (11.17)$$

lub

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{D_c}{R_{ji}^2} \quad (11.18)$$

### 11.3. Wnikanie masy z fazy ciekłej do powierzchni ziaren adsorbentu

Transport masy adsorbowanego składnika z rdzenia fazy ciekłej do powierzchni ziaren opisuje się równaniem

$$N = k_c (c - c_z) \quad (11.19)$$

gdzie:  $N$  – gęstość strumienia masy,  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ ,  $k_c$  – współczynnik wnikania masy,  $\text{m/s}$ ,  $c$ ,  $c_s$  – stężenie adsorptywu w rdzeniu fazy ciekłej i na powierzchni ziaren,  $\text{kg/m}^3$ .

W wyniku rozważań teoretycznych Georgiou i Kupiec [10] wyprowadzili równanie wnikania masy od rdzenia płynu do powierzchni ziarna kulistego w postaci

$$\frac{da'_{sr}}{d\tau} = \frac{3}{R} k_c (c - c^*) \quad (11.20)$$

$$c^* = f(a'_{sr}) \quad (11.21)$$

$$a'_{sr} = \frac{3}{R^3} \int_0^R a r^2 dr \quad (11.22)$$

gdzie:  $a'_{sr}$  – średnia wartość adsorpcji,  $\text{kg/m}^3$ ,  $\tau$  – czas,  $\text{s}$ ,  $R$  – promień kuli,  $\text{m}$ ,  $k_c$  – współczynnik wnikania masy,  $\text{m/s}$ ,  $c$ ,  $c^*$  – stężenie adsorptywu w rdzeniu cieczy i równowagowe dla określonej sfery odmierzonej od środka kuli,  $\text{kg/m}^3$ .

Współczynnik wnikania masy oblicza się z równań kryterialnych określających zależność liczby Sherwooda od liczby Reynoldsa i Schmidta

$$\text{Sh} = \frac{k_c d}{D} \quad (11.23)$$

$$\text{Re} = \frac{w d \rho}{\mu} \quad (11.24)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad (11.25)$$

Ponżej przedstawiono kilka równań do obliczania współczynnika wnikania masy, wyprowadzonych przez różnych autorów. Dla przypadku adsorpcji na nieruchomym złożu adsorbentu  $k_c$  współczynnik ten można obliczać z równań zalecanych przez

1) Teo i Ruthvena [26] dla zakresu  $3 < \text{Re} < 10$

$$\text{Sh} = 2 + 1,1 \text{Sc}^{1/3} \text{Re}^{0,6} \quad (11.26)$$

2) Wolborską [28] dla zakresu  $0,7 < \text{Re} < 21,7$

$$\text{Sh} = 21,1 \text{Re}^{0,42} \exp[-0,46 \text{C}'] \quad (11.27)$$

Natomiast do obliczenia współczynników wnikania masy w mieszalnikach można korzystać z równania podanego w pracy Handa i wsp. [11]

$$\text{Sh} = 2 + 0,64 \text{Sc}^{0,33} \text{Re}_m^{1,182} \quad (11.28)$$

## 11.4. Kinetyka adsorpcyjnego suszenia cieczy organicznej w zbiorniku z ruchomą warstwą adsorbentu

Adsorpcję z roztworów wodnych prowadzi się w mieszalnikach lub kolumnach z nieruchomym złożem adsorbentu. Paderewski i Gabruś [21] zajmowali się suszeniem cieczy organicznych metodą adsorpcyjną w mieszalniku wiracyjnym. Autorzy opracowali model matematyczny procesu oraz przeprowadzili jego weryfikację, osuszając *n*-butanol na sitach molekularnych 4A. Do opracowania modelu adsorpcyjnego osuszania cieczy organicznej w układzie zamkniętym przyjęto następujące założenia:

- proces adsorpcji przebiega izotermicznie,
- w trakcie suszenia cieczy organicznej jej objętość oraz masa adsorbentu nie ulegają zmianie,
- mieszanie wiracyjne cieczy jest wystarczające do zapewnienia jednorodności stężenia wody w osuszonym rozpuszczalniku organicznym,
- średnie stężenie wody na powierzchni adsorbentu jest w równowadze ze średnią wielkością adsorpcji,
- całkowity opór transportu masy jest sumą oporów wnikanía masy z fazy ciekłej do powierzchni ziaren i oporów transportu masy w głąb granulek adsorbentu,
- siłą napędową procesu adsorpcji jest różnica między stężeniem wody w osuszanej cieczy a średnim równowagowym stężeniem wody w porach adsorbentu.

Od momentu zetknięcia się fazy ciekłej z granulakami adsorbentu następuje transport wody z cieczy do ziaren ciała stałego. Proces ten opisuje równanie

$$dm = k_{og} F(c - c^*) d\tau \quad (11.29)$$

Do dalszych rozważań wykorzystano zależność między oporem całkowitym przenikania masy a oporami w filmie i w ziarnie; opór całkowity określa równanie podane przez Joshiego i Faira [17]

$$\frac{1}{k_v} = \frac{R}{3k_c} + \frac{R^2}{15\varepsilon_z D_p} \quad (11.30)$$

Pierwszy człon prawej strony równania (11.30) oznacza opór wnikanía masy z cieczy do powierzchni ziarna, a drugi określa wielkość oporów transportu masy w głąb granulek adsorbentu.

Dla przypadku adsorpcji na ziarnach kulistych zależność między objętościowym współczynnikiem przenikania masy  $k_v$  a współczynnikiem przenikania masy, odnoszącym się do powierzchni międzyfazowej  $k_{og}$ , można znaleźć z następujących równań:

$$dm = k_{og} n4\pi R^2 (c - c^*) d\tau \quad (11.31)$$

$$dm = k_v n \frac{4}{3} \pi R^3 (c - c^*) d\tau \quad (11.32)$$

stąd

$$k_v = \frac{3k_{og}}{R} \quad (11.33)$$

Podstawiając zależność (11.33) do równania (11.31) otrzymujemy

$$\frac{1}{k_{og}} = \frac{1}{k_c} + \frac{R}{5\varepsilon_p D_p} \quad (11.34)$$

W trakcie procesu adsorpcji różnica między chwilowym stężeniem wody w cieczy organicznej a stężeniem równowagowym ulega ciągłemu zmniejszaniu od wartości maksymalnej do zera. Z tego względu wygodniej będzie operować równaniem przekształconym do postaci

$$dm = k_{og} F c \left(1 - \frac{c^*}{c}\right) d\tau \quad (11.35)$$

Zakładając istnienie fazy ciekłej o objętości  $V_c$  i stężeniu wody  $c$  oraz fazy stałej o masie  $m_s$  i wielkości adsorpcji  $a$ , bilans masy w dowolnym czasie  $\tau$  sprowadza się do równania

$$-V_c dc = m_s da \quad (11.36)$$

natomiast

$$dm = -V_c dc \quad (11.37)$$

Stosunek całkowitej powierzchni zewnętrznej ziaren adsorbentu do jego masy określa zewnętrzną powierzchnię właściwą adsorbentu  $a_{sm}$  odniesioną do jednostki masy ciała stałego w  $m^2/kg$

$$\frac{F}{m_s} = a_{sm} \quad (11.38)$$

Wprowadzając zależności (11.37) i (11.38) do równania (11.36) otrzymamy

$$-\frac{V_c}{m_s} \frac{dc}{c} = k_{og} a_{sm} \left(1 - \frac{c^*}{c}\right) d\tau \quad (11.39)$$

Występujące w równaniu (11.39) wyrażenie  $V_c/m_s$  jest odwrotnością stężenia zawiesiny adsorbentu w osuszonej cieczy organicznej

$$c_s = \frac{m_s}{V_c} \quad (11.40)$$

Stąd otrzymujemy

$$-\frac{dc}{c} = k_{og} a_{sm} c_s \left(1 - \frac{c^*}{c}\right) d\tau \quad (11.41)$$

Stężenie równowagowe  $c^*$  jest zależne od średniej wielkości adsorpcji

$$c^* = f(a_{sr}) \quad (11.42)$$

W przypadku izotermy Langmuira zależność (11.42) przyjmuje postać równania prostego. Przy bardziej skomplikowanym zapisie równania izotermi rozwiązanie zależności (11.42) ma postać niejawną.

W pracy Paderewskiego i Gabruś [22] wykazano, że w przypadku adsorpcji wody z *n*-butanolu, do opisu równowagi adsorpcyjnej można stosować równanie Langmuira.

W trakcie procesu adsorpcji stężenie  $c$  ulega zmniejszeniu od wartości  $c = c_p$  dla  $\tau = 0$  do  $c_a \cong c_k^*$  dla  $\tau = \tau_k$ .

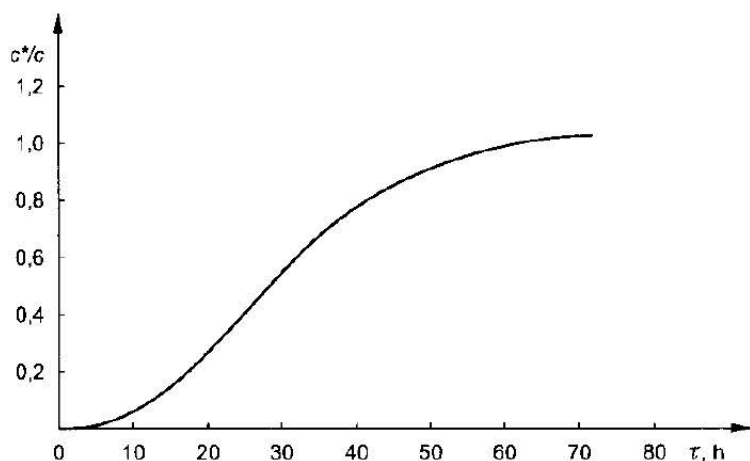
Po scałkowaniu równania (11.41) otrzymamy

$$\ln \frac{c_p}{c_k} = c_s k_{og} a_{sm} \tau_k - k_{og} a_{sm} c_s \int_0^{\tau_k} \left( \frac{c^*}{c} \right)_{\tau} d\tau \quad (11.43)$$

Współczynnik przenikania masy  $k_{og}$  można obliczyć z równania

$$k_{og} = \frac{\ln \frac{c_p}{c_k^*}}{c_s a_{sm} \left[ \tau_k - \int_0^{\tau_k} \left( \frac{c^*}{c} \right)_{\tau} d\tau \right]} \quad (11.44)$$

Obliczone wartości  $(c^*/c)_{\tau}$  dla procesu adsorpcji wody z *n*-butanolu w zależności od czasu adsorpcji  $\tau$  miały zbliżone wartości dla wszystkich próbek badanych w temperaturze 303 K. Punkty naniesione na wykres (rys. 11.5) tworzą wspólną krzywą o charakterystycznym kształcie litery S.



RYŚ. 11.5. Wykres ujmujący zależności  $(c^*/c)$  od czasu adsorpcji dla różnych stężeń początkowych wody w *n*-butanolu

Kształt krzywej przedstawionej na rys. 11.5 dobrze opisuje funkcja

$$\left(\frac{c^*}{c}\right)_\tau = Ae^{Be^{D\tau}} = A \exp[B \exp D\tau] \quad (11.45)$$

W przypadku adsorpcji wody z *n*-butanolu w temperaturze 303 K uzyskano równanie

$$\frac{c^*}{c} = 1,063 \exp[-6,0 \exp(-0,73\tau)] \quad (11.46)$$

Zaletą równania (11.45) jest to, że można z niego korzystać przy stężeniach 0,005–0,03 kg wody/kg *n*-butanolu. Różnice między wartościami mierzonymi a obliczonymi nie przekraczają 5%.

Po podstawieniu zależności (11.45) do równania (11.44) otrzymamy

$$k_{og} = \frac{\ln \frac{c_p}{c_k}}{c_s a_{sm} \left( \tau_k - A \int_0^{\tau_k} e^{-Be^{D\tau}} d\tau \right)} \quad (11.47)$$

Wartość całki występującej w równaniu (11.47) można wyznaczyć graficznie lub obliczyć analitycznie, otrzymując ogólną postać funkcji wykładniczo-całkowej typu Ei

$$\int Ae^{Be^{D\tau}} d\tau = -A \frac{Ei(1 - B\tau)}{D} + C \quad (11.48)$$

i na tej podstawie wyprowadzić równanie, z którego można obliczyć współczynnik przenikania masy

$$k_{og} = \frac{\ln \frac{c_p}{c_k}}{c_s a \left[ \tau - \frac{A}{D} \left( D\tau + \frac{Be^{D\tau}}{1 \cdot 1!} + \frac{(Be^{D\tau})^2}{2 \cdot 2!} + \frac{(Be^{D\tau})^3}{3 \cdot 3!} + \dots \right) \right]_0^\tau} \quad (11.49)$$

Wyznaczenie w sposób doświadczalny zależności  $c^*/c$  od czasu adsorpcji umożliwia obliczenie współczynnika przenikania masy  $k_{og}$  w procesie adsorpcji dla układu zamkniętego.

Natomiast współczynnik  $D_p$  występujący w równaniu (11.30) można wyznaczyć metodą podaną przez Teo i Ruthvena [26].

## Literatura

1. Błaśiński H., Kaźmierczak J.: *Inż. Chem. i Proc.* 1984, 1, 5.
2. Błaśiński H., Krauze S., Działnecki P.: *Inż. Chem. i Proc.* 1979, 4, 9.

3. Błasiński H., Krauze S., Kaźmierczak J.: *Inż. Chem. i Proc.* 1980. 4, 1, 683.
4. Burfield D.R., Hefter G.T., Koh D.S.P.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1984. 34A, 187.
5. Burfield D.R., Hefter G.T., Smithers E.H.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1978. 28, 23.
6. Chakravorty R.K., Weber T.W.: *AIChE Symp. Ser.* 1975. 71, 392.
7. Charkin A.N.: *Ž. Prikl. Chim.* 1952. 25, 362.
8. Deryło-Marczewska A., Marczewski A.W.: *Pol. J. Chem.* 1997. 71, 618.
9. Gabruś E.: *Modelowanie procesu suszenia cieczy organicznych metodą adsorpcyjną*. Praca doktorska. Szczecin 1997.
10. Georgiou A., Kupiec K.: *Inż. Chem. i Proc.* 1995. 1, 16, 75.
11. Hand D.W., Crittenden J.C., Thacker W.E.: *J. Environmental Engineering*. 1993. 1, 109.
12. Hashimoto K., Miura., Nagata S.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 1975. 8, 367.
13. Heil G.: *Untersuchungen zum Transport-mechanismus bei der Adsorption organischer Stoffe aus wässrigen Lösungen an Aktivkohle*. Dissertation Universität Karlsruhe 1971.
14. Honglay P.Ch.: *Environ. Int.* 1997. 23, 63.
15. Hudzik K., Jędrzejak A., Paderewski M., Szpilski W.: *Przem. Chem.* 1986. 7, 65.
16. Jain A.K., Gupta A.K.: *Sep. Sci. Technol.* 1997. 11, 29, 1461.
17. Joshi S., Fair J.R.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. 27, 2078.
18. Laszlo K., Bota A., Nagy L.G.: *Carbon*. 1997. 35, 593.
19. Mijović S., Mitrović M., Vucelić D.: *J. Serb. Chem. Soc.* 1997. 62, 4, 351.
20. Ninomya K., Yoneda K., Soto H.: *Patent Japoński - Tokkyo Koho*. JP 1991. 07, 109, 236.
21. Paderewski M., Gabruś E.: *Inż. Chem. i Proc.* 1996. 17, 449.
22. Paderewski M., Gabruś E.: *Inż. i Apar. Chem.* 1995. 5, 16.
23. Paderewski M., Lach K.: *Inż. Chem. i Proc.* 1982. 2, 3, 365.
24. Paderewski M., Zaborowska A.: *Prace Nauk. Poln. Szczecińskiej*. 1979. 117, 79.
25. Suzuki M., Kawazoe K.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 1974. 7, 346.
26. Teo W.K., Ruthven D.M.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1978. 25, 23.
27. Teo W.K., Ruthven D.M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986. 25, 17.
28. Wolborska A.: *Inż. Chem. i Proc.* 1989. 4, 549.
29. Wu-Chung Chan, Tzu-Ping Fu: *J. Polym. Res.* 1997. 4, 1, 47.



Metody adsorpcyjne znalazły powszechne zastosowanie do usuwania z powietrza par związków organicznych, pary wodnej oraz różnych substancji szkodliwych [5]. Stosuje się je także do rozdzielania mieszanin gazowych na czyste składniki, jak np. powietrza na tlen i azot. W przemyśle procesy adsorpcyjne najczęściej przeprowadza się w adsorberach z nieruchomym złożem adsorbentu [5], [6]. Znane są również instalacje ze złożem ruchomym i fluidalnym [9], [10], [11], [17]. Pełny cykl adsorpcji składa się z wielu etapów, z czego najważniejszymi są: pochłanianie ze strumienia gazu inertnego interesującej nas substancji, odzyskiwanie zaadsorbowanego związku na etapie desorpcji i regeneracji adsorbentu. Adsorpcyjnego rozdzielenia mieszanin gazowych można dokonywać dwiema metodami:

1) metodą adsorpcji zmiennie-temperaturowej (TSA), która polega na tym, że proces adsorpcji przebiega w niskiej temperaturze, a desorpcji i regeneracji adsorbentu w temperaturze podwyższonej,

2) metodą adsorpcji zmiennie-ciśnieniowej (PSA), polegającą na prowadzeniu adsorpcji pod ciśnieniem zwiększonym, a desorpcji – pod obniżonym; nosi ona również nazwę „metody bezgrzewczej”.

Pierwszą z tych metod stosuje się do usuwania z gazu inertnego dobrze adsorbujących się substancji, głównie do odzyskiwania rozpuszczalników organicznych z gazów wentylacyjnych, gdy ich stężenie wynosi  $1 - 30 \text{ g/m}^3$  [10] oraz do oczyszczania powietrza z substancji szkodliwych. Przy usuwaniu par rozpuszczal-

ników palnych z miejsc roboczych i projektowaniu systemów oczyszczania powietrza należy zwracać uwagę, aby stężenie adsorptywu w powietrzu było wysokie, ale niższe od dolnej granicy wybuchowości. Gdy stężenie rozpuszczalników w powietrzu jest bliskie granicy wybuchowości, stosuje się rozcieńczanie mieszaniny czystym powietrzem. W przypadku dużych efektów cieplnych, powodujących nagrzewanie złoża, proces adsorpcji można prowadzić w instalacjach fluidalnych, ze względu na łatwiejsze chłodzenie ziaren adsorbentu. Stopień regeneracji rozpuszczalników [3] metodą adsorpcyjną wynosi 90 – 98%.

Ważnym etapem pracy instalacji adsorpcyjnych jest desorpcja zaadsorbowanego na złożu związku chemicznego, która najczęściej decyduje o kosztach procesu oczyszczania powietrza. Do desorpcji rozpuszczalników organicznych zwykle stosuje się parę wodną. W czasie trwania desorpcji parę wodną przepuszcza się przez złożę węgla aktywnego z zaadsorbowanym rozpuszczalnikiem. Mieszanina pary wodnej i par zdesorbowanego związku chemicznego przepływa do skraplacza, gdzie produkt desorpcji ulega wykropleniu. Jeżeli zdesorbowany rozpuszczalnik rozpuszcza się w wodzie, to produkt desorpcji oddziela się od wody metodą rektyfikacji.

Koszty związane z procesem desorpcji parą wodną są 30-krotnie wyższe od kosztów adsorpcji [1]. Na podstawie informacji uzyskanych z przemysłu niemieckiego Kisarow [7] w swojej publikacji podał minimalne wartości stężenia niektórych rozpuszczalników w gazie odlotowym, powyżej których staje się opłacalne odzyskiwanie ich metodą adsorpcyjną. Wartości te dla wybranych rozpuszczalników są następujące:

- 1) octan etylu  $c \geq 1,5 \text{ g/m}^3$ ,
- 2) aceton  $c \geq 2,0 \text{ g/m}^3$ ,
- 3) benzen  $c \geq 2,0 \text{ g/m}^3$ ,
- 4) etanol  $c \geq 1,8 \text{ g/m}^3$ ,
- 5) octan etylu  $c \geq 2,1 \text{ g/m}^3$ .

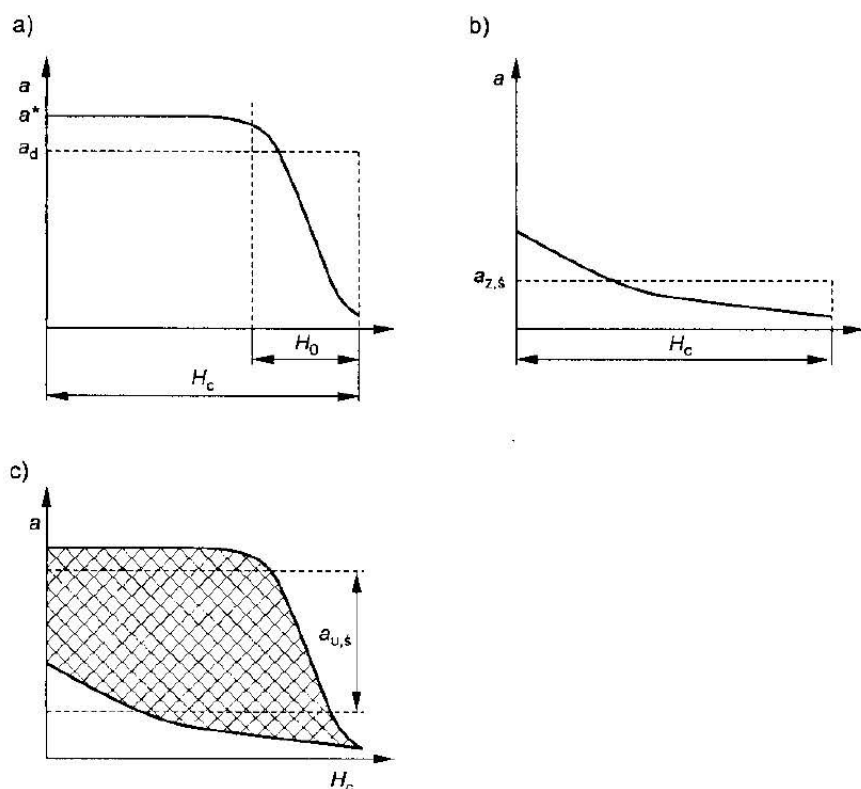
W przybliżeniu można przyjąć, że dla stężeń większych od  $2 \text{ g/m}^3$  metoda adsorpcyjnego odzyskiwania rozpuszczalników ze strumienia zanieczyszczonego nimi powietrza staje się opłacalna. Na jednym ładunku węgla aktywnego przeprowadza się zwykle 1000 cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych, co wystarcza na okres eksploatacji 1–2 lata.

Od początku lat osiemdziesiątych obecnego stulecia wystąpiła tendencja do zastąpienia pary wodnej gazem inertnym [13]. Zastosowanie go do desorpcji powoduje, że można uniknąć procesu oddzielania skroplonej wody od zdesorbowanego rozpuszczalnika. Obniża się również zużycie energii elektrycznej [3]. Przykładami zastosowania gazu inertnego do desorpcji rozpuszczalników organicznych z nieruchomego złoża adsorbentu są metody ADSOX i REKUSORD [4], [11], [16]. Metoda ADSOX ma dwie wersje. W jednej prowadzi się desorpcję rozpuszczalnika, który następnie ulega spaleniowi katalitycznemu. W drugiej wersji do desorpcji używa się gorącego gazu obojętnego w obiegu zamkniętym. Następnie gaz z parami zdesorbowanego rozpuszczalnika chłodzi się i wykrapla rozpuszczalnik. Gaz desorbujący ponownie się ogrzewa i ponownie wykorzystuje do desorpcji.

W metodzie REKUSORB gaz desorbujący jest w obiegu zamkniętym. Z tego gazu w pierwszej kolejności usuwa się parę wodną, a następnie rozpuszczalnik organiczny. Ponadto w celu poprawienia bilansu energetycznego stosuje się pompę ciepłą przekazującą ciepło skraplania do dodatkowego podgrzewacza gazu. Podczas cyklicznej pracy kolumny adsorpcyjnej proces adsorpcji prowadzi się do czasu przebicia złoża. W momencie zakończenia adsorpcji przy wylocie ze złoża znajduje się warstwa niecałkowicie nasycona adsorbentem, której wysokość jest równa w przybliżeniu wysokości strefy wymiany masy [12].

Rozkład wielkości adsorpcji wzdłuż wysokości złoża przedstawiono na rys. 12.1a. Pole pod krzywą podzielone przez wysokość złoża nosi nazwę adsorpcji dynamicznej  $a_d$ , która jest mniejsza o kilka procent od adsorpcji równowagowej  $a^*$ . Adsorpcją dynamiczną nazywamy stosunek masy zaadsorbowanej substancji w momencie przebicia złoża przez adsorptyw do masy adsorbentu. Proces desorpcji gorącym gazem z reguły prowadzi się w przeciwnym kierunku do przepływu oczyszczanego gazu w etapie adsorpcji.

Po procesie desorpcji i regeneracji złoża na adsorbencie pozostaje niewielka ilość adsorbentu [8]. Stosunek masy niezasorbowanego adsorbentu do masy adsorbentu nazywamy adsorpcją szczątkową  $a_z$ . Na rysunku 12.1b przed-



RYŚ. 12.1. Rozkład wielkości adsorpcji wzdłuż wysokości złoża: a) po procesie adsorpcji, b) po przeciwnądesorbacji, c) wielkość adsorpcji użytecznej

stawiono rozkład wielkości adsorpcji wzdłuż wysokości złoża dla desorpcji przeciwpądowej. Średnią wartość adsorpcji szczytkowej obliczamy, dzieląc pole pod krzywą przez wysokość złoża. Różnica między wartością adsorpcji dynamicznej i adsorpcji szczytkowej daje wartość adsorpcji użytecznej  $a_u$ , której na rys. 12.1c odpowiada zakreskowane pole.

Proces adsorpcji zmienno-ciśnieniowej PSA jest procesem cyklicznym służącym do rozdzielania słabo się adsorbujących mieszanin gazowych. Na skalę przemysłową stosuje się go do odzyskiwania i oczyszczania wodoru, wydzielania tlenu z powietrza, rozdzielenia parafin od izoparafin itp. Głównymi zaletami procesu PSA są: niewielkie zużycie energii i możliwość otrzymania produktu o bardzo dużej czystości.

Adsorpcja zmienno-ciśnieniowa została po raz pierwszy zbadana przez Skarströma [15], który zastosował ją do usuwania pary wodnej ze strumienia sprężonego powietrza, a sam proces nazwał „beziepłnym suszeniem”.

W 1972 r. uczeni Shendalman i Mitchell [14] określili warunki konieczne do dokładnego oddzielenia danej substancji od reszty mieszaniny gazowej.

Pojedyncza kolumna, w której przebiega proces PSA, jest cylindrycznym aparatem pionowym bądź poziomym, wewnątrz którego znajduje się wykonany z blachy perforowanej ruszt, a na nim jest osadzona warstwa adsorbentu. Warstw tych może być kilka lub jedna, w zależności od stawianych wymagań. Ponadto adsorber jest wyposażony we wläzy do załadunku i wyładunku adsorbentu oraz w króćce do doprowadzania i odprowadzania gazu, a także jest połączony z układem próżniowym.

Pojedynczy cykl pracy kolumny adsorpcyjnej przebiega w czterech etapach (krokach).

*Etap 1.* Sprężanie gazów w kolumnie polegające na jedno- lub wielostopniowym podwyższeniu ciśnienia w adsorberze do wymaganego poziomu za pomocą gazu oczyszczonego lub surowego.

*Etap 2.* Przepływ sprężonego gazu przez złożę adsorbentu, w czasie którego z mieszaniny gazowej na złożu zachodzi adsorpcja łatwiej adsorbującego się składnika pod zwiększonym ciśnieniem. (Etap zasilania).

*Etap 3.* Rozprężanie gazu w kolumnie polegające na jedno- lub wielostopniowym obniżaniu ciśnienia gazu przez odcięcie dopływu gazu zanieczyszczonego i odpływu gazu oczyszczonego. W etapie tym dochodzi do desorpcji zaadsorbowanego uprzednio składnika i odprowadzenia go poza aparat. (Wydmuch).

*Etap 4.* Płukanie złoża adsorbentu pod zmniejszonym ciśnieniem polegające na przeciwpądowym przepuszczaniu części oczyszczonego gazu przez kolumnę. W tym czasie dochodzi do głębokiej desorpcji wszelkich zaadsorbowanych substancji na etapie zasilania.

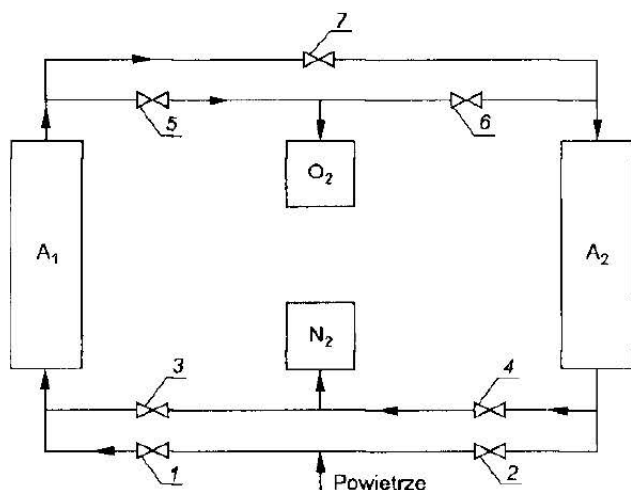
Podczas trwania każdego z wymienionych etapów następuje przemieszczanie frontu adsorpcji na złożu.

Wspólną cechą wszystkich adsorberów służących do rozdzielania mieszanin gazowych metodą PSA jest cykliczna zmiana ciśnienia oraz kierunków

przepływu gazu w kolumnie. W procesie tym pojedynczy aparat pracuje okresowo, tzn. przeprowadza się w nim na przemian adsorpcję i desorpcję. Toteż dla uzyskania ciągłości procesu stosuje się instalacje składające się z dwóch lub więcej kolumn o przesuniętym w fazie cyklu pracy. Celem procesu adsorpcji zmiennie-ciśnieniowej jest otrzymanie największej ilości możliwie najczystszeo gazu. Uzyskuje się to, dobierając odpowiednie parametry procesu, tzn.:

- zestaw sit cząsteczkowych o dużej selektywności,
- ustalenie optymalnej długości złoża,
- dobranie ciśnienia adsorpcji i desorpcji,
- ustalenie odpowiedniego natężenia strumienia gazu na wlocie do adsorbera w celu uzyskania ostrego frontu adsorpcji,
- ustalenie czasu trwania poszczególnych etapów procesu.

Metoda PSA znalazła zastosowanie do wzbogacania powietrza w tlen. Pracują również instalacje do otrzymywania tlenu i azotu z powietrza o dużej czystości [2], [12]. Schemat dwukolumnowej instalacji przedstawiono na rys. 12.2.



RYC. 12.2. Schemat instalacji adsorpcyjnej do rozdzielania powietrza metodą PSA

Na przedstawionym schemacie instalacja składa się z dwóch adsorberów  $A_1$  i  $A_2$ , zbiorników dla gazu wzbogaconego w tlen  $O_2$  i azot  $N_2$  oraz automatycznie sterowanych zaworów 1, 2, 3, 4, 5, 6 i 7. Kolumna  $A_1$  pracuje w fazie adsorpcji, podczas której azot pod zwiększonym ciśnieniem jest adsorbowany na sitach molekularnych, a gaz wzbogacony w tlen doprowadzany do zbiornika  $O_2$  oraz częściowo do drugiego adsorbera  $A_2$ . W tym czasie w kolumnie  $A_2$  przebiegają trzy etapy (kroki): rozprężanie gazu (wydmuch), płukanie złoża częścią gazu wzbogaconego w tlen i sprężanie gazu. W etapach wydmuchu i płukania złoża desorbuje się azot, który wprowadza się do zbiornika  $N_2$ . Po sprężeniu gazu w kolumnie  $A_2$  następuje zamiana roli kolumn adsorpcyjnych.

## Literatura

1. Busse M., Marmay U.: *Chem. Techn.* 1973, 25, 369.
2. Coulson J.M., Richardson J.F., Backhurst J.R., Harker J.H.: *Chemical Engineering*, Vol. 2, Oxford, New York, Seoul, Tokyo 1991.
3. Günter H.G.: *Chem. Techn.* 1982, 11, 471.
4. Husemann G.: *Nune Problemlösungen für Luftreinigungstechnik und Gasreinigung*, Dortmund, Verlag Scholz-Druck 1978.
5. Kielcev N.W.: *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, Warszawa, WNT 1980.
6. Kienle H., Bäder E.: *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*, Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag 1980.
7. Kisarow V.M.: *Z. Veexes. Chim. Obšč. Im. Mendelejewa*, 1969, 14, 388.
8. Lukchis G.M.: *Chem. Eng.* 1973, 80, 83.
9. Michalska B., Tal-Figiel B., Żądło J.: *Inż. Chem. i Proc.* 1992, 2, 345.
10. Nonhebel G.: *Gas Purification Processes for Air Pollution Control*, London 1972.
11. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorberzy*, Szczecin, Wyd. Polít. Szczecińskiej 1980.
12. Ruthven D.M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, New York, J. Wiley 1984.
13. Schmidt R.: *Chem. Ing. Techn.* 1985, 57, 1081.
14. Shendalman L.H., Mitchell J.E.: *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 1449.
15. Skarström C.W., Ann. N.Y.: *Acad. Sci.* 1959, 72, 751.
16. Stuschić G., Winter K.: *Farbe-Lack*, 1979, 85, 657.
17. Żądło J.: *Ogólna metoda projektowania adsorberów fluidalnych w pracy ciągłej*, Zesz. Nauk. nr 1, Kraków, Politechnika Krakowska 1979.

# 13

## Dynamika adsorpcji

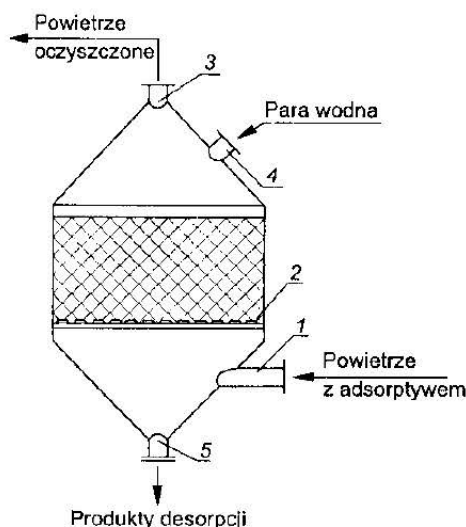
---

Dynamika adsorpcji jednego lub wielu składników ze strumienia nieadsorbującego się gazu w kolumnie dotyczy przestrzenno-czasowego rozkładu stężenia adsorbentu i adsorptywu wzdłuż wysokości złoża [16]. Prawidłowe projektowanie instalacji adsorpcyjnych i optymalizacja warunków ich pracy bazują na znajomości procesów fizykochemicznych zachodzących podczas usuwania adsorptywu z gazu lub cieczy na złożu ziarnistego adsorbentu. Rozwiązanie tego zagadnienia wymaga uwzględnienia: statyki i kinetyki adsorpcji, efektów cieplnych towarzyszących procesowi adsorpcji, procesów wymiany ciepła, dyfuzji osiowej, struktury złoża i porowatości ziaren adsorbentu.

Ze względu na bardzo złożony opis matematyczny procesu adsorpcji, do obliczania adsorberów często korzysta się z empirycznych lub półempirycznych zależności, umożliwiających wyznaczenie czasu adsorpcji oraz wymiarów adsorbera [6].

### 13.1. Adsorbery z nieruchomym złożem adsorbentu

Adsorbery z nieruchomym ziarnistym adsorbentem buduje się w postaci pionowych lub poziomych cylindrów. Na rysunku 13.1 przedstawiono schemat pionowego adsorbera wypełnionego nieruchomym złożem węgla aktywnego.



RYS. 13.1. Schemat adsorbera z nieruchomym złożem adsorbentu

Mieszanina powietrza z parami adsorptywu jest doprowadzana króćcem (1) do adsorbera. Następnie gaz przepływa przez warstwę adsorbentu (2) znajdującego się na dnie sitowym, po czym zostaje odprowadzony króćcem wylotowym (3). Po zakończeniu adsorpcji prowadzi się desorpcję adsorbentu i regenerację adsorbentu. W tym celu do adsorbera wprowadza się parę wodną (4) lub inny czynnik wypierający. Mieszanina pary wodnej i zdesorbowanej substancji opuszcza aparat przez króciec (5) i jest wprowadzana do skraplacza. Skropliny odprowadza się do odстойnika lub kolumny rektyfikacyjnej. Następnie prowadzi się suszenie adsorbentu strumieniem gorącego powietrza. Do adsorbera gorące powietrze doprowadza się króćcem (4), a odprowadza (5) podobnie, jak parę wodną. Wysuszony adsorbent chłodzi się zimnym powietrzem, po czym powtarza się cykl pracy adsorbera.

Proces adsorpcji w kolumnie z nieruchomą warstwą adsorbentu charakteryzuje się tym, że stężenie adsorptywu  $c$  w fazie gazowej i adsorbentu  $a$  w fazie stałej zmienia się nie tylko w czasie  $\tau$ , ale i wzdłuż wysokości złoża  $H$  [12]

$$c = f(H, \tau) \quad (13.1)$$

$$a = f(H, \tau) \quad (13.2)$$

Przy obliczaniu siły napędowej procesu przyjmuje się, że w każdym przekroju złoża tuż nad powierzchnią ziarna adsorbentu istnieje równowaga między adsorpcją  $a$  a stężeniem adsorptywu  $c^*$

$$c^* = f(a) \quad (13.3)$$

Stąd siłą napędową procesu adsorpcji jest różnica między stężeniem adsorptywu  $c$  w gazie przepływającym przez złożo, a stężeniem równowagowym adsorptywu  $c^*$  przy powierzchni ziaren złoża



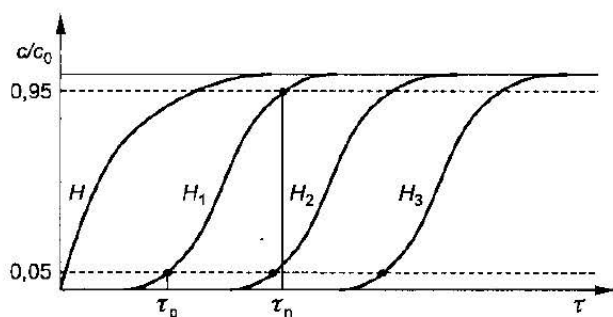
$$\Delta c = c - c^* \quad (13.4)$$

Zakładając, że do kolumny adsorpcyjnej będzie się doprowadzać strumień inertnego gazu o stałym stężeniu adsorptywu, to w pierwszym momencie adsorptyw będzie się stykał z czystym adsorbentem. Ponieważ na początku procesu wielkość adsorpcji równa się zero, to stężenie równowagowe nad takim złożem jest także równe zero. W tym momencie siła napędowa procesu adsorpcji będzie równa stężeniu adsorptywu w gazie wlotowym do adsorbera. W miarę upływu czasu zmniejsza się wartość siły napędowej procesu, ponieważ zwiększa się adsorpcja, a więc również i stężenie równowagowe  $c^*$ . Proces adsorpcji przebiega na pewnej wysokości złoża, zwanej strefą wymiany masy. Po nasyceniu pierwszych granulek adsorbentu do wielkości odpowiadającej w przybliżeniu adsorpcji równowagowej następuje przesuwanie się strefy adsorpcji wzdłuż wysokości kolumny.

Pierwsze badania nad dynamiką adsorpcji przeprowadził Sziłow [18], który stwierdził, że proces adsorpcji w warunkach dynamicznych można określić czasem, jaki upłynął od momentu wprowadzenia do kolumny adsorpcyjnej powietrza zanieczyszczonego adsorbowaną substancją do momentu pojawienia się jej za złożem adsorbentu. Wielkość tę Sziłow nazwał okresem działania ochronnego złoża i przedstawił w postaci równania

$$\tau_p = KH - \tau'_0 \quad (13.5)$$

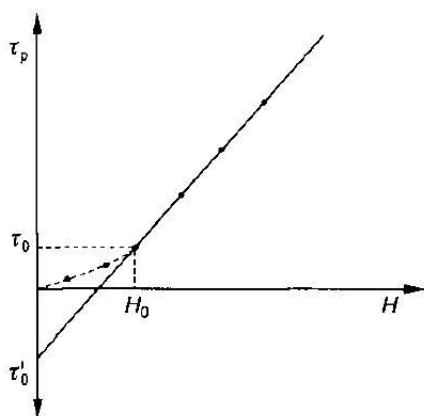
gdzie:  $\tau_p$  – czas działania ochronnego złoża (czas przebiecia), s,  $H$  – wysokość złoża, m,  $K$  – współczynnik kinetyczny, s/m,  $\tau'_0$  – wartość zależna od wysokości strefy wymiany masy i czasu formowania się frontu adsorpcji, s.



RYŚ. 13.2. Krzywe wyjścia dla różnych wysokości złoża adsorbentu

Współczynniki  $K$  i  $\tau'_0$  wyznacza się z krzywych wyjścia uzyskanych na różnych wysokościach złoża dla identycznych warunków pracy adsorbera. Tok postępowania jest następujący. W pierwszej kolejności sporządzamy wykresy krzywych wyjścia dla różnych wysokości złoża. Najczęściej takie wykresy sporządza się w układzie współrzędnych: stosunek stężenia adsorptywu w danym momencie  $c$  do stężenia  $c_0$  w gazie wlotowym do adsorbera od czasu adsorpcji  $\tau$  dla stałej wysokości złoża (rys. 13.2).

Na tak sporządzony wykres nanosimy poziomą linię dla wartości  $c/c_0 = 0,05$ . Punkty przecięcia się tej linii z krzywymi wyjścia umożliwiają określenie „czasu przebiecia”  $\tau_p$  dla różnych wysokości złoża. Następnie sporządzamy wykres przedstawiający zależność czasu przebiecia  $\tau_p$  od wysokości złoża  $H$  (rys. 13.3).



RYŚ. 13.3. Zależność czasu przebiecia od wysokości złoża

Naniesione na wykres punkty pomiarowe dla wysokości złoża, wyższych od strefy wymiany masy, układają się wzdłuż linii prostej, którą można opisać równaniem Sziłowa. Dla wysokości złoża niższych od strefy wymiany masy  $H_0$  punkty pomiarowe leżą na krzywej wychodzącej z początku układu. Punkt przecięcia się tej krzywej z linią prostą określa takie wartości, jak czas formowania się frontu adsorpcji  $\tau_0$  i wysokość strefy wymiany masy  $H_0$ . Punkty leżące na prostej określają zależność czasu przebiecia złoża  $\tau_p$  od wysokości warstwy adsorbentu  $H$ . Równanie Sziłowa można wyprowadzić z części liniowej zależności  $\tau_p$  od  $H$  w następujący sposób. Tangens kąta nachylenia prostej przedstawionej na rys. 13.3, który jest równy współczynnikowi  $K$ , można obliczać z równania

$$\frac{\tau_p - \tau_0}{H - H_0} = K \quad (13.6)$$

stąd

$$\tau_p = KH - (KH_0 - \tau_0) \quad (13.7)$$

Podstawiając za

$$KH_0 - \tau_0 = \tau'_0 \quad (13.8)$$

otrzymamy

$$\tau_p = KH - \tau'_0$$

Występujący w tym równaniu parametr  $\tau'_0$  zależy od wysokości strefy wymiany masy i czasu formowania się frontu adsorpcji. Przedstawiona metoda umożliwia znalezienie współczynników empirycznych  $K$  i  $\tau'_0$  dla równania Szi-

lowa. Nie można natomiast odczytać bezpośrednio z wykresu ani czasu formowania się frontu adsorpcji, ani wysokości strefy wymiany masy, ponieważ bardzo trudne jest określenie punktu przecięcia się krzywej wyrażającej zależność wysokości warstwy adsorbentu od czasu jej przebiecia dla okresu krótszego od czasu formowania się frontu adsorpcji z linią prostą. W praktyce, na podstawie wykonanych pomiarów, wykreśla się liniową część krzywej wyrażającej zależność czasu przebiecia od wysokości złoża. Na podstawie uzyskanych wyników, stałe  $K$  i  $\tau_0'$  oblicza się metodą najmniejszych kwadratów.

Jednym z pierwszych badaczy zajmujących się modelowaniem procesu adsorpcji z cieczy w kolumnach z nieruchomym złożem adsorbentu był Michaels [9]. Przyjął on założenie, że proces adsorpcji przebiega na ograniczonej wysokości złoża, którą nazwał strefą wymiany masy  $H_0$ . Na początku procesu adsorpcji złoże nie zawiera adsorbentu. Roztwór wodny o stężeniu początkowym adsorptywu  $c_0$  wprowadza się do adsorbera, w którym znajduje się adsorbent wysokości  $H$ . W trakcie przepływu cieczy przez złoże następuje formowanie się frontu adsorpcji. Ziarna adsorbentu znajdujące się przy wlocie cieczy do adsorbera w czasie  $\tau_0$  ulegają nasyceniu do wielkości adsorpcji  $a_0$ , nieco niższej od adsorpcji równowagowej  $a^*$ , odpowiadającej stężeniu  $c_0$ . Po tym czasie proces adsorpcji przebiega wzdłuż wysokości  $H_0$ , odpowiadającej strefie wymiany masy. Wartość  $\tau_0$  została nazwana czasem formowania się frontu adsorpcji. Natomiast wysokość strefy wymiany masy  $H_0$  odpowiada wysokości złoża, na której w czasie  $\tau_s$  stężenie adsorptywu w wycieku wzrasta z 5% do 95% wartości stężenia cieczy  $c_0$  przy wlocie do adsorbera. Wysokość strefy wymiany masy zależy od prędkości cieczy przepływającej przez złoże adsorbentu, pojemności adsorpcyjnej złoża i stężenia adsorptywu w oczyszczanej cieczy.

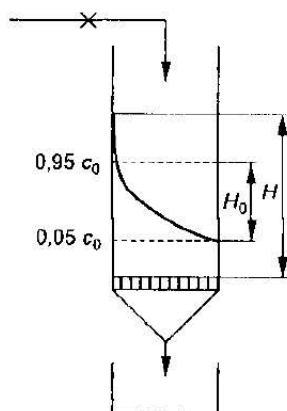
Zakłada się, że w strefie wymiany masy

- złoże jest jednorodnie upakowane,
- temperatura jest stała (efekty cieplne adsorpcji są minimalne),
- ciecz przepływa ze stałą prędkością,
- stężenie adsorptywu na wlocie do adsorbera nie ulega zmianie.

Dla tych założeń po uformowaniu się frontu adsorpcji strefa wymiany masy przesuwa się ze stałą prędkością wzdłuż kolumny adsorpcyjnej. W celu opracowania równania do obliczania czasu przebiecia złoża  $\tau_0$  przez adsorbowaną substancję, tj. czasu, po którym stężenie adsorptywu w wycieku osiągnie wartość  $0,05 c_0$ , Michaels zastosował „krzywą przebiecia”, zwaną również „krzywą wyjścia”.

Na rysunku 13.4 przedstawiono kolumnkę wypełnioną węglem aktywnym, do której doprowadza się ze stałą prędkością wodę zanieczyszczoną usuwanym adsorptywem. Na schemacie zaznaczono strefę wymiany masy. Mierzac stężenie adsorptywu w wycieku można stwierdzić, że na początku procesu uzyskuje się prawie czystą wodę, jednak po pewnym czasie w wycieku obserwuje się nieznaczną ilość adsorptywu. Po czasie  $\tau_p$  przez kolumnę przepłynęło  $V_p$  wody, a stężenie adsorptywu osiągnęło wartość równą  $0,05 c_0$ .

Kontynuując pomiary, obserwuje się dalsze zwiększenie stężenia adsorptywu w wycieku. Po pewnym czasie zwanym czasem nasycenia  $\tau_n$ , z kolum-

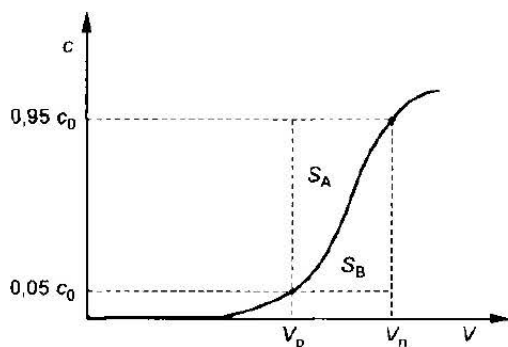


RYS. 13.4. Schemat adsorbera do oczyszczania wody

ny wypłynęło  $V_n$  cieczy. Na rysunku 13.5 przedstawiono zależność stężenia adsorptywu od ilości wycieku.

Różnica pomiędzy  $V_n$  a  $V_p$  jest ilością cieczy, która przepłynęła przez strefę wysokości  $H_0$ , na której zachodzi wymiana masy

$$V_w = V_n - V_p \quad (13.9)$$

RYS. 13.5. Krzywa wyjścia do obliczania współczynnika  $\varphi$ 

Dla ustalonej prędkości cieczy  $w_p$ , przepływającej przez kolumnę o średnicy  $D$ , można obliczyć czas  $\tau_s$ , potrzebny do przemieszczenia się frontu adsorpcji przez warstwę złoża wysokości strefy wymiany masy, z następującej zależności:

$$\tau_s = \frac{4V_w}{\pi w_p D^2} \quad (13.10)$$

$$\tau_s = \tau_n - \tau_p \quad (13.11)$$

Na początku procesu w kolumnie adsorpcyjnej znajduje się czysty adsorbent nie zawierający adsorbentu. W momencie, gdy  $\tau = 0$ , stężenie adsorptywu

w doprowadzanej cieczy ma wartość  $c_0$ , natomiast wielkość adsorpcji  $a = 0$ . Od tej chwili następuje zwiększanie wielkości adsorpcji w pierwszej warstewce od 0 do  $a_m$ . Po czasie  $\tau_0$  adsorpcja osiąga wartość  $a_p$ , która jest w równowadze ze stężeniem odpowiadającym 95% stężenia adsorptywu w cieczy wprowadzonej do adsorbenta. Po upływie czasu  $\tau_0$  ustala się wysokość strefy wymiany masy  $H_0$ . Czas  $\tau_0$  nazywamy czasem formowania się frontu adsorpcji. Od tego momentu, dla izotermi liniowej, front adsorpcji przemieszcza się wzdłuż wysokości złoża  $H$  ze stałą prędkością równą

$$u = \frac{H}{\tau_n - \tau_0} \quad (13.12)$$

Podobnie przez warstwę o grubości  $H_0$  front adsorpcji przemieszcza się z prędkością  $u$  w czasie  $\tau_s$

$$\tau_s = \frac{H_0}{u} \quad (13.13)$$

Stąd

$$H_0 = \frac{H}{\tau_n - \tau_0} \tau_s \quad (13.14)$$

lub

$$H_0 = H \frac{\tau_n - \tau_p}{\tau_n - \tau_0} \quad (13.15)$$

W celu znalezienia zależności między czasem formowania się frontu adsorpcji  $\tau_0$  a czasem  $\tau_s$ , w którym front adsorpcji przesuwa się na odległość  $H_s$ , Michaels [9] skorzystał z wykresu przedstawiającego krzywą wyjścia (rys. 13.5) i bilansu masy, uzyskując zależność

$$\tau_0 = (1 - \varphi)\tau_s \quad (13.16)$$

gdzie  $\varphi$  – stosunek pola nad krzywą wyjścia  $S_A$  do całkowitego pola nad i pod krzywą wyjścia  $S_A + S_B$

$$\varphi = \frac{S_A}{S_A + S_B} \quad (13.17)$$

Stąd wysokość strefy wymiany masy można obliczać z równania

$$H_0 = H \frac{\tau_n - \tau_p}{\tau_n - (1 - \varphi)(\tau_n - \tau_p)} \quad (13.18)$$

Znając wartość  $H_0$  można określić stopień wysycenia adsorbentu  $\varepsilon_n$  dla różnych wysokości złoża. Masa pochłoniętego adsorbentu w punkcie przebiecia złoża wynosi

$$m_1 = (H - H_0)f\rho_n a_p + H_0 f(1 - \varphi)\rho_n a_p \quad (13.19)$$

Natomiast w momencie nasycenia złoża ilość zaadsorbowanej substancji można obliczyć z równania

$$m_2 = H f \rho_n a_p \quad (13.20)$$

gdzie:  $\rho_n$  – gęstość nasypowa złoża,  $a_p$  – adsorpcja w momencie nasycenia. Stąd stopień nasycenia złoża wynosi

$$\varepsilon_n = \frac{(H - H_0) f \rho_n a_p + H_0 f (1 - \varphi) \rho_n a_p}{H f \rho_n a_p} \quad (13.21)$$

po uproszczeniu otrzymamy

$$\varepsilon_n = \frac{H - H_0 \varphi}{H} \quad (13.22)$$

Znając wysokość strefy wymiany masy można na podstawie bilansu masy określić czas przebiecia złoża. W czasie  $\tau_p$  do adsorbera wprowadzamy  $m_1$  adsorptywu

$$m_1 = w f c_0 \tau_p \quad (13.23)$$

natomiast adsorbuje się

$$m_2 = H f \rho_n a_p \varepsilon_n \quad (13.24)$$

Zakładając, że jeżeli do momentu przebiecia cały wprowadzany do adsorbera adsorptyw zostanie zaadsorbowany, wówczas

$$m_2 = m_1 \quad (13.25)$$

stąd

$$\tau_p = \frac{\rho_n a_p}{w c_0} (H - H_0 \varphi) \quad (13.26)$$

Metoda opracowana przez Michaelsa może być również stosowana do obliczania dynamiki adsorpcji z fazy gazowej.

**Przykład.** W adsorberze o średnicy wewnętrznej 0,134 m, wypełnionego do wysokości 0,3 m węglem aktywnym N o gęstości nasypowej 390 kg/m<sup>3</sup>, adsorbowano chlorobenzen z powietrza przepływającego przez kolumnę z prędkością 0,2 m/s, liczoną na przekrój pustego aparatu. Stężenie chlorobenzenu na wlocie do kolumny wynosiło 3,27 · 10<sup>-3</sup> kg/m<sup>3</sup>. Proces prowadzono w temp. 20°C pod ciśn. 0,1 MPa. Czas przebiecia złoża wynosił 15 godz. 20 min, a czas nasycenia 20 godz. 16 min. Współczynnik symetrii dla krzywej wyjścia  $\varphi$  równa się 0,46. Obliczyć:

1) wysokość strefy wymiany masy  $H_0$ ,

2) wielkość adsorpcji dynamicznej  $a_d$ .

Ad. 1. Wysokość strefy wymiany masy obliczamy ze wzoru Michaelsa

$$H_0 = H \frac{\tau_n - \tau_p}{\tau_n - (1 - \varphi)(\tau_n - \tau_p)}$$

$$H_0 = \frac{0,3(72960 - 55200)}{72960 - (1 - 0,46)(72960 - 55200)} = 0,084 \text{ m}$$

Ad. 2. Ilość chlorobenzenu zaadsorbowanego na złożu w momencie przebiecia obliczamy ze wzoru

$$m_{ch} = w \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot c_p \cdot r_p$$

$$m_{ch} = 0,2 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,134^2}{4} \cdot 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot 55200 = 0,509 \text{ kg}$$

Masa węgla aktywnego w kolumnie wynosi

$$m_w = \frac{\pi D^2}{4} H \rho_w$$

$$m_w = \frac{3,14 \cdot 0,134^2}{4} 0,3 \cdot 390 = 1,649 \text{ kg}$$

Wielkość adsorpcji dynamicznej wynosi

$$a_d = \frac{0,509}{1,649} = 0,308 \text{ kg/kg}$$

Badaniami nad prędkością przesuwania się frontu adsorpcji zajmowali się Wilson [20] i Wicke [19]. W przypadku braku dyfuzji osiowej adsorptywu przez złożę adsorbentu badacze uzyskali następujące równania. Dla przypadku liniowej izotermy adsorpcji Wilson wykazał, że front adsorpcji przemieszcza się wzdłuż wysokości kolumny ze stałą prędkością, którą można obliczyć z równania

$$u = \frac{w c_0}{c_0 + a_0} \quad (13.27)$$

Natomiast dla nieliniowej izotermy adsorpcji Wicke uzyskał zależność

$$u = \frac{w}{1 + f(c')} \quad (13.28)$$

gdzie  $f(c)$  – pochodna izotermy adsorpcji  $da/dc$  w punkcie o stężeniu  $c$ .

Zgodnie z równaniem Wicke'a każdy punkt frontu adsorpcji będzie się poruszał z charakterystyczną stałą prędkością zależną od wartości pochodnej izotermy w tym punkcie.

Rozpatrzmy zachowanie się frontu adsorpcji dla trzech rodzajów izoterm adsorpcji: liniowej, wypukłej i wklęsłej.

1. Izoterma liniowa,  $f(c) = \text{const}$  – równanie Wicke'a, upodabnia się do równania Wilsona. W tym przypadku wszystkie punkty frontu adsorpcji przesuwać się wzdłuż wysokości złoża ze stałą prędkością.

2. Izoterma wypukła – wartość pochodnej  $f(c)$  maleje ze wzrostem stężenia adsorptywu. Prędkość przesuwania się punktów na krzywej frontu adsorpcji zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia adsorptywu.

3. Izoterma wklęsła – wartość pochodnej  $f(c)$  zwiększa się ze wzrostem stężenia, stąd prędkość przesuwania się punktów frontu adsorpcji maleje ze wzrostem stężenia adsorptywu. Adsorber będzie pracował w obszarze rozmyte-

go przenoszenia frontu adsorpcji. Do obliczania czasu przebiecia nie można stosować równania Szilowa.

Badania wykonane przez autorów prac [4], [11], [13], [14] wykazały, że w przypadku adsorpcji rozpuszczalników organicznych z powietrza o niewielkim stężeniu adsorptywu adsorbowanego na węglach aktywnych, prędkość przesuwania się frontu adsorpcji można obliczać z zależności

$$u = \frac{w_p c_0}{\varepsilon c_0 + \rho_n a_0^*} \quad (13.29)$$

gdzie:  $u$  – prędkość przenoszenia się frontu adsorpcji, m/s,  $w_p$  – prędkość przepływu gazu przez adsorber, m/s,  $c_0$  – stężenie adsorptywu w gazie wlotowym, kg/m<sup>3</sup>,  $a_0^*$  – adsorpcja równowagowa, kg/kg,  $\rho_n$  – gęstość nasypowa złoża, kg/m<sup>3</sup>,  $\varepsilon$  – porowatość złoża, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Do obliczania wysokości strefy wymiany masy oraz czasu formowania się frontu adsorpcji, w przypadku małych stężeń adsorptywu w oczyszczonym gazie, można wykorzystać kilka krzywych wyjścia wyznaczonych na różnych wysokościach złoża adsorbentu.

Wysokość strefy wymiany masy możemy obliczyć w następujący sposób. Przyjmujemy założenia zgodnie z teorią Michaelisa [9], że wysokość tej strefy jest równa wysokości złoża, na której następuje spadek stężenia  $c_0$  adsorptywu w gazie obojętnym z 0,95 do 0,05. Można też przyjąć, że na tej wysokości po upływie czasu od punktu przebiecia  $\tau_p$  do punktu nasycenia  $\tau_n$  stężenie adsorptywu zwiększy się z  $c/c_0 = 0,05$  do  $c/c_0 = 0,95$ . Krzywe wyjścia przedstawione na rys. 13.2 służą do obliczania prędkości przesuwania się frontu adsorpcji wzdłuż wysokości kolumny. Dla dużych stężeń adsorptywu obserwuje się zjawisko, w którym prędkość frontu adsorpcji zwiększa się lub zmniejsza w zależności od kształtu izotermy adsorpcji i wpływu dyfuzji osiowej. Przy małym stężeniu adsorptywu front adsorpcji może się przesuwać ze stałą prędkością. Prędkość tę obliczamy z równania

$$\frac{H_3 - H_2}{\tau_{p3} - \tau_{p2}} = u \quad (13.30)$$

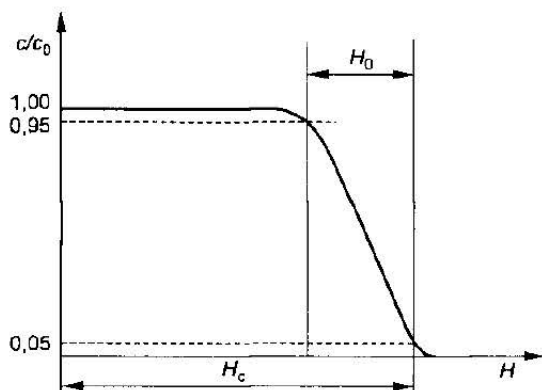
Jeżeli wykonano większą liczbę krzywych wyjścia dla różnych wysokości złoża przy zachowaniu pozostałych parametrów na stałym poziomie, to oblicza się średnią prędkość przesuwania frontu adsorpcji. Po uformowaniu się frontu, jego szybkość przesuwania się wzdłuż wysokości złoża jest najczęściej wartością stałą

$$u_1 \approx u_2 \approx u_3 \quad (13.31)$$

W przypadku, gdy znana jest prędkość przesuwania się frontu adsorpcji  $u$  i czas przebiecia  $\tau_p$ , można obliczyć wysokość strefy wymiany masy.

Wysokość strefy wymiany masy  $H_0$  w literaturze anglosaskiej oznacza się przez MTZ (Mass Transfer Zone). Ponadto na jej podstawie można obliczyć





RYS. 13.6. Zależność stężenia adsorptywu od wysokości złoża w momencie przebiecia

wielkość adsorpcji dynamicznej. Na rysunku 13.6 przedstawiono wykres rozkładu stężenia adsorptywu w fazie gazowej w zależności od wysokości złoża.

W momencie przebiecia złoża o wysokości  $H_c$  można przyjąć, że na wysokości  $(H_c - H_0)$  względne stężenie adsorptywu w złożu wynosi 0,95. Następnie wzdłuż wysokości  $H_0$  wielkość stężenia zmniejsza się z  $c/c_0 = 0,95$  do  $c/c_0 = 0,05$ . Przy założeniu, że wszystkie punkty znajdujące się na krzywej wyjścia (rys. 13.2) poruszają się z taką samą prędkością, można obliczyć wysokość strefy wymiany masy  $H_0$  oraz rozkład stężenia adsorbentu wzdłuż wysokości strefy wymiany masy z równania

$$x_{(c/c_0)} = H_c - u [\tau_{(c/c_0)} - \tau_p] \quad (13.32)$$

stąd  $x_1$  przy wylocie gazu z adsorbera wynosi

$$x_1 = H_c \quad (13.33)$$

ponieważ

$$\tau_{(0,05)} = \tau_p \quad (13.34)$$

Natomiast wysokość, na której stężenie względne adsorptywu jest równe 0,95, oblicza się z równania

$$x_2 = H_c - u [\tau_{0,95c/c_0} - \tau_p] \quad (13.35)$$

$$x_2 = H_c - H_0 \quad (13.36)$$

Wynika stąd, że strefa wymiany masy wynosi

$$H_0 = x_1 - x_2 \quad (13.37)$$

Jeżeli są wyznaczone współczynniki  $K$ ,  $H_0$  i  $\tau'_0$  (równanie Szilowa) to można obliczyć czas formowania się frontu adsorpcji z równania

$$\tau'_0 = KH_0 - \tau_0 \quad (13.38)$$

Stałe równania Sziłowa dla konkretnego układu adsorbat-adsorbent można również obliczać na podstawie krzywej wyjścia wyznaczonej doświadczalnie tylko dla jednej wysokości złoża adsorbentu.

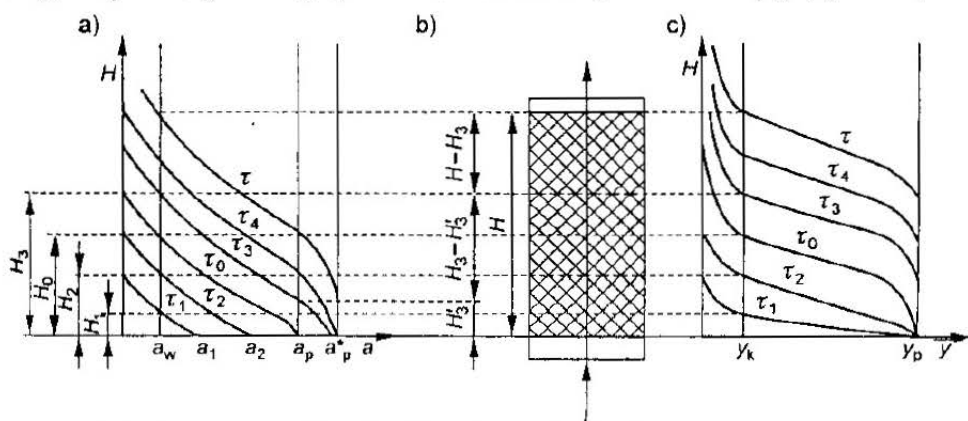
Jeżeli dysponujemy tylko jedną krzywą wyjścia, to dla niskiego stężenia adsorptywu w oczyszczanym gazie można również obliczyć wartości  $H_0$  i  $\tau_0$  pod warunkiem, że znana jest zależność  $a^* = f(c)$  oraz że front adsorpcji przesuwa się wzdłuż wysokości kolumny ze stałą prędkością. Korzystając ze wzoru (13.29) obliczamy prędkość przesuwania się frontu adsorpcji. Następnie korzystając ze znanej krzywej wyjścia można podaną poprzednio metodą obliczyć strefę wymiany masy i czas formowania się frontu adsorpcji.

W przypadku braku pomiarów dynamiki adsorpcji, stałe występujące w równaniu Sziłowa można obliczać metodą podaną w pracy Płanowskiego i wsp. [16]. Przyjęto w niej założenie, że szybkość adsorpcji zależy tylko od szybkości wnikania masy z fazy gazowej do powierzchni ziaren adsorbentu. Do obliczeń potrzebne jest równanie izotermy adsorpcji opisujące zależność wielkości adsorpcji  $a^*$  od stężenia adsorptywu w fazie gazowej  $Y$ , wyrażonego w kg/kg gazu inertnego

$$a^* = f(Y)_T \quad (13.39)$$

Potrzebna jest także znajomość takich wielkości jak: charakterystyczny wymiar ziaren adsorbentu, porowatość złoża, współczynnik dyfuzji adsorptywu w gazie, współczynnik lepkości gazu, wysokość złoża, gęstość nasypowa złoża, strumień masowy oczyszczanego gazu, zewnętrzna powierzchnia właściwa złoża i współczynnik wnikania masy.

Rozpatrując adsorpcję pojedynczego składnika ze strugi gazu obojętnego na nieruchomej warstwie adsorbentu, przebieg procesu można podzielić na dwa etapy. W pierwszym następuje tzw. formowanie się frontu adsorpcji (rys. 13.7).



RYS. 13.7. Mechanizm adsorpcji w nieruchomej warstwie adsorbentu

Na rysunku 13.7a przedstawiono rozkład wielkości adsorpcji zaadsorbowanej substancji w fazie stałej w zależności od wysokości warstwy i czasu prowadzenia procesu. Na rysunku 13.7b przedstawiono schemat adsorbera z nie-

ruchomą warstwą adsorbentu, a na rys. 13.7c – rozkład stężenia  $Y$  adsorptywu w strudze przepływającego gazu obojętnego wzdłuż wysokości złoża.

Do adsorbera dopływa gaz o stężeniu adsorptywu równym  $Y_p$ . Na początku procesu adsorptyw napotyka warstwę czystego adsorbentu, w wyniku czego następuje szybkie usuwanie adsorptywu z gazu inertejnego, ponieważ siła napędowa procesu jest bardzo duża.

W aparatach z nieruchomym złożem adsorbentu adsorbują się 95% – 98% adsorptywu z gazu obojętnego. Część substancji o bardzo małym stężeniu  $Y_k$  jest unoszona z adsorbera, co zaznaczono na rys. 13.7c. Stężeniu  $Y_k$  odpowiada mała wartość adsorpcji  $a_k$ .

Do niewielkiej wysokości warstwy  $H_1$  po upływie czasu  $\tau_1$  dotrze struga gazu o stężeniu  $Y_k$  usuwanej substancji. W tym czasie w warstewce o grubości jednej cząsteczki, znajdującej się na wlocie do kolumny, adsorpcja osiągnie wartość  $a_1$ , a na wysokości  $H'_1$  – wartość  $a_k$ . Po czasie  $\tau_2$  stężenie  $Y_k$  przesunie się na wysokość  $H'_2$ . Natomiast adsorpcja w pierwszej warstewce na wlocie do adsorbera zwiększy się do  $a_2$ , a na wysokości  $H'_2$  będzie miała wartość  $a_k$ .

W miarę prowadzenia procesu adsorpcji wzrasta wysokość  $H$  adsorbentu, wzdłuż której przebiega wymiana masy. Po upływie czasu  $\tau_0$  adsorpcja w pierwszej warstewce złoża adsorbentu stykającego się z gazem wlotowym do adsorbera osiągnie wartość  $a_p$ , równą w przybliżeniu  $a_p^*$ , tj. adsorpcji równowagowej w stosunku do stężenia wlotowego  $Y_p$ . Stężenie adsorptywu w fazie gazowej, równe  $Y_k$ , pojawia się po czasie  $\tau_0$  na wysokości  $H_0$  adsorbentu. Przy dalszym przebiegu adsorpcji przekroje warstw adsorbentu, odpowiadające stężeniom  $a_k$  i  $a_p$ , będą się przesuwać ku górze kolumny adsorpcyjnej, przy czym w danym momencie pracować będzie tylko warstwa złoża znajdująca się między tymi przekrojami.

Pierwszy okres adsorpcji kończy się po czasie  $\tau_0$ , zwanym czasem formowania się frontu adsorpcji. Po upływie czasu  $\tau_3$  większym od  $\tau_0$ , wymiana masy zachodzi między wysokościami  $H'_3$  i  $H_3$ . Na podstawie pomiarów prędkości przemieszczania się adsorpcji  $a_k$  lub stężenia  $Y_k$  wzdłuż wysokości ładunku, proces adsorpcji może być podzielony na dwa okresy:

- pierwszy, charakteryzujący się zmiennym profilem rozkładu stężeń w obu fazach jest ograniczony wysokością  $H_0$  i czasem  $\tau_0$ ,
- drugi, dla czasu o wartości większej od  $\tau_0$ , charakteryzuje się stałą prędkością przesuwania frontu adsorpcji.

W drugim okresie 
$$\frac{dH}{d\tau} = \text{const} \quad (13.40)$$

Nawiązując do rysunku 13.7, przedstawiającego proces adsorpcji adsorptywu z gazu obojętnego na nieruchomym złożu adsorbentu, opracowano metodę obliczania wymienionych już współczynników  $K$  i  $\tau'_0$  (równanie (13.5))

$$\tau_p = KH - \tau'_0$$

gdzie

$$\tau'_0 = K H_0 - \tau_0$$

Dla drugiego okresu adsorpcji wartość  $dH/d\tau$  można obliczać na podstawie bilansu materiałowego. W bardzo krótkim czasie  $d\tau$ , ilość doprowadzonego adsorptywu  $dm_{a_1}$  do objętości  $dV$  adsorbentu wynosi

$$dm_{a_1} = G_s Y_p d\tau \quad (13.41)$$

gdzie  $G_s$  – strumień masowy gazu inertnego.

Ilość substancji opuszczająca objętość  $dV$  wynosi

$$dm_{a_2} = G_s Y_k d\tau \quad (13.42)$$

Natomiast ilość substancji pochłoniętej

$$dm_a = dm_{a_1} - dm_{a_2} \quad (13.43)$$

Ilość pochłoniętej substancji można również opisać równaniem

$$dm_a = \rho_n dV a_p \quad (13.44)$$

gdzie  $dV$  – objętość rozważanego elementu złoża (komórka kontrolna).

Przedstawione zależności umożliwiają sporządzenie bilansu masy o wzorze

$$\rho_n a_p dV = G_s (Y_p - Y_k) d\tau \quad (13.45)$$

Ponieważ

$$dV = f dH \quad (13.46)$$

gdzie  $f$  – pole przekroju poprzecznego adsorbera.

Stąd

$$\frac{d\tau}{dH} = \frac{\rho_n f a_p}{G_s (Y_p - Y_k)} \quad (13.47)$$

ponieważ

$$Y_p \gg Y_k$$

więc

$$\frac{d\tau}{dH} = \frac{\rho_n f a_p}{G_s Y_p} \quad (13.48)$$

stąd

$$K = \frac{\rho_n f a_p}{G_s Y_p} \quad (13.49)$$

W celu znalezienia równania do obliczenia  $\tau_0$  przeprowadzono następujące rozważania dla okresu formowania się frontu adsorpcji. W bardzo krótkim czasie  $d\tau$  ilość zaadsorbowanej substancji oblicza się ze wzoru

$$dm_a = V \rho_n da \quad (13.50)$$

gdzie  $V$  – objętość warstwy adsorbentu wysokości  $H$ , biorącego udział w danym procesie adsorpcji.

Ponieważ

$$V = f H \quad (13.51)$$

stąd

$$dm_a = f H \rho_n da \quad (13.52)$$

Z drugiej strony wartość  $dm_n$  jest równa ilości substancji wnikaącej z fazy gazowej do powierzchni ciała stałego

$$dm_a = \beta_g F (Y - Y^*) d\tau \quad (13.53)$$

gdzie:  $\beta_g$  – współczynnik wnikania masy,  $\text{kg/m}^2\text{s}$ ,  $F$  – powierzchnia ziaren biorących aktualnie udział w procesie adsorpcji,  $\text{m}^2$ ,  $Y$  – stężenie adsorptywu w rdzeniu fazy gazowej,  $\text{kg/kg}$ ,  $Y^*$  – stężenie adsorptywu w fazie gazowej przy powierzchni ziaren ciała stałego, będącego w równowadze z wielkością adsorpcji,  $\text{kg/kg}$ ,  $\tau$  – czas adsorpcji, s.

Ponieważ

$$F = a_s V \quad (13.54)$$

gdzie:  $a_s$  – powierzchnia właściwa złoża adsorbentu (zewnątrzna powierzchnia właściwa ziaren),  $V$  – objętość wypełnienia biorącego udział w adsorpcji.

Z porównania wzorów (13.52) i (13.53), i wykorzystaniu (13.54) otrzymamy wyrażenie

$$d\tau = \frac{\rho_n}{\beta_g a_s} \frac{da}{(Y - Y^*)} \quad (13.55)$$

Podczas formowania się frontu adsorpcji w czasie od 0 do  $\tau_0$  adsorpcja zmienia się od 0 do  $a_p$ . Czyli

$$\int_0^{\tau_0} d\tau = \frac{\rho_n}{\beta_g a_s} \int_0^{a_p} \frac{da}{(Y - Y^*)} \quad (13.56)$$

stąd

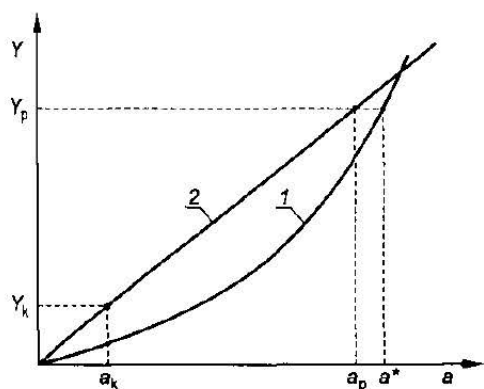
$$\tau_0 = \frac{\rho_n}{\beta_g a_s} \int_0^{a_p} \frac{da}{(Y - Y^*)} \quad (13.57)$$

Całkę występującą po prawej stronie równania (13.57) rozwiązuje się graficznie. W pierwszej kolejności wykreślamy izotermę adsorpcji w układzie

współrzędnych  $Y$  i  $a$  przedstawioną na rys. 13.8. Następnie na tym rysunku wyznaczamy linię operacyjną przechodzącą przez współrzędne  $(Y_k, a_k)$  i  $(Y_p, a_p)$ .

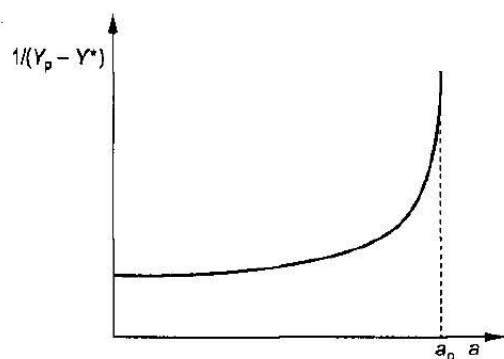
Metoda wykreślania linii operacyjnej jest następująca. Na osi rzędnych znajdujemy punkt  $Y_p$ , z którego prowadzimy linię prostą do przecięcia się z krzywą równowagi i znajdujemy wartość adsorpcji równowagowej  $a^*$ . Odczytaną wartość mnożymy przez liczbę z zakresu wartości 0,95 – 0,98, otrzymując  $a_p$  (adsorpcję odpowiadającą adsorpcji pseudorównowagowej ze stężeniem  $Y_p$ ). Proste wychodzące z  $Y_p$  i  $a_p$  przecinają się i wyznaczają punkt A, przez który przechodzi linia operacyjna, wychodząca z punktu B wyznaczonego na podstawie przyjętych wartości  $Y_k$  i  $a_k$ . Najczęściej  $Y_k = 0,05Y_p$ , a  $a_k = (0,02 - 0,05)a_p$ . Następnie dla dowolnych wartości  $a$  leżących w zakresie wielkości adsorpcyjnych od  $a_k$  do  $a_p$ , obliczamy wartości  $Y_p - Y^*$

$$(Y_p - Y^*) = f(a) \quad (13.58)$$



RYS. 13.8. Linia równowagi 1 i operacyjna 2 procesu adsorpcji

Uzyskane wartości służą do sporządzania nowego wykresu (rys. 13.9) w układzie współrzędnych  $1/(Y_p - Y^*)$  i  $a$ .



RYS. 13.9. Zależność  $1/(Y_p - Y^*)$  od wielkości adsorpcji  $a$

Po ustaleniu przelicznika podziałki skali na odpowiednią wartość występującą pod całką, planimetrujemy pole przedstawione na rys. 13.9. Wyznaczoną wartość całki wstawiamy do równania (13.57) w celu obliczenia czasu formowania się frontu adsorpcji  $\tau_0$ . Występujący w równaniu (13.57) współczynnik wnikania masy  $\beta_g$  oblicza się z równania kryterialnego

$$\text{Sh}_z = C \text{Re}_z^\lambda \text{Sc}^\beta \quad (13.59)$$

gdzie  $\text{Re}_z$  – zastępcza liczba Reynoldsa definiowana najczęściej jako

$$\text{Re}_z = \frac{g d_z}{\mu} \quad (13.60)$$

$$\text{Sh} - \text{liczba Sherwooda} \quad \text{Sh} = \frac{k_c d_z}{D} \quad (13.61)$$

$$\text{Sc} - \text{liczba Schmidta} \quad \text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad (13.62)$$

$$d_z = \frac{4\varepsilon}{a_s} \quad (13.63)$$

gdzie:  $g$  – gęstość strumienia masy,  $\text{kg/m}^2\text{s}$ ,  $d_z$  – średnica zastępcza,  $\text{m}$ ,  $\mu$  – lepkość dynamiczna gazu,  $\text{kg/m} \cdot \text{s}$ ,  $k_c$  – współczynnik wnikania masy,  $\text{m/s}$ ,  $D$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji,  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $\varepsilon$  – porowatość złoża,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,  $a_s$  – powierzchnia właściwa złoża,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ .

W następnej kolejności obliczamy wysokość strefy wymiany masy  $H_0$ , na której formuje się front adsorpcji. Dla drugiego okresu procesu jest ona równa wysokości roboczej  $h_s$ , na której przebiega wymiana masy

$$H_0 = h_s \quad (13.64)$$

Wysokość roboczą  $h_s$  można obliczyć metodą opartą o liczbę jednostek przenikania masy.

Wysokość warstwy  $h_s$  wyraża się iloczynem wysokości  $h$ , równej jednostce przenikania masy i liczby jednostek przenikania masy  $n$

$$h_s = hn \quad (13.65)$$

Wysokość warstwy adsorbentu, równoważną jednostce przenikania masy, obliczamy z równania

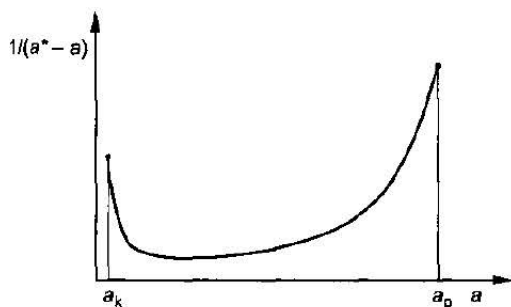
$$h = \frac{G_s}{k_c a_s f \rho_g} = \frac{G_s}{\beta_g a_s f} \quad (13.66)$$

Natomiast liczbę jednostek przenikania masy oblicza się z zależności

$$n = \int_{a_s}^{a_p} \frac{da}{a^x - a} \quad (13.67)$$

W celu obliczenia wartości całki (13.67) sporządzamy wykres o układzie współrzędnych  $(a^* - a)$  i  $a$ . Dla wartości stężeń adsorptywu, leżących w zakresie  $Y_p - Y_k$  dla dowolnego  $Y$ , odczytujemy z wykresu 13.8 wartości  $a^*$  leżące na krzywej równowagi oraz odpowiadające im wartości adsorpcji  $a$  leżące na linii operacyjnej. Na rysunku 13.10 przedstawiono przebieg funkcji

$$\left( \frac{1}{a^* - a} \right) = f(a) \quad (13.68)$$



RYS. 13.10. Zależność  $1/(a^* - a)$  od wielkości adsorpcji

Pole pod krzywą przedstawioną na rys. 13.10 stanowi wartość całki przedstawionej równaniem (13.63).

Stąd

$$H_0 = \frac{G_s}{\beta_g a_s f} \int_{a_k}^{a_p} \frac{da}{a^* - a} \quad (13.69)$$

**Przykład.** Obliczyć czas trwania adsorpcji par benzenu z powietrza w adsorberze o średnicy  $D = 2,5$  m, wypełnionego warstwą adsorbentu, którym jest węgiel aktywny, wysokości 1,1 m. Porowatość złoża wynosi 0,375, gęstość nasypowa 550 kg/m<sup>3</sup>, a powierzchnia właściwa 1630 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Stężenie par benzenu w oczyszczanym powietrzu wynosi 0,02 kg/kg powietrza. Strumień masowy oczyszczanego powietrza wynosi 0,982 kg/s, temp. procesu 20°C, gęstość gazu 1,2 kg/m<sup>3</sup>, lepkość  $1,75 \cdot 10^{-5}$  Pa · s; współczynnik dyfuzji benzenu w powietrzu o temp. 0°C wynosi  $0,77 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s.

#### Rozwiązanie

Do obliczenia współczynnika wnikania masy z fazy gazowej do powierzchni ziaren stosujemy równanie kryterialne w postaci

$$\text{Sh} = C \text{Re}^A \text{Sc}^B$$

W celu doboru podanych w tab. 10.2 wartości  $C$ ,  $A$  i  $B$  liczbę  $\text{Re}$  obliczamy wg wzoru

$$\text{Re} = \frac{g d_r}{\mu}$$

Prędkość pozorna gazu w adsorberze wynosi

$$w_0 = \frac{G_s}{f \rho} = \frac{0,982 \cdot 4}{\pi 2,5^2 \cdot 1,2} = 0,167 \text{ m/s}$$



Średnica zastępcza wypełnienia

$$d_z = \frac{4\varepsilon}{a_s} = \frac{4 \cdot 0,375}{1630} = 0,92 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Gęstość masowa strumienia gazu

$$g = \frac{w_0 \rho}{\varepsilon} = \frac{0,167 \cdot 1,2}{0,375} = 0,532 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Liczba Re przyjmuje wartość

$$\text{Re} = \frac{0,532 \cdot 0,92 \cdot 10^{-3}}{1,75 \cdot 10^{-5}}$$

$$\text{Re} = 28$$

Następnie obliczamy kinematyczny współczynnik dyfuzji benzenu w powietrzu dla temp. 20°C

$$D_{20} = D_0 \frac{p}{p_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$D_{20} = 0,77 \cdot 10^{-5} \left( \frac{273 + 20}{273} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$D_{20} = 0,861 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Znając wartości  $\mu$ ,  $\rho$  i  $D_g$  obliczamy liczbę Schmidta

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho_g D_g}$$

$$\text{Sc} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,2 \cdot 0,861 \cdot 10^{-5}}$$

$$\text{Sc} = 1,7$$

Korzystając z tabeli 10.5 do równania kryterialnego dobieramy stałą  $C = 0,883$  i wykładniki potęgowe  $A$  i  $B$

$$\text{Sh} = 0,883 \text{ Re}^{0,47} \text{ Sc}^{0,33}$$

$$\text{Sh} = 0,883 \cdot 28^{0,47} \cdot 1,7^{0,33}$$

$$\text{Sh} = 5,05$$

$$\text{Sh} = \frac{k_c d_z}{D}$$

$$k_c = \frac{\text{Sh} D}{d_z}$$

$$k_c = \frac{5,05 \cdot 0,861 \cdot 10^{-5}}{0,92 \cdot 10^{-3}} = 4,72 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$

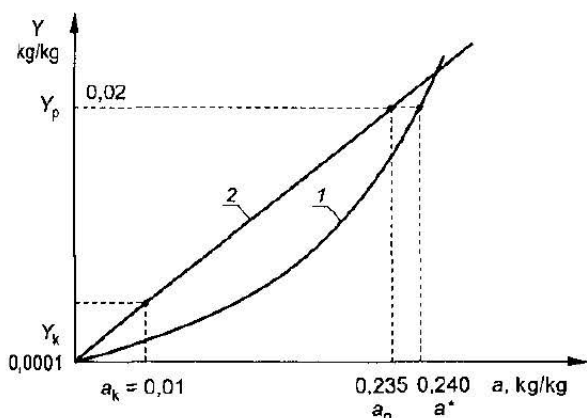
Następnie wartość współczynnika wnikania masy  $k_c$  wyrażonego w m/s przeliczamy na wartość współczynnika  $\beta_g$  wyrażonego w  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$

$$\beta_g = k_c \rho_g$$

$$f|_g = 4,72 \cdot 10^{-2} \cdot 1,2 = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Sporządzamy wykres, na którym wykreślamy linie równowagi i operacyjną (rys. 13.11).

Z wykresu izotermy adsorpcji na rys. 13.11 dla stężenia  $Y_1 = 0,02 \text{ kg/kg}$  odczytujemy adsorpcję równowagową benzenu na węglu aktywnym  $a^*$ . Wynosi ona  $0,24 \text{ kg/kg}$ . Przyjmujemy, że pseudorównowagowa adsorpcja  $a_p$  warstwy adsorbentu wynosi 98% adsorpcji równowagowej. Czyli:  $a_p = 0,235 \text{ kg/kg}$ .



RYŚ. 13.11. Izoterma adsorpcji benzenu i linia operacyjna

Obliczamy czas trwania nasycenia warstwy węgla wysokości 1 m

$$K = \frac{f \rho_n a_p}{G_s Y_1}$$

$$K = \frac{4,9 \cdot 550 \cdot 0,235}{0,985 \cdot 0,02}$$

$$K = 3,24 \cdot 10^4 \text{ s/m}$$

Następnie obliczamy czas formowania się frontu adsorpcji  $\tau_0$ . Do tego celu posługujemy się wzorem

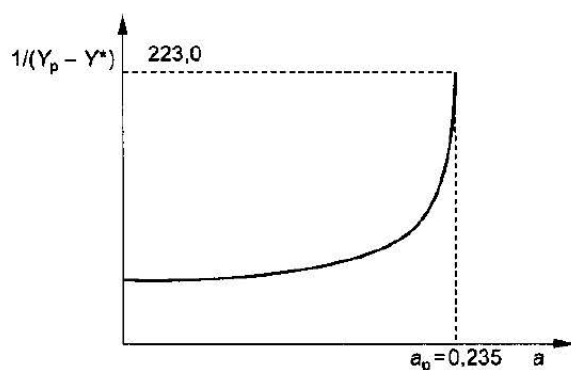
$$\tau_0 = \frac{\rho_n}{\beta_g a_s} \int_0^{a_p} \frac{da}{Y_p - Y^*}$$

Wartość całki z prawej strony równania wyznaczamy metodą całkowania graficznego.

Dla dowolnych wartości  $a$  (mniejszych od  $a_p = 0,235 \text{ kg/kg}$ ) odczytujemy z wykresu (rys. 13.11) wartości  $Y^*$  i sporządzamy wykres zależności  $1/(Y_p - Y^*)$  od  $a$  (rys. 13.12) zgodnie z danymi zamieszczonymi w tab. 13.1.

TABELA 13.1. Zależność stężenia równowagowego od adsorpcji

$a$	$Y^* \cdot 10^3$	$Y_p$	$Y_p - Y^*$	$1/(Y_p - Y^*)$
0	0	0,02	0,02000	50,0
0,05	1,65	0,02	0,01835	54,5
0,10	2,37	0,02	0,01763	56,8
0,15	3,54	0,02	0,01646	60,8
0,20	7,10	0,02	0,01290	77,6
0,235	15,70	0,02	0,00430	223,0

RYS. 13.12. Zależność  $[1/(Y_p - Y^*)]$  od  $a$ 

Pole pod całką wynosi

$$\int_0^{a_p} \frac{da}{Y_p - Y^*} = 16,5$$

$$\tau_0 = \frac{550}{0,057 \cdot 1630} 16,5 = 98 \text{ s}$$

Wysokość jednostkowa przenikania masy wynosi

$$h = \frac{G_s}{\beta_s a_s f}$$

$$h = \frac{0,982}{0,057 \cdot 1630 \cdot 4,9}$$

$$h = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Liczbę jednostek przenikania masy wyznaczamy graficznie, przyjmując że stężenie benzenu na końcu warstwy adsorbentu wynosi  $a_k = 0,01 \text{ kg/kg}$ . Odczytane wartości z wykresu (rys. 13.11) zestawiono w tab. 13.2. Określamy wartość  $(1/a^* - a)$  w granicach zmian  $a$  od  $a_p = 0,235 \text{ kg/kg}$  do  $a_k = 0,01 \text{ kg/kg}$ .

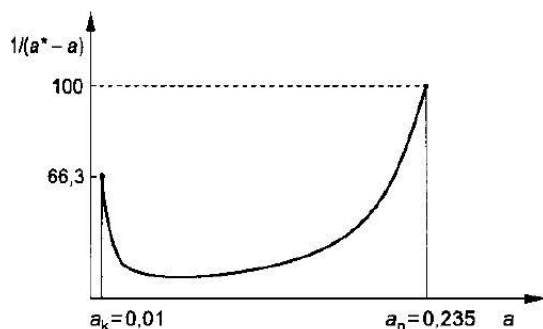
TABELA 13.2. Zależność adsorpcji równowagowej od adsorpcji odczytanej z linii operacyjnej

$a$	$a^*$	$1/(a^* - a)$
0,01	0,025	66,7
0,05	0,165	8,7
0,10	0,210	9,1
0,15	0,217	14,9
0,20	0,240	25,0
0,235	0,245	100,0

Na rysunku 13.13 przedstawiono zależność  $(1/a^* - a)$  od  $a$ .

Metodą całkowania graficznego określamy liczbę jednostek przenikania masy wg wzoru

$$\int_{a_w}^{a_p} \frac{da}{a^* - a} = 4,63$$



RYS. 13.13. Określenie liczby jednostek przenikania masy

Następnie znajdujemy wysokość strefy wymiany masy  $H_0$

$$H_0 = nh$$

$$H_0 = 0,00216 \cdot 4,63 = 0,01 \text{ m}$$

oraz obliczamy czas trwania adsorpcji

$$\tau = \tau_0 + K(H - H_0)$$

$$\tau = [98 + 3,24 \cdot 10^4 (1,1 - 0,01)] \frac{1}{3600}$$

$$\tau = 9,8 \text{ godz.}$$

Występujący w równaniu Sziłowa współczynnik  $K$  określa czas potrzebny do nasycenia adsorbentem warstwy adsorbentu wysokości jednego metra. Odwrotność tego współczynnika jest prędkością przenoszenia się frontu adsorpcji wzdłuż wysokości kolumny

$$u = \frac{1}{K} \quad (13.70)$$

Dla różnych prędkości gazu i identycznych pozostałych warunków, tj. stężenia adsorbentu w oczyszczanym powietrzu, rodzaju węgla aktywnego, temperatury oraz rozpuszczalnika wg Pawłowa i wsp. [15] można przeliczać wartość współczynników  $K$  i  $\tau'_0$  zgodnie z równaniami

$$K_2 = K_1 \frac{w_1}{w_2} \quad (13.71)$$

$$\tau'_{02} = \tau'_{01} \frac{d_{z2}}{d_{z1}} \sqrt{\frac{w_1}{w_2}} \quad (13.72)$$

gdzie  $d_z$  – średnica zastępcza ziaren adsorbentu.

W przypadku braku wyników doświadczalnych, dotyczących dynamiki adsorpcji pojedynczej substancji z fazy gazowej na nieruchomym złożu adsorbentu, można skorzystać z metody obliczania czasu działania ochronnego opracowanej przez Żuchowieckiego, Zabieżyńskiego i Tichonowa [23]. Metoda ta bazuje na bilansie pochłanianej substancji, równaniu izotermy Langmuira i stałych kinetycznych adsorpcji wyznaczonych dla układu benzen-węgiel aktywny.

Postępowanie jest następujące. Uzyskaną doświadczalnie izotermę adsorpcji dzieli się na trzy obszary. W obszarze pierwszym dla  $p/p_s < 0,17$  izotermę adsorpcji można w przybliżeniu traktować jako linię prostą. Zależność między stężeniem adsorptywu w fazie gazowej a prężnością pary opisuje równanie

$$p = \frac{cRT}{M} \quad (13.73)$$

gdzie:  $p$  – prężność par w fazie gazowej, Pa,  $c$  – stężenie adsorptywu,  $\text{kg/m}^3$ ,  $R$  – stała gazowa,  $8315 \text{ J/(kmol} \cdot \text{K)}$ ,  $T$  – temperatura, K.

Po przeliczeniu stężenia adsorptywu  $c$  na prężność jego par  $p$  sprawdzamy wartość stężenia względnego  $p/p_s$ . Jeżeli wartość  $p/p_s \leq 0,17$ , to czas działania ochronnego – w zależności od wysokości złoża – oblicza się z następującego równania

$$\sqrt{\tau_p} = \sqrt{\frac{a_0^* \rho_n'}{w_p c_0}} \sqrt{H} - b \sqrt{\frac{a_0^* \rho_n}{\beta_v c_0}} \quad (13.74)$$

gdzie:  $\tau_p$  – czas działania ochronnego złoża, s,  $a_0^*$  – adsorpcja równowagowa ze stężeniem wlotowym adsorptywu do adsorbera,  $\text{kg/kg}$ ,  $c_0$  – stężenie adsorptywu w gazie wlotowym,  $\text{kg/m}^3$ ,  $\rho_n$  – gęstość nasypowa złoża adsorbentu,  $\text{kg/m}^3$ ,  $w_p$  – prędkość gazu w kolumnie odniesiona do przekroju pustego adsorbera,  $\text{m/s}$ ,  $H$  – wysokość złoża adsorbentu w kolumnie, m,  $b$  – wielkość zależna od stosunku stężenia adsorptywu w gazie odlotowym  $c_k$  adsorbera po czasie  $\tau_p$  do stężenia adsorbowanej substancji w gazie wlotowym  $c_0$ ,  $\beta_v$  – współczynnik wnikania masy,  $1/\text{s}$ .

$$b = f\left(\frac{c_k}{c_0}\right) \quad (13.75)$$

Wartości współczynnika  $b$  zestawiono w tab. 13.3.

Wartość współczynnika wnikania masy  $\beta_v$  oblicza się z równania kryterialnego

$$\text{Sh} = 1,6 \text{Re}_z^{0,57} \quad (13.76)$$

$$\text{Sh} = \frac{\beta_v d_z^2}{D} \quad (13.77)$$

$$\text{Re}_z = \frac{w_p d_z \rho}{\mu} \quad (13.78)$$

gdzie:  $\text{Sh}$  – liczba Sherwooda,  $\text{Re}_z$  – liczba Reynoldsa,  $d_z$  – średnica zastępcza ziarna adsorbentu, m,  $D$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji adsorptywu w fazie gazowej,  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $\mu$  – dynamiczny współczynnik lepkości,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ,  $\rho$  – gęstość gazu,  $\text{kg/m}^3$ ,  $w_p$  – pozorna prędkość gazu w adsorberze, liczona na cały przekrój kolumny,  $\text{m/s}$ .

TABELA 13.3. Zależność wartości współczynnika  $b$  od  $c_k/c_0$ 

$c_k/c_0$	$b$	$c_k/c_0$	$b$	$c_k/c_0$	$b$
0,005	1,84	0,1	0,94	0,5	0,07
0,010	1,64	0,2	0,63	0,6	-0,10
0,030	1,35	0,3	0,42	0,7	-0,27
0,050	1,19	0,4	0,23	0,8	-0,46
				0,9	-0,68

Dla zakresu prężności względnej  $p/p_s$  od 0,17–0,5, czas działania ochronnego złoża oblicza się z równania

$$\tau_p = \frac{a_0^*}{w_p c_0} \left\{ H - \frac{w_p}{\beta_v} \left[ \frac{1}{P} \ln \left( \frac{c_0}{c_k} - 1 \right) + \ln \left( \frac{c_0}{c_k} - 1 \right) \right] \right\} \quad (13.79)$$

Przy czym  $P = \frac{c_p}{c_{0,5}}$

gdzie  $c_{0,5}^*$  – równa się stężeniu równowagowemu dla połowy maksymalnej adsorpcji, czyli dla 0,5  $a_m$ .

Jeżeli prężność względna par adsorptywu w oczyszczonym gazie przekracza 0,5  $p/p_s$  to czas adsorpcji oblicza się z równania

$$\tau_p = \frac{a_0^*}{w_p c_0} \left[ H - \frac{w_p}{\beta_v} \left( \ln \frac{c_0}{c_k} - 1 \right) \right] \quad (13.80)$$

**Przykład.** Do kolumny adsorpcyjnej o średnicy  $9,5 \cdot 10^{-2}$  m wsypało 1,40 kg granulowanego węgla aktywnego N służącego do usuwania  $n$ -butanolu z powietrza. Stężenie  $n$ -butanolu w powietrzu wlotowym do adsorbera wynosiło  $8,5 \cdot 10^{-4}$  kg/m<sup>3</sup>. Proces prowadzono w temp. 20°C w ciągu 34 godz. i 40 min do momentu, kiedy stężenie  $n$ -butanolu w powietrzu odlotowym osiągnęło wartość  $2,4 \cdot 10^{-5}$  kg/m<sup>3</sup>. Prędkość pozorną powietrza w adsorberze wynosiła 0,2 m/s. Obliczyć

1) czas działania ochronnego złoża z podanych równań i porównać go z czasem użytym doświadczenie,

2) ilość  $n$ -butanolu usuniętego z powietrza i wartość adsorpcji dynamicznej, jeżeli wiadomo, że

a) równanie izotermy adsorpcji  $n$ -butanolu dla  $c \leq 10$  g/m<sup>3</sup> ma postać

$$a^* = \frac{2,767c}{1 + 8,403c}$$

gdzie  $a^*$  podaje się w g/g,  $c$  – g/m<sup>3</sup>,

b) prężność nasycenia  $n$ -butanolu w temp. 20°C wynosi 667,5 Pa, kinematyczny współczynnik dyfuzji w powietrzu  $7,817 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, a lepkość kinematyczna  $\nu = 1,45 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s,

c) charakterystyka węgla aktywnego N jest następująca:

- |                       |                              |
|-----------------------|------------------------------|
| a) kształt ziarna     | cyldryczny                   |
| b) przeciętne wymiary | $d = 3,53$ mm, $h = 5,31$ mm |
| c) średnica zastępcza | $4,69 \cdot 10^{-3}$ m       |
| d) gęstość nasypowa   | 385 kg/m <sup>3</sup>        |
| e) gęstość pozorną    | 520 kg/m <sup>3</sup>        |

Rozwiązanie

1. Wysokość złoża wynosi

$$H = \frac{m_w}{f \rho_0}$$

$$H = \frac{4m_w}{\pi D^2 \rho_s}$$

$$H = \frac{4 \cdot 1,40}{\pi 0,095^2 \cdot 385} = 0,513 \text{ m}$$

2. Obliczamy prężność względną par *n*-butanolu na wlocie do adsorbenta

$$p = \frac{cRT}{M}$$

$$p = \frac{8,5 \cdot 10^{-4} \cdot 8315 \cdot 293,15}{74,12} = 27,93 \text{ Pa}$$

$$\frac{p}{p_s} = \frac{27,93}{667,5} = 0,0419$$

Ponieważ  $p/p_s$  jest mniejsze od 0,17, zatem korzystamy z równania pierwszego typu

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\frac{a_n^* \rho_s H}{w_p c_0}} - b \sqrt{\frac{a_n^* \rho_s}{\beta_v c_0}}$$

W naszym przypadku

$$\frac{c_k}{c_0} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{85 \cdot 10^{-5}} = 0,028$$

$$\frac{c_k}{c_0} \approx 0,03, \text{ stąd } b \text{ z tab. 13.3 wynosi } 1,35$$

Wartość  $a_n^*$  dla  $c_0 = 0,85 \text{ g/m}^3$  obliczamy z równania

$$a_n^* = \frac{2,767 \cdot 0,85}{1 + 8,403 \cdot 0,85} = 0,29 \text{ kg/kg}$$

$$\frac{a_n^* \rho_s}{c_0} = \frac{0,29 \cdot 385}{8,5 \cdot 10^{-2}} = 1313,53$$

Współczynnik wnikania masy  $\beta_v$  obliczamy z zależności

$$\frac{\beta_v d_r^2}{D} = 1,6 \left( \frac{w_p d_r \rho}{\mu} \right)^{0,54}$$

$$\beta_v = \frac{1,6 D w_p^{0,54} \rho^{0,54}}{\mu^{0,54} d_r^{1,46}}$$

$$\beta_v = \frac{1,6 \cdot 0,2^{0,54} \cdot 7,817 \cdot 10^{-6} \cdot 1,2^{0,54}}{(1,75 \cdot 10^{-5})^{0,54} (4,69 \cdot 10^{-3})^{1,46}} = 5,4 \text{ [1/s]}$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\frac{1313,53 \cdot 0,513}{0,2}} - 1,35 \sqrt{\frac{1313,53}{5,4}} = 580,45 - 210,55$$

$$\tau = 136826 \text{ s}$$

$$\tau = 38 \text{ godz.}$$

$$\text{Błąd} = \frac{(38 - 34,67)100}{34,67} = 9,6 \%$$

Z powietrza usunięto *n*-butanol w ilości

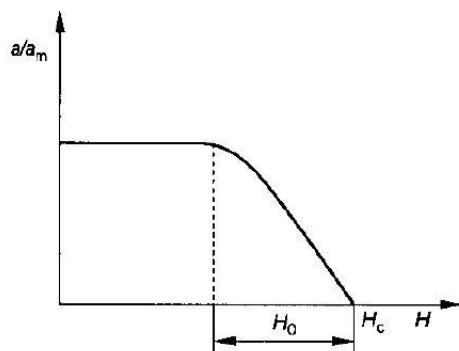
$$m_b = w \frac{\pi D^2}{4} (c_0 - c_k) \tau$$

Stężenie *n*-butanolu w gazie odlotowym  $c_k$  jest znacznie niższe od  $c_0$ , można więc je pominąć. Stąd

$$m_b = 0,2 \frac{0,095^2}{4} 8,5 \cdot 10^{-4} \cdot 124812 = 0,15 \text{ kg}$$

$$a_d = \frac{0,15}{1,4} = 0,107 \text{ kg/kg}$$

W celu obliczenia czasu działania ochronnego złoża węgla aktywnego można zastosować metodę przedstawioną w pracach Lubimowa i wsp. [7] oraz Neretnieksa [10]. Zgodnie z tą metodą do obliczeń wykorzystuje się wartość adsorpcji dynamicznej. Na rysunku 13.14 przedstawiono rozkład wielkości adsorpcji wzdłuż wysokości złoża w momencie przebiecia. Na wysokości złoża równej  $H - H_0$  wielkość adsorpcji jest prawie równa adsorpcji równowagowej  $a^*$ . Można przyjąć, że  $a_p = 0,98 a^*$ . Natomiast wzdłuż strefy wymiany masy adsorpcja zmniejsza się z  $a_p$  do wielkości końcowej  $a_k$ , będącej w równowadze ze stężeniem adsorptywu w gazie odlotowym.



RYŚ. 13.14. Zależność adsorpcji względnej  $a/a_m$  od wysokości złoża w momencie przebiecia

Wielkość adsorpcji dynamicznej można obliczyć z wielkości pola pod krzywą przedstawioną na rys. 13.14. Uzyskaną wartość dzielimy następnie przez wysokość złoża. Obliczenia wykonuje się zgodnie z równaniem

$$a_d = \frac{\int_0^H a_{II} dH}{H} \quad (13.81)$$



Adsorpcję dynamiczną można również obliczać na podstawie bilansu masowego. Do adsorbera wprowadza się strumień gazu zawierający adsorptyw o stężeniu  $c_p$ . W momencie przebiecia złoża  $\tau_p$  ilość zaadsorbowanej substancji  $m_A$  obliczamy z równania

$$m_A = \dot{V} c_p \tau_p \quad (13.82)$$

Adsorpcja dynamiczna  $a_d$  jest to stosunek masy zaadsorbowanej substancji w momencie przebiecia złoża do masy adsorbentu  $m_w$

$$a_d = \frac{\dot{V} c_p \tau_p}{m_w} \quad (13.83)$$

Lubimow i Smirnow [7] stwierdzili, że różnica między adsorpcją równowagową a dynamiczną zależy od charakteru przepływu gazu przez wypełnienie, początkowego stężenia adsorptywu w oczyszczanym powietrzu i wymiarów złoża w adsorberze, co można wyrazić wzorem

$$\frac{a_p - a_d}{a_d} = f(\text{Re}, H, D, Y'_p) \quad (13.84)$$

Rozróżniono dwa przypadki:

a) jeżeli

$$\text{Re} (100 Y'_p)^{1,28} \Gamma^{1,4} < 0,351 \quad (13.85)$$

gdzie

$$\Gamma = \frac{D}{H} \quad (13.86)$$

$$\text{to} \quad \frac{a_p - a_d}{a_d} = 0,01 \text{Re}_z^{1,75} \Gamma^{1,75} \quad (13.87)$$

b) jeżeli natomiast

$$\text{Re} (100 Y'_p)^{1,28} \Gamma^{1,4} \geq 0,351 \quad (13.88)$$

to

$$\frac{a_p - a_d}{a_d} = 0,01 \text{Re}^{0,5} (100 Y'_p)^{-1,6} \quad (13.89)$$

$$\text{Re} = \frac{w_p d_z \rho}{\mu} \quad (13.90)$$

gdzie:  $a_p$  – adsorpcja zbliżona liczbowo do równowagowej, kg/kg,  $a_d$  – adsorpcja dynamiczna, kg/kg,  $Y'_p$  – udział molowy adsorptywu w gazie wlotowym, kmol/kmol,  $H$  – wysokość złoża, m,  $D$  – średnica wewnętrzna adsorbera, m,  $d_z$  – średnica zastępcza ziaren, m,  $w_p$  – prędkość gazu w adsorberze odniesiona do pustego przekroju, m/s,  $\mu$  – współczynnik lepkości dynamicznej gazu, kg/m · s,  $\rho$  – gęstość gazu, kg/m<sup>3</sup>.

Omówione poprzednio metody obliczania adsorberów z nieruchomym złożem adsorbentu bazują na przyjętym założeniu, że opór transportu masy z gazu do adsorbentu występuje po stronie fazy gazowej. W pracy Kocho i Koziola [5] przedstawiono metodę obliczania adsorberów, opracowaną na podstawie publikacji Fomkina [3] oraz Mersmanna i wsp. [8], którzy zakładają, że o szybkości adsorpcji adsorbentów porowatych decyduje szybkość transportu adsorptywu w makroporach. Głównym parametrem decydującym o przebiegu procesu adsorpcji jest efektywny współczynnik dyfuzji.

Gaz oczyszczony jest doprowadzany od dołu kolumny. Złoże w adsorberze podzielono na trzy strefy

1) strefa, w której został osiągnięty stan równowagi i adsorpcja w niej już nie zachodzi (SN),

2) strefa adsorpcji (SA), w której zachodzi wysycanie złoża od  $a = 0$  do  $a^*$ , przy czym wzdłuż wysokości tej strefy zmniejsza się stężenie adsorptywu w fazie gazowej i adsorpcji w warstwie złoża,

3) strefa wolna od adsorbentu.

Warstwa adsorbentu wysokości  $H_{ad}$  nasycza się adsorbentem w czasie  $\tau_{ad}$ , a wartość adsorpcji zmienia się od  $a = 0$  do  $a = a^*$ . Czas adsorpcji  $\tau_{ad}$  dla tej warstwy oblicza się z przybliżonego równania

$$\tau_{ad} = \frac{(d_z/2)^2}{\pi D_e} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} \left( \frac{a'_k - a'_p}{a^{*'} - a'_p} \right)} \right]^2 \quad (13.91)$$

przy czym

$$d_z = \sqrt[3]{\frac{6v_z}{\pi}} \quad (13.92)$$

gdzie:  $d_z$  – średnica ziarna, m,  $v_z$  – objętość ziarna, m<sup>3</sup>,  $D_e$  – efektywny współczynnik dyfuzji, m<sup>2</sup>/s,  $a'_p$  – adsorpcja początkowa na złożu (na świeżym złożu  $a_p = 0$ ), kg/m<sup>3</sup>,  $a'_k$  – adsorpcja końcowa równa adsorpcji dynamicznej, kg/m<sup>3</sup>,  $a^{*'}$  – adsorpcja równowagowa ze stężeniem adsorptywu w fazie gazowej, kg/m<sup>3</sup>.

Wysokość strefy adsorpcji  $H_a$  oblicza się z bilansu masy w czasie  $\tau_{ad}$  w strefie nasycenia zaadsorbowaną substancją w ilości  $m_a$

$$m_a = m_w a_d \quad (13.93)$$

Z gazu usunięto

$$m_a = G_g (Y_p - Y_k) \tau_{ad} \quad (13.94)$$

Stąd

$$m_w = G_g \frac{(Y_p - Y_k) \tau_{ad}}{a_d} \quad (13.95)$$

$$m_d = f H_a \rho_a \quad (13.96)$$

$$H_a = \frac{m_w}{f \rho_n} \quad (13.97)$$

gdzie:  $m_a$  – masa zaadsorbowanej substancji, kg,  $m_w$  – masa wypełnienia w strefie adsorpcji,  $Y_p$ ,  $Y_k$  – stężenia adsorptywu przy wlocie i wylocie ze strefy wymiany masy, kg/kg,  $G_g$  – strumień masy gazu,  $f$  – przekrój kolumny adsorpcyjnej,  $m^2$ ,  $\rho_n$  – gęstość nasypowa złoża.

Według przedstawionego modelu oprócz strefy, w której zachodzi wysycanie złoża od  $a_p$  do  $a_k$  proces adsorpcji rozpoczyna się również w niewykorzystanej długości złoża DNZ. Do obliczania wysokości złoża wprowadzono pojęcie wysokości efektywnej  $H_e$

$$H_e = H_a + DNZ \quad (13.98)$$

Przyjmuje się, że DNZ równa się połowie strefy nasycenia  $H_a$ .

Stąd

$$H_e = 1,5H_a \quad (13.99)$$

## 13.2. Adsorpcja w adsorberach z ruchomym złożem adsorbentu

Procesy adsorpcyjne ciągle prowadzi się w kolumnach [12] z przepływającą z góry na dół warstwą adsorbentu. Natomiast gaz przepływa przeciwnie do kierunku przepływu adsorbentu. W zależności od zachowania się złoża w kolumnie, adsorpcję ciągłą dzieli się na:

- a) adsorpcję w ruchomym złożu zwartym,
- b) adsorpcję w złożu fluidalnym,
- c) hipersorpcję.

Obliczanie kolumny z ruchomym złożem zwartym sprowadza się do obliczania jej średnicy, wysokości warstwy adsorbentu, na której przebiega proces adsorpcji oraz prędkości podawania i odbierania adsorbentu [6]. Złoże w kolumnie powinno się przemieszczać z prędkością przesuwania się frontu adsorpcji. Wartość strumienia objętości adsorbentu przepływającego przez kolumnę oblicza się z bilansu adsorbowanej substancji

$$\dot{V}_g(c_0 - c_k) = \dot{V}_z(a'_k - a'_0) \quad (13.100)$$

gdzie:  $\dot{V}_g$ ,  $\dot{V}_z$  – strumienie objętości gazu i złoża,  $m^3/s$ ,  $c_0$ ,  $c_k$  – stężenie adsorptywu początkowe i końcowe w fazie gazowej,  $kg/m^3$ ,  $a'_k$ ,  $a'_0$  – adsorpcja końcowa i początkowa,  $kg/m^3$ .

Stosunek strumienia złoża do strumienia gazu osiąga wartość minimalną wtedy, gdy adsorpcja końcowa osiągnie wartość adsorpcji równowagowej ze stężeniem adsorptywu na wlocie do adsorbera

$$\left( \frac{\dot{V}_z}{\dot{V}_g} \right)_{\min} = \frac{c_0 - c_k}{a^*(c_p) - a_0} \quad (13.101)$$

W rzeczywistości nie dochodzi do stanu równowagi, zatem stosunek ten musi być 1,1 – 1,3-krotnie większy od minimalnego

$$\left( \frac{\dot{V}_z}{\dot{V}_g} \right)_{rz} = 1,1 - 1,3 \left( \frac{\dot{V}_z}{\dot{V}_g} \right)_{\min} \quad (13.102)$$

Zwykle przyjmuje się, że wysokość strefy wymiany masy w kolumnie jest o 20 % większa od wartości teoretycznej  $H_0$ . Wysokość strefy adsorpcji można obliczać ze wzoru

$$H_0 = \frac{\dot{V}_g}{f \beta_v} \int_{c_p}^{c_k} \frac{dc}{c - c^*(a)} \quad (13.103)$$

lub

$$H_0 = \frac{w_p}{\beta_v} \int_{c_p}^{c_k} \frac{dc}{c - c^*(a)} \quad (13.104)$$

gdzie:  $f$  – przekrój poprzeczny kolumny adsorpcyjnej,  $m^2$ ,  $\beta_v$  – objętościowy współczynnik wnikanias masy,  $1/s$ .

Wartość objętościowego współczynnika wnikanias masy obliczamy odpowiednio z równań (13.76), (13.77) i (13.78).

Po podstawieniu (13.77) i (13.78) do (13.76) i małym przekształceniu otrzymamy

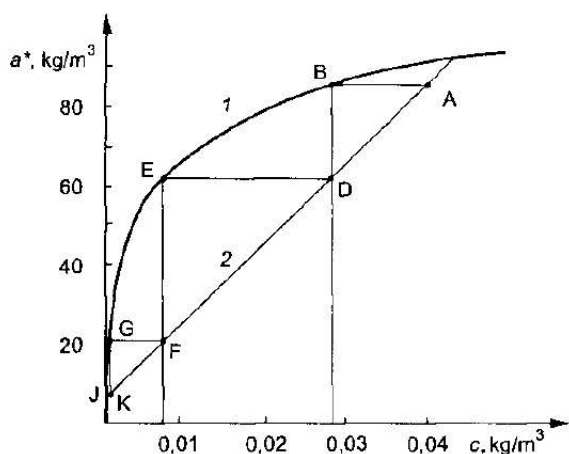
$$\beta_v = 1,6 \frac{Dw^{0,54} \rho^{0,54}}{\mu^{0,54} d_z^{1,46}} \quad (13.105)$$

Wielkość występująca przed całką w równaniu (13.103) lub (13.104) nosi nazwę wysokości równoważnej jednostce przenikania masy i jest oznaczana symbolem  $h$ . Natomiast wartość całki odpowiada liczbie jednostek przenikania masy  $n$ . Wysokość strefy wymiany masy  $H_0$  jest wyrażona wzorem

$$H_0 = hn$$

Liczbę jednostek przenikania masy można obliczyć w następujący sposób. Sporządzamy najpierw wykres izotermy adsorpcji (1) (rys. 13.15).

Następnie wykreślamy linię operacyjną (2), znając stężenie adsorptywu w gazie wlotowym  $c_0$ , stężenie w gazie opuszczającym adsorber  $c_k$  oraz wielkość adsorpcji  $a_r$  we wprowadzonym do adsorbera złożu adsorbentu. W procesie ciągłej adsorpcji do kolumny wprowadza się zregenerowany adsorbent. U dołu kolumny stężenie adsorptywu w fazie gazowej wynosi  $c_0$ , któremu odpowiada równowagowa adsorpcja  $a_0^*$ . Z iloczynu wartości  $a_0^*$  (odczytanej z wykresu) i liczby 0,95



RYŚ. 13.15. Linie równowagi (1) i operacyjna (2) dla układu aceton-węgiel aktywny N

otrzymujemy wartość adsorpcji początkowej  $a_p$ , która leży na linii operacyjnej (1). Znając współrzędne  $c_0$  i  $a_d$ , na rys. 13.15 nanosimy punkt A, który jest początkiem linii operacyjnej. Przyjmuje się, że  $c_k$  wynosi 5 – 8% wartości  $c_0$ . Współrzędne punktu K leżącego na linii operacyjnej odpowiadają stężeniu adsorptywu w gazie odlotowym  $c_k$  i wielkości adsorpcji adsorbentu na regenerowanym złożu doprowadzanym do kolumny  $a_k$ . Punkt A odnosi się do dołu adsorbera, a punkt K dotyczy miejsca, w którym gaz opuszcza ruchome złożo. Łącząc punkty A i K, otrzymujemy linię operacyjną. Następnie, w celu określenia liczby stopni zmian stężenia (rys. 13.15), z punktu A prowadzimy prostą równoległą do osi  $c$  aż do przecięcia się z krzywą równowagi (punkt B). Potem z punktu B prowadzimy prostą prostopadłą do osi  $c$  aż do przecięcia linii operacyjnej (punkt D). Ponownie kreślimy odcinek łączący linię operacyjną z linią równowagi (punkt E). W ten sposób otrzymujemy wiele stopni, które wykorzystamy przy obliczaniu liczby jednostek przenikania masy.

Na rysunku 13.15 otrzymano trzy stopnie o różnych wartościach stężenia. Stąd dla każdego stopnia należy osobno obliczyć liczbę jednostek przenikania masy i zsumować uzyskane wartości. W naszym przypadku

$$n_c = n_1 + n_2 + n_3 \quad (13.106)$$

Wartość  $n_i$  obliczamy w następujący sposób

$$n_1 = \frac{2(c_A - c_B)}{c_A - c_E} \quad (13.107)$$

$$n_2 = \frac{2(c_B - c_E)}{c_B - c_F} \quad (13.108)$$

$$n_3 = \frac{2(c_E - c_K)}{c_E - c_J} \quad (13.109)$$

Całkowita czynna wysokość złoża będzie wynosiła

$$H_0 = h_t \sum n_i \quad (13.110)$$

Zakłada się 20% rezerwę. Stąd

$$H'_0 = 1,2H_0 \quad (13.111)$$

**Przykład.** Obliczyć podstawowe wymiary kolumny adsorpcyjnej do oczyszczania metodą ciągłą 200 m<sup>3</sup> powietrza/godz., w temp. 20°C, pod ciśn.  $1,03 \cdot 10^5$  Pa. Powietrze zawiera 40 g/m<sup>3</sup> acetonu. Całkowita wysokość złoża w kolumnie będzie 5-krotnie większa od strefy wymiany masy.

Adsorpcja będzie przebiegała na granulowanym węglu aktywnym N (wyprodukowanym w Branzowym Laboratorium Suchej Destylacji Drewna w Hajnówce) o zastępczej średnicy ziaren  $4,2 \cdot 10^{-3}$  m, gęstości pozornej  $\rho_p = 658$  kg/m<sup>3</sup>, gęstości nasypowej  $\rho_n = 398$  kg/m<sup>3</sup> i powierzchni właściwej złoża  $a_s = 1450$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Badania doświadczalne wykazały, że dla prężności względnej mniejszej od 0,2, izotermę adsorpcji dla  $t = 20^\circ\text{C}$  dobrze opisuje równanie Langmuira wyrażone w postaci

$$a = 0,259 \frac{104,8 \frac{p}{p_s}}{1 + 104,8 \frac{p}{p_s}}, \text{ kg/kg}$$

gdzie  $p_s = 2,406 \cdot 10^4$  Pa w temp. 20°C.

Współczynnik dyfuzji acetonu w powietrzu o temp. 20°C wynosi  $1,09 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s.

*Rozwiązanie*

1. Średnica kolumny

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi w_p}}$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 200}{3600 \cdot 3,14 \cdot 0,2}} = 0,595$$

$$D \cong 0,6$$

W celu obliczenia wysokości złoża w kolumnie należy sporządzić wykres izotermy adsorpcji o układzie współrzędnych: adsorpcja odniesiona do objętości złoża  $a'$ , kg/m<sup>3</sup> i stężenie adsorptywu  $c$ , kg/m<sup>3</sup>. W tym celu konieczne jest przekształcenie równania izotermy adsorpcji do postaci

$$a' = f(c)$$

$$a = \frac{0,259 \cdot 104,8 \frac{p}{24060}}{1 + 104,8 \frac{p}{24060}}$$

$$a = \frac{1,128 \cdot 10^{-3} p}{1 + 4,356 \cdot 10^{-3} p}$$

$$p = c \frac{RT}{M}$$

$$\rho = c \frac{8314 \cdot 293}{58,08} = 4,194 \cdot 10^4 c$$

$$a' = a \rho$$

$$a = \frac{a'}{398}$$

stąd

$$\frac{a'}{398} = \frac{1,128 \cdot 10^{-1} \cdot 4,194 \cdot 10^4 c}{1 + 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot 4,194 \cdot 10^4 c}$$

$$a' = 398 \frac{47,308c}{1 + 182,7c}$$

Korzystając z otrzymanego równania dla różnych wartości stężeń adsorptywu obliczamy równowagową wielkość adsorpcji acetonu na złożu węgla aktywnego N i sporządzamy wykres krzywej równowagi (rys. 13.15). Na przykład dla  $c = 0,04 \text{ kg/m}^3$

$$a' = \frac{1,883 \cdot 10^4 \cdot 0,04}{1 + 182,7 \cdot 0,04} = 90,66 \text{ kg/m}^3$$

Następnie na rys. 13.15 wykreślamy linię operacyjną. Dla punktu A o współrzędnych

$$c_p = 0,04 \text{ kg/m}^3$$

$$a'_p = 86,13 \text{ kg/m}^3$$

adsorpcja początkowa wynosi

$$a'_p = 90,66 \cdot 0,95 = 86,13 \text{ kg/m}^3$$

Współrzędne dla punktu K są następujące:

$$c_k = 0,04 \cdot 0,06 = 0,0024 \text{ kg/m}^3$$

$$a'_k = 8 \text{ kg/m}^3$$

Na tak sporządzonym wykresie rysujemy stopnie zmian stężenia. Uzyskujemy trzy stopnie, a następnie obliczamy liczbę jednostek przenikania masy

$$n_1 = \frac{2(0,04 - 0,0282)}{0,04 - 0,0084} = 0,742$$

$$n_2 = \frac{2(0,0282 - 0,0083)}{0,0282 - 0,0017} = 1,502$$

$$n_3 = \frac{2(0,0083 - 0,0017)}{0,0083 - 0,0005} = 1,692$$

Liczba ta wynosi

$$n = 0,742 + 1,502 + 1,692 = 3,936$$

$$n = 3,936$$

Następnie obliczamy wartość jednostki przenikania masy  $h$

$$h = \frac{w_p}{\beta_v}$$

Objętościowy współczynnik wnikania masy  $\beta_v$  obliczamy ze wzoru

$$\beta_v = 1,6 \frac{Dw_p^{0,54} \rho^{0,54}}{\mu^{0,54} d_p^{1,46}}$$

Lepkość powietrza w temp. 20°C dla umiarkowanych ciśnień wynosi  $1,75 \cdot 10^{-5}$  Pa · s. Natomiast gęstość powietrza w temp. 20°C pod ciśnieniem  $1,03 \cdot 10^5$  Pa obliczamy z równania

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{1,03 \cdot 10^{-5} \cdot 28,84}{8314 \cdot 293} = 1,22 \text{ kg/m}^3$$

Kinematyczny współczynnik dyfuzji w temp. 20°C pod ciśnieniem  $1,013 \cdot 10^5$  Pa wynosi  $1,09 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s, a dla ciśnienia  $1,03 \cdot 10^5$  Pa będzie wynosił

$$D = 1,09 \cdot 10^{-5} \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,03 \cdot 10^5} = 1,072 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Natomiast

$$\beta_v = \frac{1,076 \cdot 10^{-5} 0,2^{0,54} 1,22^{0,54}}{(1,75 \cdot 10^{-5})^{0,54} 0,0042^{1,46}} = 8,76 \text{ 1/s}$$

$$h = \frac{0,2}{8,76} = 2,28 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$H_0 = 2,28 \cdot 10^{-2} \cdot 3,936 = 8,97 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$H'_0 = 1,2 \cdot 8,97 \cdot 10^{-2} = 10,76 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Przyjmując, że całkowita wysokość złoża w adsorberze jest 5-krotnie większa od strefy wymiany masy, otrzymamy

$$H = 10,76 \cdot 10^{-2} \cdot 5 = 0,54 \text{ m}$$

Następnie obliczamy strumień złoża adsorbentu przepływający przez adsorber z równania

$$\dot{V}_s = \dot{V}_g \frac{c_0 - c_k}{a'_p - a_s}$$

$$\dot{V}_s = \frac{200(0,04 - 0,0024)}{86,13 - 8,00} = 9,625 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{h}$$

Stąd strumień masy doprowadzanego i odprowadzanego węgla aktywnego będzie wynosił

$$\dot{G}_s = 398 \cdot 9,625 \cdot 10^{-2} = 38,31 \text{ kg/h}$$

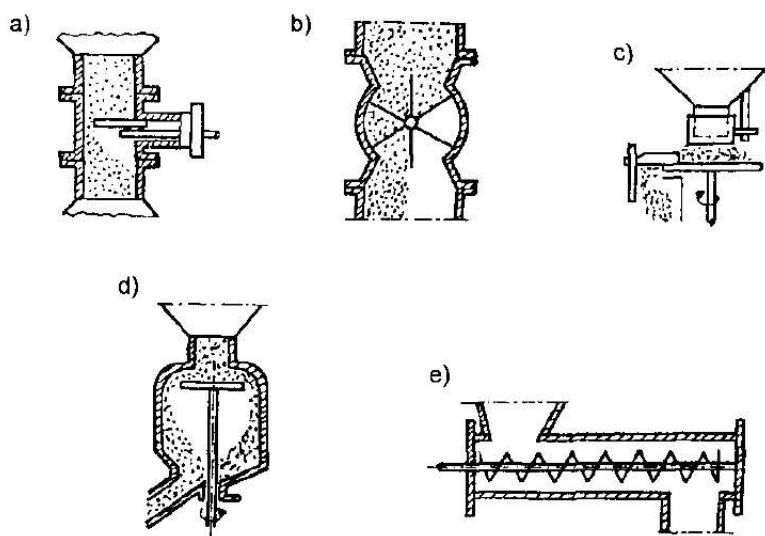
W ciągu godziny należy wymienić 38,31 kg adsorbentu.

Do ciągłego doprowadzania i usuwania złoża z adsorbera służą różnego rodzaju dozowniki. Do typowych dozowników dla fazy stałej należą: zaworowy, sekcyjny (łopatkowy), talerzowy i ślimakowy, które przedstawiono na rys. 13.16.

Najprostszym w regulacji i nie powodującym ścierania adsorbentu jest **dozownik zaworowy** (a). Stosuje się go w aparatach przemysłowych. Natomiast w instalacjach laboratoryjnych nie ma większego zastosowania, gdyż przy małych otworach, jakie są w małych urządzeniach, następowałoby zatykanie zaworu.

**Dozownik sekcyjny (łopatkowy)** (b). Dozownik sekcyjny ma bęben łopatkowy składający się z 3 – 12 sekcji. Materiał dostający się przez lej zasypo-





RYS. 13.16. Typy dozowników

*a* – zaworowy, *b* – sekcyjny, *c* i *d* – talerzowe, *e* – ślimakowy

wy wypełnia sekcje tworzone przez łopatki oraz ścianki czołowe bębna i okresowo równomiernie wysypuje się podczas obrotu bębna.

**Dozowniki talerzowe** (c) i (d). W dozownikach tych wzdłuż osi pionowej obraca się okrągły talerz. Nad nim znajduje się podnoszony kołnierz, który przesuwają się wzdłuż zasypu zasobnika. Materiał, po wysypaniu na talerz rozmieszcza się w nim, tworząc warstwę w kształcie ściętego stożka. Przy obrocie talerza część materiału zdejmują z niego zgarniacz do urządzenia odbiorczego. Doprowadzenie materiału reguluje się przez podnoszenie i opuszczanie kołnierza lub zmianę położenia zgarniacza i głębokości jego weinania się w warstwę materiału na talerzu.

**Dozownik ślimakowy** (e). Dozownik ten ma formę zakrytego koryta, w którym obraca się wał śrubowy lub wał z łopatkami zamocowanymi ukośnie. Do istotnych zalet tego dozownika należą

- a) zwarta budowa,
- b) prosta i tania produkcja,
- c) szczelność,
- d) dokładność dozowania,
- e) możliwość zmian wydajności w dużym zakresie.

Jeżeli odległość między korpusem a zwojem ślimaka będzie wynosiła ok. 10 mm, to prawie całkowicie można wyeliminować rozdrabnianie adsorbentu.

Do wzbogacania ubogich gazów ziemnych, rozdzielu mieszanin węglowodorów gazowych i osuszania powietrza stosuje się hipersorpcję [12]. Jest to proces adsorpcji prowadzony pod zwiększonym ciśnieniem w sposób ciągły i przeciwpłukowy. Ziarnisty adsorbent osuwa się do dolnej części kolumny adsorpcyjnej, natomiast z tej części płynie ku górze – w przeciwpłukie – miesza-



prowadza się z górnej części strefy III. Regenerowany adsorbent przepływa następnie przez urządzenie wyładowcze, regulujące szybkość usuwania adsorbentu i dostaje się do zbiornika. Za pomocą dmuchawy kieruje się gaz transportujący do tego zbiornika, skąd adsorbent wraz ze strumieniem gazu dostaje się do zasobnika, a następnie zsypuje do rurek chłodnicy wodnej. Tu ochładza się go i ponownie kieruje do strefy adsorpcyjnej. Jeżeli na skutek dobrego chłodzenia zagwarantujemy izotermiczny przebieg procesu, obliczenie hipersorpcji możemy przeprowadzić tak samo, jak dla procesu adsorpcji pod normalnym ciśnieniem.

Adsorpcja w fazie fluidalnej jest prowadzona w aparatach o działaniu periodycznym lub w instalacjach umożliwiających oczyszczanie powietrza w sposób ciągły [22]. W przypadku aparatów periodycznych czas działania ochronnego oblicza się z uproszczonego równania Szilowa

$$\tau_p = KH \quad (13.112)$$

Zaletą fazy fluidalnej jest możliwość odprowadzenia z układu znacznych ilości ciepła wydzielającego się w procesie adsorpcji przez zainstalowanie w kolumnie wymienników ciepła. Natomiast wadą jest duża ścieralność kruchych materiałów ziarnistych, na których przebiega proces adsorpcji. Przy obliczaniu wymiarów kolumny adsorpcyjnej niezbędna jest znajomość krytycznej prędkości fluidyzacji  $w_K$ , przy której złożo nieruchome przechodzi w fazę fluidalną, a także prędkości wywiewania  $w_u$  adsorbentu aparatu. Obie te wielkości można obliczać z równań zalecanych w pracy Pawłowa i wsp. [15]

$$Re_K = \frac{Ar}{1400 + 5,22\sqrt{Ar}} \quad (13.113)$$

$$Re_u = \frac{Ar}{18 + 0,61\sqrt{Ar}} \quad (13.114)$$

$$Ar = \frac{d_z^3(\rho_p - \rho_g)g\rho_g}{\mu^2} \quad (13.115)$$

gdzie:  $Re_K$  – liczba Reynoldsa, przy której rozpoczyna się proces fluidyzacji,  $Re_u$  – liczba Reynoldsa, przy której następuje wywiewanie ziaren z adsorbera,  $Ar$  – liczba Archimedes,  $d_z$  – średnica ziaren, m,  $\rho_p$  – gęstość ziaren,  $\text{kg/m}^3$ ,  $\rho_g$  – gęstość gazu,  $\text{kg/m}^3$ ,  $\mu$  – lepkość gazu,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ .

W następnej kolejności obliczamy  $w_K$  i  $w_u$  ze wzorów

$$w_K = \frac{Re_K \mu}{d_z \rho_g} \quad (13.116)$$

$$w_u = \frac{Re_u \mu}{d_z \rho_g} \quad (13.117)$$

Prędkość fluidyzacji „ $w$ ” jest zawarta w przedziale

$$w_K < w < w_u$$

Dla większości przypadków prędkość gazu podczas fluidyzacji jest 1,5 – 3-krotnie większa od prędkości krytycznej. Znajac strumień objętościowy oczyszczanego gazu  $\dot{V}_g$  oraz prędkość pozorną gazu w adsorberze oblicza się średnicę adsorbera z równania

$$D = \sqrt{\frac{4\dot{V}_g}{\pi w_p}} \quad (13.118)$$

Ważną wielkością potrzebną do obliczania wysokości fazy fluidalnej w kolumnie jest objętość złoża, potrzebna do osiągnięcia założonego stopnia adsorpcji. Objętość złoża fluidalnego oblicza się z następującego równania

$$V_z = \frac{\dot{V}_g}{\beta_v} \int_{c_p}^{c_k} \frac{dc}{c - c^*(a)} \quad (13.119)$$

gdzie:  $V_z$  – objętość złoża,  $m^3$ ,  $\dot{V}_g$  – strumień objętościowy gazu,  $c, c^*$  – stężenie adsorptywu na linii operacyjnej i linii równowagi,  $kg/m^3$ ,  $\beta_v$  – objętościowy współczynnik wnikania masy,  $l/s$ .

Znajac objętość złoża  $V_z$  i średnicę adsorbera  $D$ , obliczamy wysokość fazy fluidalnej  $H$  aparatu pracującego w sposób ciągły

$$H = \frac{4V_z}{\pi D^2} \quad (13.120)$$

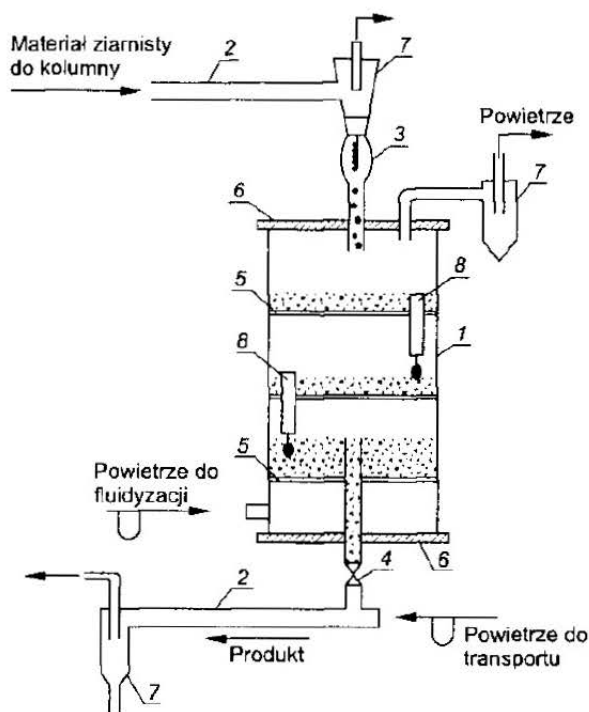
Spośród aparatów pracujących metodą ciągłą najczęściej są stosowane aparaty półkowe. Na rysunku 13.18 przedstawiono schemat półkowego aparatu fluidyzacyjnego. Doprowadzanie i odprowadzanie materiału ziarnistego może odbywać się pneumatycznie, podobnie jak na rys. 13.17. Stosowane są również podajniki mechaniczne, jak np. przenośniki ślimakowe. Do półkowej kolumny fluidyzacyjnej materiał ziarnisty doprowadza się od góry, a odprowadza od dołu. Gaz przepływający w przeciwnym kierunku porywa pewną ilość pyłów, które oddziela się następnie w cyklonie. Półki stosowane w aparaturze fluidyzacyjnej można najogólniej podzielić na:

- półki z przepuszczalnymi dnami sitowymi,
- półki wyposażone w przesypy.

W praktyce przemysłowej stosowane są różnego typu przesypy, jak np.:

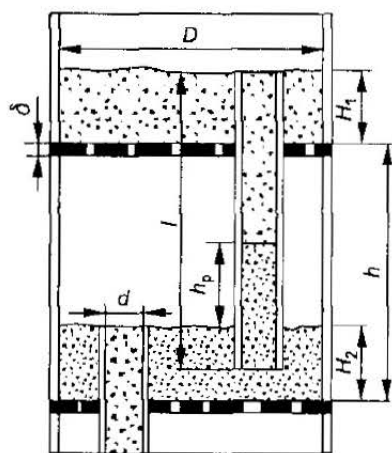
- przesypy otwarte,
- przesypy wyposażone w regulator natężenia przepływu ziaren ciała stałego,
- przesypy inżektorowe.

Jest to podział ogólny i każdy z typów przesypów ma pewne odmiany. Niemal wszystkie pracują na zasadzie wytworzenia ściślej ruchomej warstwy w rurze. W przypadku otwartych przesypów warstwa ta wytwarza się wskutek zanurzenia dolnego końca rury przesypowej w fazie fluidalnej znajdującej się na niższej półce (rys. 13.19).



RYŚ. 13.18. Uproszczony schemat typowego półkowego aparatu fluidyzacyjnego pracującego w sposób ciągły

1 – kolumna, 2 – rury transportu pneumatycznego, 3 – zasobnik materiału ziarnistego, 4 – zawór, 5 – półki, 6 – dna, 7 – cyklony, 8 – przesypy



RYŚ. 13.19. Schemat pracy przesypu

$D$  – średnica kolumny,  $H_1$ ,  $H_2$  – wysokości złoża na półkach,  $d$  – średnica przesypu,  $h$  – odstęp między półkami,  $l$  – długość przesypu,  $\delta$  – grubość półki,  $h_0$  – wysokość złoża w przesypie

Podstawową metodę obliczania tego typu przesypów opracował Rose [17]. Aby określić wysokość warstwy w przesypie  $h_p$ , należy rozpatrzyć przypadek stacjonarny, w którym następuje transport materiału między półkami. Dla tego przypadku

$$(1 - \varepsilon_A) \rho_s \bar{g} H_1 + \Delta p_A = (1 - \varepsilon_p) \rho_s \bar{g} h_p + \Delta p_p \quad (13.121)$$

stąd

$$h_p = \frac{H_1(1 - \varepsilon_A)}{1 - \varepsilon_p} + \frac{\Delta p_A}{(1 - \varepsilon_p) \rho_s \bar{g}} - \frac{\Delta p_p}{(1 - \varepsilon_p) \rho_s \bar{g}} \quad (13.122)$$

gdzie:  $h_p$  – wysokość warstwy w przesypie, m,  $H_1$  – wysokość fazy fluidalnej na półce górnej, m,  $\varepsilon_A$  – porowatość fazy fluidalnej na półce,  $\varepsilon_p$  – porowatość złoża w przesypie,  $\rho_s$  – gęstość ciała stałego,  $\text{kg/m}^3$ ,  $\Delta p_A$  – spadek ciśnienia na pustej półce, Pa,  $\Delta p_p$  – spadek ciśnienia w pustej rurze przesypu, Pa.

Ponieważ wartość  $\Delta p_p$  jest bardzo mała, stąd

$$h_p = \frac{1 - \varepsilon_A}{1 - \varepsilon_p} H_1 + \frac{\Delta p_A}{(1 - \varepsilon_p) \rho_s \bar{g}} \quad (13.123)$$

Wysokość złoża w przesypie zależy od ciśnienia przepływającego gazu oraz od ilości napływającej od góry substancji stałej. Jeżeli ilość napływającego ciała stałego jest niewielka, to wypływ cząstek ciała stałego z przesypu jest spowodowany wypłynięciem do przesypu innej cząstki. W przypadkach napływu do przesypu większej ilości ciała stałego powstaje duża różnica ciśnień, powodująca jednocześnie wypływ tego ciała. Prędkość gazu w przesypie może być mniejsza od prędkości krytycznej fluidyzacji. Dochodzi wówczas do powstania złoża wędrującego, którego zachowanie reguluje siła ciężkości, opór warstwy fazy fluidalnej i opór ścianek. Opór stawiany przez fazę fluidalną nazywamy oporem wypływu. Na podstawie rozważań teoretycznych i wyników doświadczalnych, Rose [17] wyprowadził równanie do obliczania wielkości strumienia ciała stałego wypływającego z przesypu

$$\dot{G}_{sp} = 2,29 \cdot 10^{-20} d_p^{4,5} (w - w_K)^4 \rho \sqrt{2 \bar{g} h_p} \quad (13.124)$$

gdzie:  $\dot{G}_{sp}$  – strumień masy ciała stałego wypływającego z przesypu,  $\text{kg/h}$ ,  $d_p$  – średnica przesypu, m,  $w$  – prędkość gazu,  $\text{m/s}$ ,  $w_K$  – prędkość krytyczna,  $\text{m/s}$ ,  $\rho$  – gęstość gazu,  $\text{kg/m}^3$ ,  $h_p$  – wysokość warstwy w przesypie, m,  $\bar{g} = 9,81 \text{ m/s}^2$ .

Wysokość złoża na półce ustala się na podstawie obserwacji pracy urządzeń laboratoryjnych i przemysłowych. Najczęściej przyjmuje się taką warstwę, przy której wysokość fazy fluidalnej jest równa połowie średnicy kolumny.

Liczbę półek oblicza się na podstawie znajomości praw dotyczących procesu wymiany masy. Przy określaniu swobodnego przekroju półek należy dążyć, aby materiał ziarnisty był dobrze mieszany. Dotyczy to szczególnie re-

aktorów, w których zachodzą procesy cieplne. W celu osiągnięcia trwałej fluidyzacji i małego oporu hydraulicznego, półka powinna mieć w pełni określony optymalny przekrój swobodny. Akopian [2] wyprowadził równanie, za pomocą którego można obliczać optymalną powierzchnię swobodną  $A_s$  dolnej półki

$$A_s = 0,17w^{0,9} \quad (13.125)$$

gdzie:  $A_s$  – optymalna powierzchnia swobodna półki,  $m^2/m^2$ ,  $w$  – prędkość gazu,  $m/s$ .

W przypadku aparatu wielostopniowego, przy obliczaniu przekroju swobodnego każdej następnej półki nieodzowne jest przestrzeganie warunku, aby prędkość gazu w otworach wszystkich półek była jednakowa.

Dla cztero- i pięciopółkowych adsorberów Zemskow [21] zaleca, aby swobodna powierzchnia najwyższej półki wynosiła 12,3%, a pozostałych półek 24 % całkowitej powierzchni. Odstęp między półkami powinien być tak dobrany, aby uniknąć transportu materiału ziarnistego z półek niższych na wyższe. Do obliczania odstępu między półkami o powierzchni swobodnej 2% – 10% Akopian wyprowadził równanie

$$\frac{h}{d} = 1,7W^{0,56} \left( \frac{D}{H} \right)^{0,3} \quad (13.126)$$

gdzie:  $h$  – odstęp między półkami,  $m$ ,  $D$  – średnica kolumny,  $m$ ,  $W$  – liczba fluidyzacji oznaczająca stosunek prędkości gazu do prędkości krytycznej fluidyzacji,  $H$  – wysokość warstwy na półce,  $m$ .

## Literatura

1. Aerow M.E., Umnik N.N.: *Ž. Tech. Fiz.* 1961. 21, 11, 1351.
2. Akopian L.A.: *Chim. Prom.* 1960. 6, 23.
3. Fomkin I.: *On the adsorption of CO<sub>2</sub> by active carbons*. *Chimia*. 1993. 47, 213.
4. Jędrzejak A., Paderewski M.: *Int. Chem. Eng.* 1988. 28, 707.
5. Koch R., Kozioł A.: *Dyfuzyjno-ciepłoty rozdział substancji*. Warszawa. WNT 1994.
6. Kuropka J.: *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych*. Wrocław. Politechnika Wrocławska 1996.
7. Lubimow J.V., Smirnow N.J.: *Z. Prikl. Chim.* 1946. 11, 1691.
8. Mersmann A., Bürger G.G., Scholl S.: *Chem.-Ing.-Tech.* 1991. 63, 9, 892.
9. Michaels A.S.: *Ind. Eng. Chem.* 1952. 44, 1922.
10. Neretnicks J.: *Chem. Eng. Sci.* 1966. 31, 107.
11. Nikolaewskij K.M.: *Projektowanie rekuperacji letučių rastworitelej s adsorberami periodičeskogo dejstwija*. Moskwa 1961.
12. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin. Wyd. Pol. Szczecińskiej 1982.
13. Paderewski M.: *Hung. Journal of Ind. Chem.* 1996. 24, 143.
14. Paderewski M.: *Polish Journal of Applied Chem.* 1995. 3, 385.

15. Pawłó K.F., Romankow P.G., Noskow A.A.: *Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej*. Warszawa. WNT 1971.
16. Płanowski A.N., Ramm V.N., Kagan S.Z.: *Procesy i aparaty w technologii chemicznej*. Warszawa. WNT 1974.
17. Rose K., Viechweg H., Winterstein G.: *Chem. Techn.* 1949. 14, 719.
18. Szilów N.A., Lepin A.: *Ž. Prom. Fiz. Chim.* 1928. 61, 1107.
19. Wicke E.: *Kolloid Z.* 1939. 3, 295.
20. Wilson Z.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1940. 6, 1583.
21. Zemskow I.F.: *Chim. Mass.* 1960. 2, 4.
22. Źądło J.: *Ogólna metoda projektowania adsorberów fluidalnych w pracy ciągłej*. Zesz. Nauk. nr 1. Kraków. Politechnika Krakowska 1979.
23. Źuchowickij J., Zabieżyńskij A.A., Tichonow A.N.: *Ž. Fiz. Chim.* 1946. 19, 253.



## Modele matematyczne dynamiki adsorpcji jednego składnika

---

Dokładny opis matematyczny procesu adsorpcji na nieruchomym złożu jest bardzo trudny do rozwiązania. Z tego też powodu stosuje się wiele założeń upraszczających. Zadaniem modelu jest uzyskanie niezbędnych informacji na temat stężenia adsorptywu, wielkości adsorpcji, temperatury adsorbentu i przepływającego gazu wzdłuż wysokości złoża w dowolnym momencie.

### 14.1. Modelowanie procesu dynamiki izotermicznej adsorpcji

Najczęściej do modelowania procesu dynamiki izotermicznej adsorpcji przyjmuje się następujące założenia:

- 1) strumień objętościowy płynu jest wartością stałą,
- 2) płyn jest nieściśliwy,
- 3) złoże jest jednorodne a porowatość złoża w każdym przekroju kolumny jest stałą,
- 4) opór wnikanía masy występuje w obu fazach,
- 5) współczynnik przenikania masy w trakcie procesu jest stały,
- 6) wielkość adsorpcji w całym przekroju ziarna jest taka sama i pozostaje w równowadze ze stężeniem adsorptywu na powierzchni rozdziału faz,
- 7) transport masy adsorptywu wzdłuż kolumny odbywa się zarówno w wyniku przepływu płynu zawierającego adsorptyw, jak i na drodze dyfuzji osiowej.

Dyfuzją osiową nazywamy transport masy w kierunku przepływu płynu, który jest spowodowany

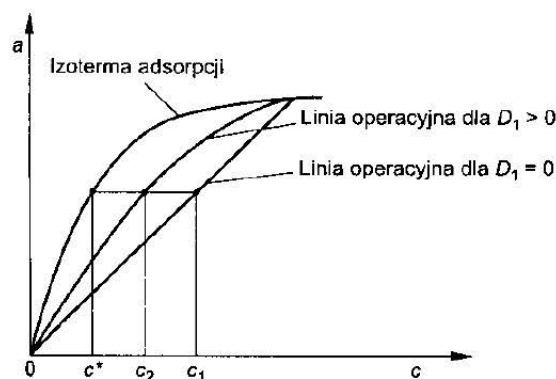
a) fluktuacją prędkości płynu,

b) nierównomiernym rozkładem strumienia w poszczególnych elementach przekroju poprzecznego złoża (efekt przyścienny),

c) mieszaniem konwekcyjnym,

d) dyfuzją molekularną adsorptywu w płynie.

Wielkość współczynnika dyfuzji osiowej ma wpływ na wartość siły napędowej procesu [3], [7]. Na rysunku 14.1 przedstawiono wpływ dyfuzji osiowej na siłę napędową procesu adsorpcji. W przypadku braku dyfuzji osiowej  $D_L = 0$ , a linia operacyjna naniesiona na wykres izotermy adsorpcji jest linią prostą. Jeżeli  $D_L > 0$ , to uzyskujemy krzywoliniowy przebieg linii operacyjnej.



RYŚ. 14.1. Wpływ wielkości dyfuzji osiowej na wielkość siły napędowej procesu

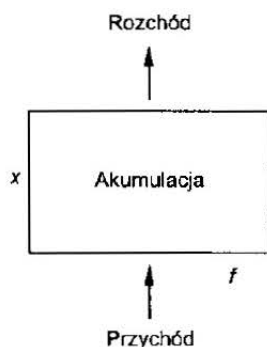
Dla linii operacyjnej  $D_L = 0$  a siła napędowa procesu  $\Delta c_1 = c_1 - c^*$  jest największa. Natomiast po uwzględnieniu dyfuzji osiowej  $D_L > 0$  a siła napędowa procesu wynosi  $\Delta c_2 = c_2 - c^*$  i maleje ze wzrostem współczynnika dyfuzji osiowej.

Rozpatrzmy teraz proces wymiany masy w kolumnie wypełnionej nieruchomym złożem adsorbentu. Przez wypełnienie przepływa strumień płynu inertnego  $\dot{V}_s$  zawierającego adsorptyw o stężeniu  $c$ . Za podstawę do rozważania przyjmujemy wycinek kolumny (rys. 14.2) o przekroju poprzecznym  $f$  i wysokości  $dx$ . Najczęściej wielkość adsorpcji definiujemy jako stosunek masy zaadsorbowanej substancji do masy adsorbentu. W tym przypadku wygodniej jest korzystać z wielkości adsorpcji odniesionej do objętości złoża

$$a' = \rho_n a \quad (14.1)$$

gdzie:  $a'$  – adsorpcja odniesiona do objętości złoża adsorbentu,  $\text{kg/m}^3$ ,  $a$  – adsorpcja odniesiona do masy adsorbentu,  $\text{kg/kg}$ ,  $\rho_n$  – gęstość nasypowa adsorbentu,  $\text{kg/m}^3$ .

W trakcie adsorpcji gęstość nasypowa adsorbentu nie ulega zmianie, stąd po zróżniczkowaniu wzoru (14.1) otrzymujemy



RYS. 14.2. Komórka kontrolna

$$da' = \rho_n da \quad (14.2)$$

Jeżeli szybkość adsorpcji określimy jako pochodną adsorpcji względem czasu, to strumień masowy pochłanianego adsorptywu  $d\dot{m}$  z objętości  $dV$  możemy opisać równaniem

$$d\dot{m} = \rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} dV \quad (14.3)$$

Szybkość usuwania adsorptywu z płynu obojętnego w objętość  $dV$  złoża w procesie adsorpcji można opisać zależnością

$$d\dot{m} = k_v (c - c^*) dV \quad (14.4)$$

gdzie:  $\dot{m}$  – strumień masowy adsorbowanej substancji, kg/s,  $k_v$  – objętościowy współczynnik przenikania masy, 1/s,  $c$  – stężenie adsorptywu w rdzeniu płynu, kg/m<sup>3</sup>,  $c^*$  – stężenie równowagowe na powierzchni ziaren adsorbentu odpowiadające wielkości adsorpcji  $a'$ , kg/m<sup>3</sup>.

Porównując równania (14.3) i (14.4) otrzymujemy

$$k_v (c - c^*) = \rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} \quad (14.5)$$

Współczynnik przenikania masy od rdzenia fazy gazowej do wnętrza ziaren  $k_v$  można obliczać z równania zaproponowanego przez Zikanową i wsp. [23] w postaci

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{\beta_{v,g}} + \frac{1}{\beta_{v,s}} \quad (14.6)$$

Współczynnik wnikania masy po stronie gazowej oblicza się ze wzorów kryterialnych podanych w rozdz. 13, a współczynnik wnikania masy  $\beta_{v,s}$  po stronie fazy stałej można obliczać ze wzoru Zikanowej. Wartość tego współczynnika zależy od rodzaju adsorbentu  $\gamma$ , porowatości wewnętrznej ziarna  $\varepsilon_z$ , dyfuzji w porach  $D_p$  i promienia ziarna  $R$

$$\beta_{s,v} = \frac{\gamma(1 - \varepsilon_z)D_p}{R^2} \quad (14.7)$$

Współczynnik  $\gamma$  wg Zikanowej [23] dla węgli aktywnych wynosi  $8,5 \pm 1,8$ . Bikson i Todes [3], [19] rozważali przypadek przenikania adsorptywu ze strumienia płynu do wnętrza warstwy porowatych ziaren adsorbentu. W swoim modelu przyjęli, że podczas adsorpcji występuje osiowa dyfuzja, a izotermę adsorpcji można opisać równaniem Langmuira. Badacze ci założyli, że w obliczeniach wymiany masy znacznie prościej jest przyjąć liniowy przebieg linii operacyjnej, podobnie jak w przypadku, gdy  $D_L = 0$ , a wpływ dyfuzji osiowej na przebieg procesu uwzględnić we współczynniku przenikania masy. W wyniku tych założeń wyprowadzono wzór

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{\beta_{v,g}} + \frac{1}{\beta_{v,s}} + \frac{w_p^2}{D_L} \quad (14.8)$$

Ten sposób postępowania wykorzystwała również w swojej pracy E. Gabruś [6] przy modelowaniu procesu osuszania *n*-butanolu metodą adsorpcyjną.

Bilans masy w komórce kontrolnej o powierzchni  $f$  i wysokości  $dx$  wypełnionej adsorbentem o porowatości złoża  $\varepsilon$  przedstawia się następująco:

Przychód = Rozchód + Akumulacja w płynie + Akumulacja w ciele stałym

Dla czasu  $d\tau$  bilans można zapisać

$$dm_1 + dm_2 = dm_3 + dm_4 + dm_5 + dm_6 \quad (14.9)$$

Po stronie przychodu mamy dwie pozycje.

1. Masę adsorptywu dostarczoną do komórki z przepływającym płynem, wyrażoną wzorem

$$dm_1 = \dot{V}_s c d\tau \quad (14.10)$$

lub

$$dm_1 = w_p f c d\tau \quad (14.11)$$

gdzie:  $m_1$  – masa dopływającego adsorptywu, kg,  $\dot{V}_s$  – strumień objętościowy płynu,  $m^3/s$ ,  $c$  – stężenie adsorptywu,  $kg/m^3$ ,  $\tau$  – czas, s,  $w_p$  – prędkość pozorną płynu liczona w odniesieniu do pustego przekroju kolumny,  $m/s$ ,  $f$  – pole przekroju kolumny,  $m^2$ .

2. Masę adsorptywu dostarczoną do komórki kontrolnej w wyniku dyfuzji osiowej, którą można opisać pierwszym równaniem Ficka

$$dm_2 = -f \varepsilon D_L \frac{\partial c}{\partial x} d\tau \quad (14.12)$$

gdzie:  $\varepsilon$  – porowatość złoża,  $D_L$  – współczynnik dyfuzji osiowej,  $m^2/s$ .

Po stronie rozchodu mamy natomiast cztery pozycje.

1. Masę adsorptywu opuszczającą komórkę w wyniku unoszenia jej w strumieniu płynu

$$dm_3 = w_p f \left( c - \frac{\partial c}{\partial x} dx \right) d\tau \quad (14.13)$$

2. Masę adsorptywu usuwaną z komórki w wyniku działania dyfuzji osiowej

$$dm_4 = -f \varepsilon D_L \left( \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) dx d\tau \quad (14.14)$$

3. Masę adsorptywu zaadsorbowaną na złożu (akumulacja w ciele stałym)

$$dm_5 = k_v (c - c^*) V_k d\tau \quad (14.15)$$

4. Akumulację adsorptywu w płynie znajdującym się w komórce

$$dm_6 = \varepsilon V_k dc \quad (14.16)$$

gdzie  $V_k$  – objętość komórki kontrolnej,  $m^3$ .

Po podstawieniu zależności (14.11) do (14.16) oraz (14.5) do (14.9) i po ich rozwiązaniu otrzymuje się wyrażenie

$$\rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} + w_p \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (14.17)$$

Jeżeli

$$\varepsilon D_L = D_L'' \quad (14.18)$$

to

$$\rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} + w_p \frac{\partial c}{\partial x} = D_L'' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (14.19)$$

Najczęściej przyjmuje się, że efekt dyfuzji osiowej jest bardzo mały i może być pominięty i wtedy po uproszczeniu otrzymujemy

$$\rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} + w_p \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (14.20)$$

Jeżeli przyjmiemy, że gradient stężenia  $\partial c / \partial \tau$  dotyczy całej komórki kontrolnej oraz że

$$\rho_n da = da' \quad (14.21)$$

to otrzymane równanie bilansu masy staje się identyczne z zależnościami podanymi przez innych autorów [5], [17], [18], [19]

$$\frac{\partial a'}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + w_p \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (14.22)$$

Równowagę adsorpcyjną opisuje równanie

$$a' = f(c) \quad (14.23)$$

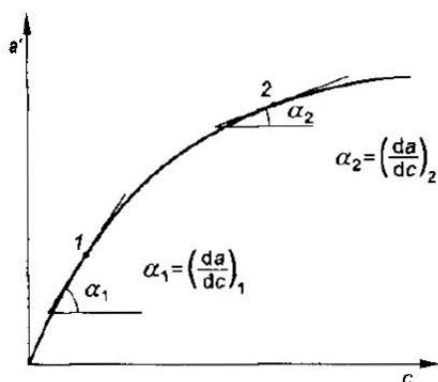
Do rozwiązania równań (14.22) i (14.23) Wilson [22] przyjął liniową izotermę adsorpcji i prostokątny front adsorpcji, dla którego  $\partial c / \partial x = \infty$ .

W wyniku tego uzyskał równanie umożliwiające obliczenie prędkości przemieszczania się frontu adsorpcji  $u$ , tj. punktów o takim samym stężeniu adsorptywu wzdłuż wysokości złoża

$$u = w_p \frac{c_0}{c_0 + a'_0} \quad (14.24)$$

Natomiast Wicke [21] rozważał wpływ krzywizny izotermy adsorpcji na prędkość przesuwania się frontu adsorpcji dla  $\partial c / \partial x \rightarrow \infty$ . W tym przypadku prędkość przemieszczania się punktów stężenia adsorptywu leżących na krzywej wyjścia można obliczać z zależności

$$u_i = \frac{w_p}{1 + f(c_i)} \quad (14.25)$$



RYS. 14.3. Wpływ krzywizny wypukłej izotermy adsorpcji na wielkość pochodnej  $da'/dc$

Dla prostoliniowej izotermy adsorpcji prędkość przesuwania się frontu adsorpcji wzdłuż wysokości złoża adsorbentu jest stała. W przypadku najczęściej spotykanych izoterm wypukłych pochodne  $da'/dc$  dla punktów 1 i 2 mają różne wartości.

Jeżeli

$$\left( \frac{da'}{dc} \right)_1 > \left( \frac{da'}{dc} \right)_2 \quad (14.26)$$

To  $u_1 < u_2$ , co oznacza, że strefy adsorpcji ulegają zwięźnaniu.

Natomiast Todes [18] w swoich badaniach nad dynamiką adsorpcji z fazy gazowej wykazał, że nakładają się wpływy dyfuzji osiowej i kształtu izotermy adsorpcji. Wynika stąd, że uformowany front adsorpcji nawet przy wypukłej izotermie adsorpcji będzie się przemieszczał wzdłuż kolumny ze stałą prędkością. Do obliczeń można korzystać z równania Wilsona.

Zasadniczym celem modelowania dynamiki adsorpcji jest opracowanie metody obliczania czasowo-przestrzennego rozkładu stężenia adsorptywu i adsorbentu oraz temperatury złoża i gazu w adsorberze. Poprawne sformułowanie

modelu umożliwia obliczanie czasu działania ochronnego złoża (czasu przebiecia) dla założonego stosunku stężenia końcowego adsorptywu do stężenia początkowego w oczyszczanym gazie. Obliczenia wykonuje się mając dane dotyczące izoterm adsorpcji, gęstości złoża, jego porowatości, lepkości płynu, prędkości płynu w kolumnie i współczynnika dyfuzji. Do obliczania współczynnika wnikańia masy korzysta się ze wzorów kryterialnych. Metody rozwiązywania różniczkowych równań opisujących modele izotermicznej nierównowagowej adsorpcji, podane w pracach [10], [16], [18] znalazły praktyczne zastosowanie do projektowania instalacji adsorpcyjnych. W przypadku, gdy w oczyszczanym gazie występuje małe stężenie adsorptywu, wówczas do obliczeń można wykorzystać metodę opracowaną przez Rosena [16]. Bardzo istotne znaczenie ma obliczenie czasu, po którym stężenie adsorptywu u wylotu z kolumny osiągnie założoną wartość  $c/c_0$ , gdzie  $c$  jest stężeniem adsorptywu w gazie wypływającym ze złoża adsorbentu, a  $c_0$  stężeniem w gazie wlotowym. Ogólne równanie Rosena ma postać

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + f(\lambda', \tau', \psi) \quad (14.27)$$

Występujące w tym równaniu wielkości  $\lambda'$ ,  $\tau'$  i  $\psi$  noszą nazwę parametrów charakterystycznych: długości, czasu i oporu przenoszenia masy

$$\lambda' = \frac{3D'K_aH}{zwR^2} \quad (14.28)$$

$$z = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (14.29)$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p} \quad (14.30)$$

$$K_a = \frac{a'_v}{c^*} \quad (14.31)$$

$$\tau' = \frac{2D'}{R^2} \left( \tau - \frac{H}{w} \right) \quad (14.32)$$

$$\psi = \frac{D'K_a}{Rk_{c,g}} \quad (14.33)$$

gdzie:  $D'$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji w ziarnie adsorbentu,  $m^2/s$ ,  $K_a$  – stała Henry'ego wyrażająca stosunek adsorpcji  $a'_v$  w  $kg/m^3$  ciała stałego do równowagowego stężenia  $c^*$  adsorptywu wyrażonego w  $kg/m^3$  gazu,  $H$  – wysokość złoża,  $m$ ,  $z$  – współczynnik,  $w$  – prędkość gazu w kanalikach złoża adsorbentu,  $m/s$ ,  $R$  – promień ziarna adsorbentu,  $m$ ,  $\varepsilon$  – porowatość złoża,  $\rho_p$ ,  $\rho_n$  – gęstość ziaren i gęstość nasypowa,  $kg/m^3$ ,  $a'_v$  – adsorpcja wyrażona w  $kg/m^3$  złoża,  $c^*$  – równowagowe stężenie adsorptywu,  $kg/m^3$ ,  $\tau$  – czas adsorpcji,

$k_{c,g}$  – współczynnik wnikania adsorptywu z fazy gazowej do powierzchni ziaren, m/s. Wartość współczynnika  $k_{c,g}$  obliczamy ze wzoru kryterialnego

$$Sh_z = C Re_z^A Sc^B \quad (14.34)$$

$$Sh_z = \frac{d_z k_{c,g}}{D} \quad (14.35)$$

$$Re_z = \frac{w d_z \rho}{\mu} \quad (14.36)$$

$$Sc = \frac{\mu}{D \rho} \quad (14.37)$$

$$d_z = \frac{4\varepsilon}{a_s} \quad (14.38)$$

gdzie:  $d_z$  – zastępcza średnica kanalików w złożu adsorbentu, m,  $D$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji adsorptywu w fazie gazowej,  $m^2/s$ ,  $\mu$  – lepkość gazu,  $Pa \cdot s$ ,  $a_s$  – powierzchnia właściwa złoża,  $m^2/m^3$ ,  $\rho$  – gęstość gazu,  $kg/m^3$ .

Ogólną zależność przedstawioną równaniem (14.27) Rosen [16] przekształcił do postaci, dzięki której można obliczać podstawowe wielkości potrzebne do projektowania adsorberów

$$\frac{c}{c_z} = \frac{1}{2} \left[ 1 + erf \left\{ \frac{\frac{3}{2} \frac{\tau'}{\lambda'} - 1}{2 \sqrt{\frac{1+5\psi}{5\lambda'}}} \right\} \right] \quad (14.39)$$

W większości przypadków  $5\psi \gg 1$  i równanie (14.39) można zapisać w formie prostszej, czyli

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + erf \left\{ \frac{\frac{3}{2} \frac{\tau'}{\lambda'} - 1}{2 \sqrt{\psi / \lambda'}} \right\} \right] \quad (14.40)$$

lub

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} [1 + erf E] \quad (14.41)$$

gdzie

$$E = \frac{\frac{3}{2} \frac{\tau'}{\lambda'} - 1}{2 \sqrt{\psi / \lambda'}} \quad (14.42)$$



Wielkość  $\operatorname{erf} E$  oznacza funkcję błędu, której wartość znajdujemy w tablicach matematycznych. Dla kilku przypadków wartość  $E$  zestawiono w tab. 14.1.

TABELA 14.1. Zależność wartości  $E$  od stosunku  $c/c_0$

$c/c_0$	$\operatorname{erf} E$	$E$
0,024	-0,952	-1,40
0,045	-0,910	-1,20
0,079	-0,842	-1,00
0,240	0,520	-0,50
0,500	0	0
0,715	0,430	0,40
0,920	0,840	1,00

**Przykład.** Korzystając z metody Rosena, obliczyć czas suszenia powietrza (czas przebiecia) na nieruchomym złożu silikażelu oraz wartość adsorpcji dynamicznej po zakończonym procesie przy następujących wartościach parametrów: średnica ziaren adsorbentu 1,72 mm, gęstość ziaren adsorbentu 1270 kg/m<sup>3</sup>, gęstość nasypową złoża 675 kg/m<sup>3</sup>, powierzchnia właściwa złoża 1850 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, strumień objętościowy powietrza 100 m<sup>3</sup>/godz., stężenie pary wodnej 3,2 g/m<sup>3</sup>, temperatura procesu 20°C, ciśnienie 1,025 · 10<sup>5</sup> Pa, lepkość gazu 1,75 · 10<sup>-5</sup> Pa · s, gęstość 1,2 kg/m<sup>3</sup>, współczynnik dyfuzji pary wodnej w powietrzu 2,36 · 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s, adsorpcja równowagowa pary wodnej na silikażelu stykającym się z powietrzem zawierającym 3,2 g pary wodnej w 1 m<sup>3</sup> powietrza 0,084 kg/kg. Należy przyjąć, że stężenie pary wodnej w powietrzu odlotowym po zakończeniu procesu będzie wynosiło 4,5 % stężenia wlotowego.

*Rozwiązanie*

1. Korzystając z równania (14.41) obliczamy wartość  $\operatorname{erf} E$  dla  $c/c_0 = 0,045$

$$\operatorname{erf} E = 2 \cdot 0,045 - 1 = -0,91$$

W tabeli 14.1 znajdujemy, że  $E = -1,2$ .

2. Następnie obliczamy wartość stosunku  $\psi/\lambda'$  występującego w równaniu (14.42), w celu obliczenia  $\tau/\lambda'$  dzielimy równanie (14.33) przez (14.28) i otrzymujemy

$$\frac{\psi}{\lambda'} = \frac{zwR}{3Hk_{cg}}$$

Współczynnik  $z$  obliczamy w następujący sposób:

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_u}{\rho_p} = \frac{1270 - 675}{1270} = 0,469$$

$$z = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} = \frac{0,469}{1 - 0,469} = 0,889$$

Prędkość powietrza w kanalikach złoża jest związana z prędkością pozorną  $w_p$  następującą zależnością

$$w = \frac{w_p}{\varepsilon}$$

$$w_p = \frac{4\dot{V}}{3600\pi d^2}$$

stąd

$$w = \frac{4\dot{V}}{3600\pi d^2 \varepsilon} = \frac{4 \cdot 100}{3600\pi \cdot 0,5^2 \cdot 0,469} = 0,302 \text{ m/s}$$

W celu dobrania stałej  $C$  i wykładników potęgowych do równania (13.59) w pierwszej kolejności obliczamy liczbę  $Re_z$ , a następnie liczbę Schmidta

$$Re_z = \frac{wd_z \rho}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho_g D}$$

$$d_z = \frac{4c}{a} = \frac{4 \cdot 0,469}{1850} = 1,014 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad Sc = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,2 \cdot 2,36 \cdot 10^{-5}}$$

$$Re_z = \frac{0,302 \cdot 1,014 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2}{1,75 \cdot 10^{-5}} \approx 21 \quad Sc = 0,618$$

W tabeli 10.5 znajdujemy, że dla  $Re_z = 21$   $C = 0,883$ ;  $A = 0,47$ ;  $B = 0,37$ . Stąd

$$Sh_z = 0,883 \cdot 21^{0,47} \cdot 0,618^{0,37} = 3,15$$

$$k_{s,g} = \frac{Sh D}{d_z} = \frac{3,15 \cdot 2,36 \cdot 10^{-5}}{1,014 \cdot 10^{-3}} = 0,0733 \text{ m/s}$$

Następnie obliczamy wartość stosunku  $\psi$  do  $\lambda'$

$$\frac{\psi}{\lambda'} = \frac{0,883 \cdot 0,302 \cdot 0,00086}{3 \cdot 0,5 \cdot 0,0733} = 2,086 \cdot 10^{-3}$$

W celu obliczenia wartości  $\tau'/\lambda'$  korzystamy z równania (14.42), do którego wstawiamy obliczone wartości  $(\psi/\lambda')$  i  $E$

$$\frac{\tau'}{\lambda'} = \frac{2}{3} \left[ 1 - 2 \cdot 1,2 \sqrt{2,086 \cdot 10^{-3}} \right] = 0,594$$

Wartość  $\tau'/\lambda'$  możemy także obliczyć, jeżeli podzielimy równanie (14.32) przez (14.28)

$$\frac{\tau'}{\lambda'} = \frac{2zw \left( \tau - \frac{H}{w} \right)}{3K_a H}$$

Stałą Henry'ego  $K_a$  obliczamy z zależności

$$K_a = \frac{a'_v}{c^*} = \frac{a \rho_n}{c^*} = \frac{0,084 \cdot 675}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 1,772 \cdot 10^4 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$$\frac{\tau'}{\lambda'} = \frac{2 \cdot 0,883 \cdot 0,302 \left( \tau - \frac{0,500}{0,302} \right)}{3 \cdot 1,772 \cdot 10^4 \cdot 0,5}$$

stąd

$$\tau = 9,98 \cdot 10^4 \frac{\tau'}{\lambda'} + 1,66$$

Podstawiając za  $\tau'/\lambda'$  obliczoną poprzednio wartość 0,594 otrzymujemy

$$\tau = 4,97 \cdot 10^4 \cdot 0,594 + 1,66$$

$$\tau = 29505 \text{ s}$$

lub 8,2 godz.

Czas działania ochronnego wynosi 8 godz. i 12 min.

Następnie obliczamy adsorpcję dynamiczną.  
Do kolumny nasypuje się silikazelu w ilości

$$m_s = \frac{\pi d^2}{4} H \rho_n$$

$$m_s = \frac{3,14 \cdot 0,5^2}{4} 0,5 \cdot 675 = 66,23 \text{ kg}$$

W czasie procesu adsorpcji na silikazelu następuje adsorpcja pary wodnej, którą obliczamy ze wzoru

$$m_{H_2O} = V' \tau (c_0 - c_k)$$

$$c_k \ll c_0$$

stąd

$$m_{H_2O} = V' \tau c_0$$

$$m_{H_2O} \cong 100 \cdot 8,2 \cdot 0,0032 = 2,624 \text{ kg}$$

$$a_d = \frac{2,624}{66,23} = 0,0396$$

$$a_d \cong 0,0396 \text{ kg/kg}$$

Stąd

$$\frac{a^* - a_d}{a^*} 100 = \frac{0,084 - 0,0396}{0,084} 100 = 52,86 \%$$

Adsorpcja dynamiczna jest o 52,86 % niższa od adsorpcji równowagowej. Natomiast adsorpcja równowagowa dla stężenia  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  wynosi 0,084 kg/kg.

## 14.2. Modele adsorpcji nieizotermicznej

W przypadku, kiedy w gazie inertnym jest duże stężenie adsorptywu, to w procesie adsorpcji wydzielą się znaczna ilość ciepła, która ogrzewa złożę adsorbentu oraz gaz przepływający przez to złożę. Spotykamy się tutaj z powstawaniem fali termicznej przemieszczającej się wzdłuż złoża adsorbentu. W procesie nieizotermicznej adsorpcji strefa adsorpcji i fala termiczna przemieszczają się wzdłuż kolumny adsorpcyjnej z różnymi prędkościami.

Prędkość przemieszczania się strefy adsorpcji „ $u$ ” dla adsorpcji izotermicznej można obliczyć z równania

$$u \cong \frac{w_p c_0}{a'_0} \quad (14.43)$$

Bazując na bilansie cieplnym procesu uzyskuje się następujące równanie na prędkość  $W$  przesuwania się fali termicznej

$$W \cong \frac{w_p c'_g}{c'_s} \quad (14.44)$$

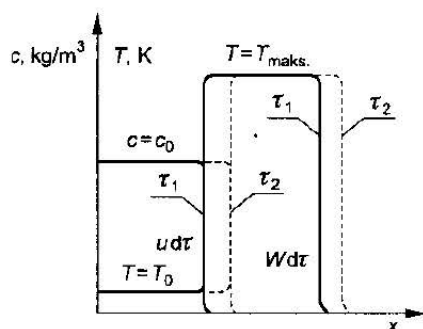
gdzie:  $w_p$  – pozorna prędkość gazu w adsorberze, m/s,  $c_0$  – stężenie adsorptywu w gazie wlotowym do adsorbera, kg/m<sup>3</sup>,  $a'_0$  – adsorpcja równowagowa, kg/m<sup>3</sup>,  $c'_g$  – ciepło właściwe gazu, kJ/(kg · K),  $c'_s$  – ciepło właściwe ciała stałego, kJ/(kg · K).

Dla przypadku równowagowej adsorpcji nieizotermicznej Aris i Amundson [2] wykazali, że fala termiczna porusza się szybciej od strefy wymiany masy, czyli

$$W > u \quad (14.45)$$

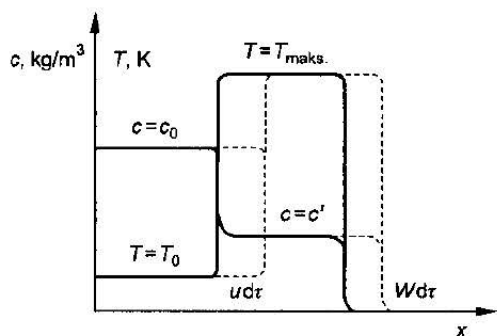
W tym przypadku ciepło wydzielające się w czasie adsorpcji nie ma większego wpływu na ten proces, ponieważ przebiega on już na ochłodzonym złożu adsorbentu. Strefa podwyższonej temperatury (fala termiczna) znajduje się przed strefą, w której zachodzi adsorpcja.

Powyższy przypadek nosi nazwę prostej fali termicznej. Profile fali termicznej i strefy adsorpcji wzdłuż wysokości złoża adsorbentu przedstawiono na rys. 14.4.



RYS. 14.4. Schemat rozkładu fali termicznej i strefy adsorpcji wzdłuż wysokości złoża dla  $W > u$

Pan i Basmadjian [14], [15] wykazali, że jest możliwe również zjawisko, kiedy strefa adsorpcji porusza się szybciej od fali termicznej. W tym przy-



RYS. 14.5. Rozkład fali termicznej i strefy adsorpcji dla przypadku, kiedy  $W < u$

padku adsorpcja przebiega w dwóch strefach, to jest w strefie chłodzenia adsorbentu i strefie gorącej, gdzie złożę jest ogrzewane ciepłem adsorpcji. Na rysunku 14.5 przedstawiono profil strefy wymiany masy i falę termiczną.

Ilość zaadsorbowanej masy zależy od temperatury złoża. Na odcinku, gdzie strefa adsorpcji pokrywa się z falą termiczną, adsorbuje się mniej adsorptywu ze względu na podwyższoną temperaturę adsorbentu. Obie strefy adsorpcji poruszają się z różnymi prędkościami  $u$  i  $W$ , co przedstawiono na rys. 14.5.

### 14.2.1. Model Lezina nieizotermicznej adsorpcji

Zagadnieniem modelowania procesu nieizotermicznej adsorpcji zajmował się Lezin [11], który w swoim modelu uwzględnił kinetykę procesu adsorpcji oraz wpływ przenikania ciepła z adsorbera do otoczenia. Do opisu równowagi adsorpcyjnej wykorzystał równania: Langmuira oraz Dubinina-Raduszkiewicza. Podstawy równania modelu Lezina są następujące:

1) bilans masy

$$\frac{\partial a'}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (14.46)$$

2) bilans ciepła

$$c'_s \frac{\partial T}{\partial \tau} + wc'_g \frac{\partial T}{\partial x} + \Delta H \frac{\partial a'}{\partial \tau} = \frac{4k_w T}{D} \quad (14.47)$$

3) kinetyka procesu

$$\frac{\partial a'}{\partial \tau} = \beta_v [c - f(a', T)] \quad (14.48)$$

4) równowaga adsorpcyjna

$$c^* = f(a', T) \quad (14.49)$$

gdzie:  $k_w$  – współczynnik przenikania ciepła od złoża do otoczenia,  $W/(m^2 \cdot K)$ ,  
 $D$  – średnica adsorbera, m.

W swoich rozważaniach Lezin przyjął, że o szybkości adsorpcji decyduje współczynnik wnikania masy  $\beta_v$ .

Drugim uproszczeniem modelu jest przyjęcie nieskończonego dużego współczynnika wnikania ciepła od fazy stałej do gazu.

### 14.2.2. Uproszczony model adsorpcji adiabatycznej

W pracy Lezina [11] przedstawiono uproszczony model adsorpcji adiabatycznej. Model ten opracowano przy następujących założeniach:

1) spadek ciśnienia w kolumnie jest nieznaczący, a prędkość przepływu gazu – stała,

- 2) brak promieniowego ruchu ciepła i masy,
- 3) brak dyfuzji osiowej,
- 4) brak gradientu temperatury w ziarnach.

Szybkość adsorpcji opisano równaniem

$$\frac{\partial a'}{\partial \tau} = k_v(c - c^*) \quad (14.50)$$

Współczynnik przenikania masy  $k_v$  obliczono na podstawie wzoru

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{\beta_{g,v}} + \frac{1}{\beta_{s,v}} \quad (14.51)$$

w którym objętościowy współczynnik wnikania masy  $\beta_{g,v}$  oblicza się z równania kryterialnego (13.105)

$$\beta_{v,g} = 1,6 \frac{Dw^{0,54} \rho^{0,54}}{\mu^{0,54} d_z^{1,46}}$$

a objętościowy współczynnik wnikania masy po stronie ziarna adsorbentu  $\beta_{v,s}$  z równania

$$\beta_{v,s} = \frac{8,5(1 - \varepsilon_z)D_e}{R^2} \quad (14.52)$$

Bilans masowy procesu przedstawiono dla elementu kolumny adsorpcyjnej wysokości  $dx$  i jednostkowego przekroju poprzecznego. Uzyskano równania różniczkowe

– dla fazy gazowej

$$w \frac{\partial c}{\partial x} + k_v(c - c^*) + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} = 0 \quad (14.53)$$

– dla fazy stałej

$$k_v(c - c^*) - \rho_n \frac{\partial a'}{\partial T} = 0 \quad (14.54)$$

Bilans energii przedstawiono następująco:

– dla fazy gazowej

$$-wc'_g \frac{\partial T_g}{\partial x} + \alpha_v(T_s - T_g) - \varepsilon c'_g \frac{\partial T_g}{\partial \tau} = 0 \quad (14.55)$$

– dla fazy stałej

$$\Delta H k_v(c - c^*) - \alpha_v(T_s - T_g) - \rho_n c'_s \frac{\partial T_s}{\partial \tau} = 0 \quad (14.56)$$

Współczynnik wnikania ciepła  $\alpha_v$  od złoza do gazu można obliczyć z równania kryterialnego podanego w pracy Lintona i Sutherlanda [12] w postaci

$$N_u = 0,582 \operatorname{Re}_z^{0,5} \quad (14.57)$$

Następnie przyjęto równowagę adsorpcyjną w postaci liniowej izoterm adsorpcji wyrażonej wzorem

$$a' = K_a c^* \quad (14.58)$$

Po uwzględnieniu równania (14.56) i uporządkowaniu wcześniej podanych równań otrzymujemy

– dla fazy gazowej

$$\left. \begin{aligned} w' \frac{\partial c}{\partial x} + k_v (c - c^*) + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} &= 0 \\ -wc'_g \frac{\partial T_g}{\partial x} + \alpha_v (T_s - T_g) - \varepsilon c'_g \frac{\partial T_g}{\partial \tau} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (14.59)$$

– dla fazy stałej

$$\left. \begin{aligned} k_v (c - c^*) - K_a \rho_n \frac{\partial c^*}{\partial \tau} &= 0 \\ \Delta H k_v (c - c^*) + \alpha_v (T_s - T_g) + \rho_n c'_s \frac{\partial T_s}{\partial \tau} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (14.60)$$

Warunki początkowe i brzegowe są następujące:

$$\begin{aligned} \tau = 0, \quad x > 0, \quad c = c^* = 0, \quad T_g = T_s = T_0 \\ x = 0, \quad \tau > 0, \quad c = c_0, \quad T_g = T_0 \end{aligned}$$

Wymienionego układu równań nie można rozwiązać analitycznie. Dlatego do ich rozwiązania wykorzystano metodę charakterystyk, przedstawioną w pracy Arisa i Amundsona [2]. Zgodnie z powyższą teorią układy równań (14.59) i (14.60) są typu liniowego, ponieważ współczynniki przy pochodnych zależą tylko od  $x$  i  $\tau$  [4]. Charakterystyka układu (14.59) ma następującą postać:

$$\tau = \frac{\varepsilon}{w} x + A \quad (14.61)$$

Charakterystyka drugiej pary równań stanowi prostą o równaniu

$$x = B \quad (14.62)$$

gdzie  $A$  i  $B$  – dowolne stałe.

Charakterystyki układów (14.59) i (14.60) wyznaczają kierunki, na których równania różniczkowe cząstkowe stają się równaniami różniczkowymi zwyczajnymi. Według tej metody równania cząstkowe można przekształcić do postaci równań różniczkowych zwyczajnych

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_I = -\frac{k_v}{w}(c - c^*)$$

$$\left(\frac{dT_g}{dx}\right)_I = -\frac{\alpha_v}{wc_g}(T_s - T_g)$$
(14.63)

$$\left(\frac{dc^*}{d\tau}\right)_{II} = \frac{k_v}{\rho_n K_a}(c - c^*)$$

$$\left(\frac{dT_s}{d\tau}\right)_{II} = \frac{k_v \Delta H}{\rho_n c_s}(c' - c'_s) - \frac{\alpha_v}{\rho_n c_s}(T_s - T_g)$$
(14.64)

Warunki początkowe i brzegowe

$$\tau = 0, \quad x > 0, \quad c = c^* = 0, \quad T_g = T_s = T_0$$

$$x_0 = 0, \quad \tau > 0, \quad c = c_0, \quad T_g = T_0$$

gdzie:  $a'$  – adsorpcja,  $\text{kg/m}^3$ ,  $c$  – stężenie adsorptywu w gazie,  $\text{kg/m}^3$ ,  $c_0$  – stężenie początkowe,  $\text{kg/m}^3$ ,  $c^*$  – stężenie równowagowe,  $\text{kg/m}^3$ ,  $c'_g$  – ciepło właściwe gazu,  $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ ,  $c'_s$  – ciepło właściwe adsorbentu,  $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ ,  $D$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji w gazie,  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $D_e$  – efektywny współczynnik dyfuzji w ziarnach,  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $\varepsilon$  – porowatość złoża,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,  $\varepsilon_z$  – porowatość wewnętrzna ziarna,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ,  $K_a$  – współczynnik równowagi adsorpcyjnej,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ,  $k_v$  – współczynnik przenikania masy,  $1/\text{s}$ ,  $\beta_{v,g}$  – współczynnik wnikania masy w fazie gazowej,  $1/\text{s}$ ,  $\beta_{v,s}$  – współczynnik wnikania masy w ziarnie,  $1/\text{s}$ ,  $R$  – promień ziarna,  $\text{m}$ ,  $\Delta H$  – izosteryczne ciepło adsorpcji,  $\text{kJ/kg}$ ,  $\alpha_v$  – współczynnik wnikania ciepła od  $1 \text{ m}^3$  złoża do gazu,  $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ ,  $w$  – prędkość liniowa,  $\text{m/s}$ ,  $\tau$  – czas,  $\text{s}$ ,  $x$  – zmienna liniowa wzdłuż osi kolumny,  $\text{m}$ ,  $T$  – temperatura,  $\text{K}$ ,  $\rho_n$  – gęstość nasypowa adsorbentu,  $\text{kg/m}^3$ . Indeksy I i II oznaczają odpowiednie charakterystyki.

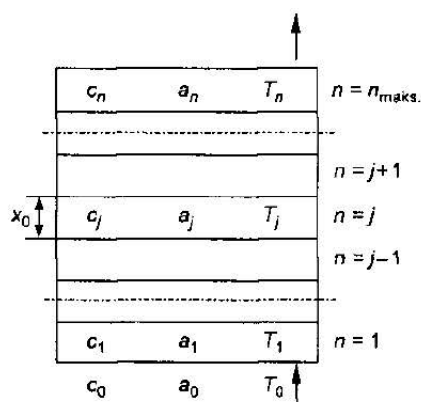
Całkowanie numeryczne równań z warunkami początkowymi i brzegowymi należy rozpocząć od układu (14.64) wzdłuż charakterystyki  $x = 0$ , a uzyskane wartości  $c^*$  i  $T_s$  wykorzystać przy rozwiązywaniu układu (14.63). W rezultacie dla dowolnego przekroju złoża adsorbentu uzyskuje się zależność temperatury i stężenia adsorptywu od czasu adsorpcji.

### 14.2.3. Model komórkowy

W modelu komórkowym adsorpcji nieizotermicznej, opracowanym przez Ikedę i wsp. [7], przyjęto założenia, że

1) nieruchome złożo adsorbentu składa się z komórek o stałym przekroju poprzecznym  $f$  i stałej wysokości  $x_0$  (rys. 14.6),





RYS. 14.6. Schemat modelu komórkowego

2) podczas procesu stężenie adsorptywu, wielkość adsorpcji i temperatura są identyczne w całej objętości komórki,

3) ciepło właściwe fazy stałej i gazowej, ciepło adsorpcji, współczynnik przenikania ciepła od złoża do otoczenia oraz współczynnik przenikania masy nie ulegają zmianom w czasie procesu i nie zależą od temperatury,

4) szybkość wymiany ciepła między złożem adsorbentu a gazem jest nieskończenie duża,

5) o kinetyce adsorpcji decyduje dyfuzja wewnętrzna,

6) temperatura ścianek kolumny w czasie adsorpcji jest stała i równa temperaturze otoczenia.

Układ równań opisujących metodę komórkową jest następujący:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial a'_j}{\partial \tau} + \frac{\partial c_j}{\partial \tau} + \frac{w(c_j - c_{j-1})}{x_0} &= 0 \\
 -c_m \frac{\partial T_j}{\partial \tau} + \Delta H \frac{\partial a_j}{\partial \tau} + wc_g \frac{(T_j - T_{j-1})}{x_0} + \frac{4}{D} k_j (T_j - T_w) &= 0 \\
 \frac{\partial a_j}{\partial \tau} - \beta_s a_s (a_j^{**} - a'_j) &= 0 \\
 a_j^{**} &= f(c_j, T_j)
 \end{aligned} \tag{14.65}$$

Warunki początkowe i brzegowe:

$$\begin{aligned}
 c &= a' = 0, \quad T = T_0 \quad \text{dla} \quad \tau = 0, \quad x > 0 \\
 c &= c_0, \quad a = 0, \quad T = 0 \quad \text{dla} \quad x = 0 \quad \text{i} \quad \tau > 0
 \end{aligned}$$

Model komórkowy został sprawdzony doświadczalnie dla procesu adsorpcji dwutlenku węgla ze strumienia azotu na sitach molekularnych 5A. Autorzy pracy wyznaczyli przedtem współczynnik wnikanía masy po stronie ziarna  $\beta_s$ , przenikania ciepła  $k_j$  oraz izotermy adsorpcji  $\text{CO}_2$  na sitach molekularnych.

larnych 5A. Stwierdzono, że model komórkowy można stosować do obliczania dynamiki adsorpcji wtedy, kiedy wysokość komórki będzie równa średnicy ziarna adsorbentu.

#### 14.2.4. Ogólne zasady modelowania adsorpcji nieizotermicznej

Z przytoczonych poprzednio metod modelowania procesu adsorpcji wynika, że opis matematyczny adsorpcji nieizotermicznej powinien uwzględniać następujące zjawiska:

a) ruch masy i ciepła w ziarnie adsorbentu i filmie płynu otaczającego ciało stałe,

b) dyspersję osiową i promieniową ruchu masy i wymiany ciepła,

c) wnikanie ciepła od złoża do ścianki adsorbera,

d) przewodzenie ciepła wzdłuż i w poprzek złoża,

e) wnikanie ciepła od ścianek adsorbera do otoczenia,

f) akumulację i osiowe przewodzenie ciepła w ściankach kolumny.

Najczęściej w modelowaniu procesu adsorpcji nieizotermicznej pomija się ruch masy i ciepła wzdłuż ścianki kolumny adsorpcyjnej [11]. Przyjmowany obecnie ogólny model adsorpcji pojedynczego składnika [17] ze strumienia gazu nośnego na nieruchomym złożu adsorbentu składa się z następującego układu równań:

– bilansu masy dla złoża

$$\frac{\partial}{\partial x}(w_p C) + \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{a}'}{\partial \tau} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (14.66)$$

– bilansu masy dla ziarna

$$\frac{\partial \bar{a}_v}{\partial \tau} = f(\bar{a}', C) \quad (14.67)$$

– bilansu ciepła dla złoża

$$c_{vg} \frac{\partial}{\partial x}(w_p T_g) + c_{vg} \frac{\partial T_g}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} c_{vs} \frac{\partial T_s}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \Delta H \frac{\partial \bar{a}'}{\partial \tau} - \lambda_L \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} = \frac{4k_w}{\varepsilon D} (T_g - T_{0t}) \quad (14.68)$$

– bilansu ciepła dla ziarna

$$c_{vs} \frac{\partial T_s}{\partial \tau} - \frac{3\alpha_s}{R_p} (T_g - T_s) = -\Delta H \frac{\partial \bar{a}'}{\partial \tau} \quad (14.69)$$

Układ równań (14.66)–(14.69) nie jest możliwy do rozwiązania metodami analitycznymi, a także metodami numerycznymi. Bardzo pomocną w jego rozwiązaniu jest metoda charakterystyk opracowana przez Arisa i Amundsona

[2]. Przy modelowaniu adsorpcji nieizotermicznej przyjmuje się często wiele założeń upraszczających, które umożliwiają opisanie modelu adsorpcji w postaci łatwiejszej do rozwiązania. Najczęściej przyjmuje się jedno lub kilka podanych poniżej założeń:

- a) brak przewodności osiowej ciepła,
- b) brak dyfuzji osiowej masy,
- c) brak oporów przenoszenia ciepła,
- d) brak oporów transportu masy,
- e) brak wymiany ciepła przez ścianki adsorbenta z otoczeniem.

W przypadku przyjęcia założeń podanych w punktach c) i d) otrzymuje się model równowagowej adsorpcji [17]. W tym modelu temperatura adsorbentu i gazu w dowolnym punkcie złoża są takie same, czyli  $T_s = T_g = T$ , a także wielkość adsorpcji jest równa adsorpcji równowagowej, tj.  $a' = a''$ , będącej w stanie równowagi ze stężeniem adsorptywu w gazie. Szczególnym przypadkiem adsorpcji nieizotermicznej jest adsorpcja adiabatyczna.

Rozwiązanie modelu równowagowej adsorpcji adiabatycznej zostało przedstawione przez Amundsona, Arisa i Swansona [1]. Weryfikację doświadczalną modelu równowagowej adsorpcji adiabatycznej dla układu  $\text{CO}_2$  – sita molekularne 5A przeprowadzili Pan i Basmadjian [15].

Przewidywane przez wymienioną teorię profile stężenia i temperatury składają się zwykle z dwóch stref wymiany ciepła i masy, które są rozdzielane przez plateau stężenia i temperatury. W niektórych przypadkach w jednej z tych stref występuje tylko zmiana temperatury, czyli czysta fala termiczna.

Każda z dwóch stref występujących w złożu może być strefą ciągłą lub nieciągłą. Pierwsza występuje wtedy, kiedy temperatura i stężenie zmieniają się w sposób ciągły, druga – gdy w rozkładzie tych wielkości występują nieciągłości. Dla ciągłych rozkładów stężenia i temperatury w złożu bilans masy i ciepła ma następującą postać:

1) bilans masy

$$\frac{\partial}{\partial x} (w_p c) + \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial a'}{\partial \tau} = 0 \quad (14.70)$$

2) bilans ciepła

$$\frac{\partial}{\partial x} (w_p T) + \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{c_s}{c_g} \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\Delta H}{c_g} \frac{\partial a'}{\partial \tau} = 0 \quad (14.71)$$

gdzie  $\Delta H$  – izosteryczne ciepło adsorpcji.

Sprężone równanie bilansu masy i ciepła określa się wzorem

$$\frac{a'}{c} = \frac{c_{vs}}{c_{vg}} - \left( \frac{-\Delta H}{c_{vg}} \right) \frac{a'}{T} \quad (14.72)$$

a ogólne równanie równowagi adsorpcyjnej można przedstawić w postaci

$$a' = a'^x(C, T) \quad (14.73)$$

Położenie i kształt ciągłych stref adsorpcji wyznacza się przez rozwiązanie układu równań (14.72), (14.73). Natomiast w przypadku nieciągłych stref adsorpcji ich położenie wyznacza się przez rozwiązanie równań (14.70), (14.71) i (14.73). Dla ułatwienia rozwiązywania tych równań można wykorzystać pracę Collatza [4].

## Literatura

1. Amundson N.R., Aris R., Swanson R.: *Proc. Roy. Soc., Ser. A.* 1965. 286, 129.
2. Aris R., Amundson N.R.: *Mathematical Methods in Chemical Engineering*. 1973. Vol. 2. Prentice-Hall. Englewood Cliffs. New Jersey.
3. Bikson J.M.: *Z. Fiz. Chim.* 1963. 27, 1530.
4. Collatz L.: *Metody numeryczne rozwiązywania równań różniczkowych*. Warszawa. PWN 1960.
5. De Vault D.: *J. Am. Chem. Soc.* 1943. 65, 532.
6. Gabruś E.: *Modelowanie procesu suszenia cieczy organicznych metodą adsorpcyjną*. Praca doktorska. Wyd. Nauk. Polit. Szczecińskiej. Szczecin 1998.
7. Ikeda K., Fujino C., Katoh K.: *Congres International „Contribution des Calculateurs elektr. An developpement du genie chimique et de la chimie industrielle*. 1978. 1311, 45.
8. Jenikeewa N.J.: *Dissertacta*. Kazań 1969.
9. Kielcew N.M.: *Podstawy techniki adsorpcyjnej*. Warszawa. WNT 1980.
10. Klinkenberg A.: *Ind. Eng. Chem.* 1948. 40, 1993.
11. Lezin Ju.S.: *Ž. Fiz. Chim.* 1968. 42, 1972.
12. Linton M., Sutherland K.L.: *Chem. Eng. Soc.* 1960. 12, 214.
13. Paderewski M., Majkut A., Jędrzejak A.: *Inż. Chem.* 1979. IX. 1, 169.
14. Pan C.Y., Basmadjian D.: *Chem. Eng. Sci.* 1970. 25, 1653.
15. Pan C.Y., Basmadjian D.: *Chem. Eng. Sci.* 1971. 26, 45.
16. Rosen J.B.: *J. Chem. Phys.* 1952. 20, 387.
17. Ruthven D.M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York. J. Wiley 1984.
18. Todes O.M.: *Ž. Prikl. Chim.* 1945. 18, 591.
19. Todes O.M., Bikson J.M.: *DAN. ZSRR* 1950. 75 (5), 727.
20. Weiss J.J.: *Chem. Soc.* 1943. 145, 297.
21. Wicke E.: *Kolloid Z.* 1939. 145, 295.
22. Wilson I.J.: *Am. Chem. Soc.* 1940. 62, 1583.
23. Zikanowa A., Dubinin M.M., Kadlec D.: *Izv. AN. SSSR. Sew. Chim.* 1969. 5, 510.

Pełne opisanie procesów wieloskładnikowej adsorpcji jest dosyć trudne. Od czasu opublikowania pierwszych prac o dynamice wieloskładnikowej adsorpcji, dla tego procesu sformułowano kilkanaście modeli matematycznych, różniących się stopniem złożoności [11], [16], [20]. W tym rozdziale podano najważniejsze modele wieloskładnikowej adsorpcji.

## 15.1. Model wieloskładnikowej równowagowej adsorpcji

W teorii równowagowej adsorpcji dynamikę procesu przybliża się uproszczonym modelem, wyprowadzonym przy założeniu, że w każdym punkcie złoża istnieje równowaga adsorpcyjna między fazą stałą a gazową (ruchomą). Pomija się wszelkie opory przenoszenia masy. Zasady określania podziału substancji adsorbowanych po raz pierwszy podał De Vault [9]. Później pojawiły się następne prace stanowiące rozwinięcie teorii De Vaulta [2], [3], [17], [18], [24].

W celu opisania procesu równowagowej adsorpcji mieszaniny w warunkach izotermicznych rozpatruje się układ równań

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + w \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = 0 \quad (15.1)$$

$$a'_i = f_i(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (15.2)$$

$$1 \leq i \leq n$$

dla którego warunki graniczne są następujące:

$$\begin{aligned} \tau = 0; \quad x > 0 \quad C_i = a'_i = 0 \\ x = 0; \quad \tau > 0 \quad C_i = C_i^0 \quad a_i = a_i^0 \\ 1 \leq i \leq n \end{aligned} \quad (15.3)$$

Zakłada się, że substancje mają różną zdolność adsorpcyjną względem konkretnego adsorbentu i tworzą uporządkowany szereg adsorpcyjny

$$A_1 < A_2 < \dots < A_n \quad (15.4)$$

Z układu równań (15.1) i (15.2) można wyłączyć wyrazy  $a'_i$  przez podstawienie izoterm adsorpcji dla poszczególnych składników, wprowadzając pochodną cząstkową równowag adsorpcyjnych

$$\frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = \frac{\partial f_i}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial \tau} + \frac{\partial f_i}{\partial C_2} \frac{\partial C_2}{\partial \tau} + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial C_n} \frac{\partial C_n}{\partial \tau} \quad (15.5)$$

$$1 \leq i \leq n$$

Podstawiając równanie (15.5) do (15.1) i porządkując nowy układ równań otrzymujemy:

$$\begin{aligned} w \frac{\partial C_1}{\partial x} + \left(1 + \frac{\partial f_1}{\partial C_1}\right) \frac{\partial C_1}{\partial \tau} + \frac{\partial f_1}{\partial C_2} \frac{\partial C_2}{\partial \tau} + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial C_n} \frac{\partial C_n}{\partial \tau} = 0 \\ \frac{\partial f_2}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial \tau} + w \frac{\partial C_2}{\partial x} + \left(1 + \frac{\partial f_2}{\partial C_2}\right) \frac{\partial C_2}{\partial \tau} + \dots + \frac{\partial f_2}{\partial C_n} \frac{\partial C_n}{\partial \tau} = 0 \\ \frac{\partial f_n}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial \tau} + \frac{\partial f_n}{\partial C_2} \frac{\partial C_2}{\partial \tau} + \dots + w \frac{\partial C_n}{\partial x} + \left(1 + \frac{\partial f_n}{\partial C_n}\right) \frac{\partial C_n}{\partial \tau} = 0 \end{aligned} \quad (15.6)$$

W celu rozwiązania tego układu równań (15.6) należy dobrać nową zmienną tak, by przekształcić układ równań różniczkowych cząstkowych w układ równań różniczkowych zwyczajnych. W tym celu wprowadza się nową zmienną  $z = x - u\tau$ , gdzie  $u$  oznacza prędkość migracji punktów stężeńowych. Zakłada się więc, że rozwiązanie układu będzie następujące:

$$\begin{aligned} C_1 = \varphi_1(x - u\tau) = \varphi_1(z) \\ C_2 = \varphi_2(x - u\tau) = \varphi_2(z) \\ C_n = \varphi_n(x - u\tau) = \varphi_n(z) \end{aligned} \quad (15.7)$$

Wprowadzając przypuszczalne rozwiązania do układu (15.6) po odpowiednich przekształceniach uzyska się następujący układ równań:

$$\begin{aligned}
 (f'_{1,1} - \lambda) \frac{d\varphi_1}{dz} + f'_{1,2} \frac{d\varphi_1}{dz} + \dots + f'_{1,n} \frac{d\varphi_1}{dz} = 0 \\
 f'_{2,1} \frac{d\varphi_2}{dz} + (f'_{2,2} - \lambda) \frac{d\varphi_2}{dz} + \dots + f'_{2,n} \frac{d\varphi_2}{dz} = 0 \\
 f'_{n,1} \frac{d\varphi_n}{dz} + f'_{n,2} \frac{d\varphi_n}{dz} + \dots + (f'_{n,n} - \lambda) \frac{d\varphi_n}{dz} = 0
 \end{aligned} \tag{15.8}$$

gdzie:  $\lambda = \frac{w}{u} - 1, \quad f'_{i,k} = \frac{\partial a_i}{\partial C_k} \quad \begin{matrix} i = 1, \dots, n \\ k = 1, \dots, n \end{matrix}$

W ten sposób układ równań (15.1) i (15.2) sprowadzono do liniowego układu jednorodnego, dla którego rozwiązania niezerowe istnieją tylko w przypadku, gdy jego wyznacznik jest zerem

$$\begin{vmatrix} f'_{1,1} - \lambda & f'_{1,2} & \dots & f'_{1,n} \\ f'_{2,1} & f'_{2,2} - \lambda & \dots & f'_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f'_{n,1} & f'_{n,2} & \dots & f'_{n,n} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{15.9}$$

Równanie (15.9), zwane równaniem charakterystycznym jest równaniem algebraicznym stopnia  $n$  w stosunku do nieznannej wartości  $\lambda$ ; a zatem ma  $n$  pierwiastków  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ .

Parametry  $\lambda_i$ , zgodnie z przyjętym oznaczeniem, związane są z prędkością migracji punktów stężeńowych na krzywych wyjścia zależnością

$$u_i = \frac{w}{1 + \lambda_i} \tag{15.10}$$

Stąd wynika, że liczba prędkości migracji będzie równa liczbie składników roztworu i każda z prędkości będzie funkcją stężenia składników zgodnie z równaniem (15.9).

Przyjmuje się, że wszystkie wartości  $\lambda_i$  są rzeczywiste, bo tylko takie mają sens fizyczny; ponadto  $\lambda_i \geq 0$ , gdyż  $w > u$ . W przypadku adsorpcji współzależnej mieszaniny składników obserwuje się zjawisko wypierania, spowodowane różną zdolnością adsorpcyjną tych składników. W tej sytuacji szereg prędkości  $u_i$  można połączyć z szeregiem zdolności adsorpcyjnej (15.4). Jeżeli przyjmiemy, że  $u_1 > u_2 > \dots > u_n$ , to prędkość  $u_1$  odpowiada pierwszemu składnikowi w szeregu adsorpcyjnym,  $u_2$  – drugiemu składnikowi itd.

Równanie charakterystyczne (15.9) wyraża wpływ stężenia składników i kształtu izoterm adsorpcji na prędkość migracji punktów stężeńowych. Analogicznie jak w dynamice adsorpcji pojedynczej substancji, wypukłość izoterm będzie czynnikiem zawężania lub stabilizacji frontu adsorpcji. W przypadku dynamiki adsorpcji pojedynczej substancji, jeżeli na wlocie do kolumny utrzymuje się stałe stężenie  $C_0$ , to front adsorpcji ma kształt prostokątny i przemieszcza się z prędkością  $u = w C^0 / (C^0 + a^0)$ . Podobnie przy podawaniu do kolumny mieszaniny  $n$  składników, prędkości migracji poszczegól-

gólnych substancji w momencie początkowym powinny być określone następującymi wzorami:

$$u_1^0 = w \frac{C_1^0}{C_1^0 + a_1^0}; \quad u_2^0 = w \frac{C_2^0}{C_2^0 + a_2^0}; \quad u_n^0 = w \frac{C_n^0}{C_n^0 + a_n^0} \quad (15.10a)$$

gdzie:  $C_1^0$  – stężenie składnika 1,  $\text{kmol/m}^3$ ,  $a_1^0$  – adsorpcja składnika 1,  $\text{kmol/m}^3$ . Zgodnie z szeregiem adsorpcyjnym (15.4) składnik „n” charakteryzuje się najlepszą zdolnością adsorpcyjną, co odpowiada najmniejszej prędkości migracji  $u_n$ . Można wykazać, że w paśmie tego składnika o szerokości  $dx = u_n^0 d\tau$  nie może się pomieścić cała ilość substancji „i” wprowadzonej do kolumny, a zatem wszystkie pozostałe, słabiej adsorbujące się składniki przenikają poza pasmo substancji „n”. W ten sposób poza granicą pasma „n”, przesuwającą się z prędkością  $u_n^0$ , ustali się natychmiast nowy podział  $n - 1$  składników między fazą ruchomą (np. gazową) a adsorbentem. W tym paśmie wyczerpie się adsorpcja składnika  $n - 1$  i poza granicę tego pasma przejdą  $n - 2$  składniki. Ostatecznie w paśmie pierwszym na przodzie fali będzie się znajdował tylko jeden najslabiej adsorbujący się składnik szeregu (15.4). Ponieważ słabiej adsorbujące się składniki są wypierane przez substancje położone na prawo w szeregu adsorpcyjnym, to ich stężenia zwiększają się skokowo na granicy pasm. Schematyczny podział mieszaniny substancji w złożu przedstawiono na rys. 15.1.

Dysponując początkowymi stężeniami substancji w płynie i znanych równaniach izoterny adsorpcji mieszaniny, można określić stężenia składników w każdym paśmie oraz szerokość każdego pasma. Prędkość przemieszczania się czoła pasma „i” wyraża wzór

$$u_i = w \frac{C_{i,i}}{C_{i,i} + a'_{i,i}} \quad (15.11)$$

gdzie pierwszy znak indeksu oznacza numer składnika, a drugi numer pasma. Szerokość pasma „i” będzie więc równa

$$x_i - x_{i+1} = (u_i - u_{i+1}) \tau = \left( \frac{C_{i,i}}{C_{i,i} + a'_{i,i}} - \frac{C_{i+1,i+1}}{C_{i+1,i+1} + a'_{i+1,i+1}} \right) w \tau \quad (15.12)$$

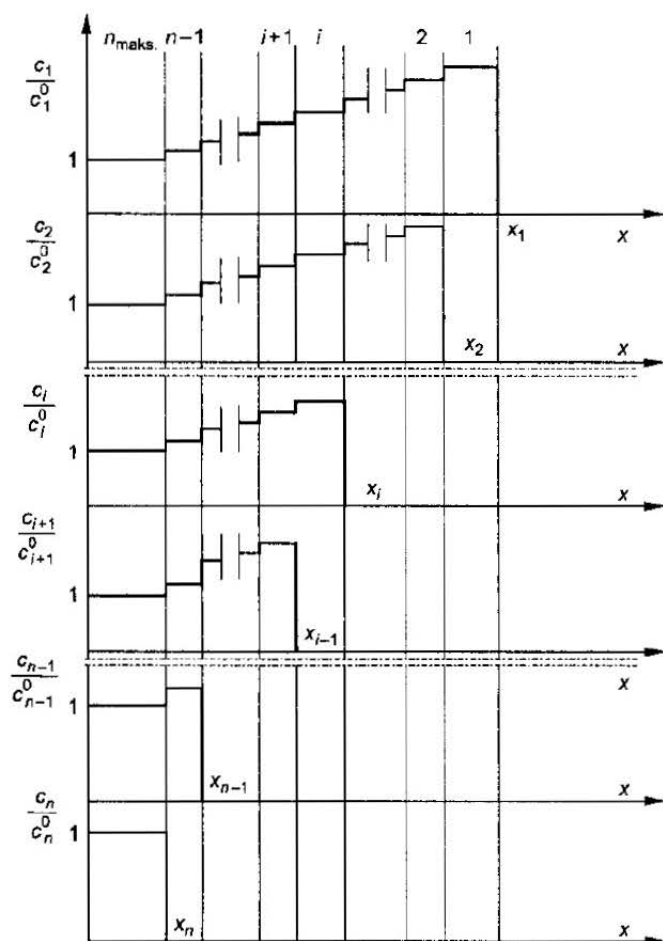
Natomiast związek między stężeniami składników w średnich pasmach można ustalić na podstawie prawa zachowania masy.

Bilans składnika „k” między pasmami  $i + 1$  oraz „i” określa się następującym wzorem:

$$C_{k,i} - C_{k,i+1} = \frac{C_{i+1,i+1}}{a_{i+1,i+1}} (a'_{k,i} - a'_{k,i+1}) \quad (15.13)$$

Do wzoru tego należy podstawić następujące równania izoterm adsorpcji





RYŚ. 15.1. Schemat podziału składników adsorptywu wzdłuż wysokości złoża

$$a'_{k,i} = f_{k,i}(C_{1,i}, C_{2,i}, \dots, C_{i,i})$$

$$a'_{k,i+1} = f_{k,i+1}(C_{1,i}, C_{2,i}, \dots, C_{i+1,i+1}) \quad (15.14)$$

$$a'_{i+1,i+1} = f_{i+1,i+1}(C_{1,i+1}, C_{2,i+1}, \dots, C_{i+1,i+1})$$

Układ równań (15.14) jest możliwy do rozwiązania, jeśli znane są stężenia składników w paśmie  $i+1$ . Ponieważ w warunkach początkowych określamy stężenia wejściowe składników (w paśmie „n”), można więc kolejno obliczać stężenia wszystkich składników w pasmach, prędkość migracji frontów i szerokości pasm.

Graficzną metodę obliczania stężeń składników w pasmach opracował Todes [30]. Metoda ta jest wygodna, szczególnie przy adsorpcji mieszaniny binarnej. Natomiast gdy liczba składników jest większa ( $n > 2$ ), korzystanie z tej metody jest zbyt uciążliwe. Analizę adiabatycznej adsorpcji mieszaniny

binarnej w stanie równowagi przeprowadzili Rhee, Heerdt i Amundson [25]. Teorię adsorpcji równowagowej zastosowano także do analizy kolumny jonowymiennej, przy jednoczesnej wymianie trzech jonów [15]. W równowagowej teorii adsorpcji nie jest możliwe precyzyjne przewidywanie czasu przebiecia złoża nieruchomego, ponieważ pominięto w niej równania kinetyki procesu. Metodą tą określa się graniczny stan układu, w którym zredukowano do zera opory wymiany masy.

Przedstawiony model procesu adsorpcji znalazł zastosowanie zwłaszcza przy opisie jednoczesnej adsorpcji trzech i więcej składników. Obliczenia prowadzą się do rozwiązania układu równań. W rezultacie obliczeń uzyskujemy jakościowy obraz rozkładów stężeń składników w kolumnie adsorpcyjnej, a w niektórych przypadkach uzyskuje się zgodność obliczeń z doświadczalnie wyznaczonymi rozkładami stężeń [26], [27]. Basmađjian i wsp. [3], [4] do obliczania dwuskładnikowej adsorpcji zastosowali metodę charakterystyk. Metoda ta nadaje się dla przypadków, których izotermę adsorpcji można opisać równaniem Langmuira.

## 15.2. Model pseudojednoskładnikowej adsorpcji

Często w praktyce przemysłowej problem adsorpcji mieszaniny na nieruchomym adsorbencie upraszcza się w ten sposób, że mieszaninę składników zastępuje się pojedynczym parametrem, który łatwo daje się zmierzyć. Sposób ten stosuje się zwłaszcza przy adsorpcji z roztworów wodnych. Parametrem mierzonym jest wtedy wielkość BZT lub całkowita ilość węgla organicznego w wycieku z kolumny [19]. W przypadku adsorpcji mieszaniny z fazy gazowej krzywą przebiecia mieszaniny aproksymuje się przez krzywą przebiecia jednego składnika. Kryterium wyboru określonego składnika stanowi minimum dyspersji doświadczalnej krzywej dla mieszaniny i krzywej obliczonej dla danego składnika. Aproksymacja jest lepsza wtedy, gdy składniki mieszaniny mają zbliżone zdolności adsorpcyjne, a tym samym nieznaczne są efekty wypierania. Możliwość zastosowania tego wariantu modelu pseudojednoskładnikowego przytaczają Friedler, Orlich i Gelbin [10]. Autorzy ci analizowali proces adsorpcji pięcioskładnikowej mieszaniny węglowodorów parafinowych o składzie  $C_{12}$ - $C_{14}$ . Posługując się modelem jednoskładnikowej adsorpcji z uwzględnieniem dyfuzji zewnętrznej i wewnętrznej, obliczyli krzywe przebiecia dla każdego składnika. Doświadczalna krzywa przebiecia mieszaniny była zbliżona do obliczonej dla węglowodoru  $n$ - $C_{13}$ . W ten sposób znaleziono funkcję interpolującą proces adsorpcji pięcioskładnikowej mieszaniny.

Jeszcze inny sposób przewidywania adsorpcji binarnych mieszanin, polegający na sprowadzeniu rozważań do adsorpcji jednoskładnikowej, przedstawili Begun, Kisarow i Subbotin [6]. Autorzy wprowadzili pewne modyfikacje w równaniu Szilowa, przystosowując je do obliczania czasu przebiecia przy adsorpcji dwuskładnikowej

$$\tau_p = \frac{K_1 K'_2}{K_1 - (K'_2 - K_2)} H \quad (15.15)$$

gdzie:  $\tau_p$  – czas przebiecia składnika 2 o mniejszej zdolności adsorpcyjnej,  $H$  – wysokość złoża,  $K_1$  – stała równania Sziłowa dla czystego składnika 1 o stężeniu takim jak w mieszaninie,  $K_2$  – stała równania Sziłowa dla czystego składnika 2 o stężeniu takim jak w mieszaninie,  $K'_2$  – stała równania Sziłowa dla składnika 2 o stężeniu  $C'_{02}$ .

Stężenie  $C'_{02}$  jest większe od stężenia w mieszaninie wlotowej równego  $C_{02}$  ze względu na efekty wypierania. Wartość tę można obliczyć z zależności

$$C'_{02} = C_{02} + \alpha C_{01} \quad (15.16)$$

$$\alpha = \frac{(a'_{02} - a'_2)}{a'_1}$$

gdzie:  $C_{01}$ ,  $C_{02}$  – stężenia składników 1 i 2 w mieszaninie,  $a'_1$ ,  $a'_2$  – adsorpcja składników 1 i 2 mieszaniny o stężeniach  $C_{01}$  i  $C_{02}$ ,  $a'_{02}$  – adsorpcja czystego składnika 2 przy stężeniu  $C_{02}$ .

Istotną zaletę modelu pseudojednoskładnikowego stanowi uproszczenie obliczeń, natomiast ograniczenie – niewielki zakres zmienności parametrów, w którym zastosowane przybliżenie daje wyniki z wystarczającą dokładnością.

### 15.3. Modele nierównowagowej wieloskładnikowej adsorpcji

Podczas ruchu mieszaniny adsorptywów przez kolumnę adsorpcyjną następuje rozmywanie granic między pasmami, wywołane działaniem różnych czynników kinetycznych oraz na skutek dyfuzji osiowej. Jeżeli izotermy są wypukłe, tzn.  $\partial^2 f_i / \partial C_i^2 < 0$ , to podobnie jak przy adsorpcji jednoskładnikowej wypukłość izotermy będzie czynnikiem zawężania granic. Przy dostatecznie dużych wysokościach złoża ustalą się rozkłady stężeń składników między pasmami, które będą przemieszczać się ze stałymi prędkościami, identycznymi jak przy wieloskładnikowej adsorpcji równowagowej. Przyjęcie takiego obrazu procesu umożliwia uproszczenie jego opisu matematycznego. Dynamika wieloskładnikowej adsorpcji jest opisywana układem równań:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + w \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = D_{Li} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (15.17)$$

$$\frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = \varphi_i(C_1, \dots, C_n, a'_1, \dots, a'_n) \quad (15.18)$$

$$a'_i = f_i(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (15.19)$$

$$1 \leq i \leq n$$

Przed przystąpieniem do obliczeń wprowadza się różne uproszczenia. W modelu zaproponowanym przez Coneya i wsp. [8] pomija się dyfuzję osiową. Natomiast w modelu przedstawionym w niektórych pracach [1], [14], [30] czynniki kinetyczne wprowadza się do równania bilansu masy w formie efektywnego współczynnika dyfuzji osiowej  $D_E$

$$D_E = D_L + \frac{w^2}{k_v} \quad (15.20)$$

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{\beta_g} + \frac{1}{\beta_s} + \frac{w^2}{D_L} \quad (15.21)$$

gdzie:  $D_E$  – efektywny współczynnik dyfuzji osiowej,  $m^2/s$ ,  $D_L$  – współczynnik dyfuzji osiowej,  $m^2/s$ ,  $\beta_g$  – współczynnik wnikania masy od gazu do ciała stałego,  $1/s$ ,  $\beta_s$  – współczynnik wnikania masy po stronie fazy stałej,  $1/s$ ,  $w$  – prędkość pozorna płynu,  $m/s$ ,  $k_v$  – współczynnik przenikania masy,  $1/s$ .

Powyższy sposób uproszczenia umożliwia ocenę wpływu dyfuzji osiowej na rozmycie pasm. W stadium stacjonarnym granice pasm przesuwają się ze stałymi prędkościami. Po wprowadzeniu nowych zmiennych do równania (15.17) otrzymujemy

$$z_i = x - u_i \tau \quad (15.22)$$

$$-u_i \frac{dC_i}{dz_i} + w \frac{dC_i}{dz_i} - u_i \frac{da'_i}{dz_i} = D_E \frac{d^2 C_i}{dz_i^2} \quad (15.23)$$

Warunki graniczne dla obszaru między pasmem „ $k$ ”, a  $k-1$  będą następujące:

$$\text{Dla } z_k \rightarrow +\infty \quad C_k = a'_k = 0 \quad \frac{dC_k}{dz} = 0 \quad (15.24)$$

$$C_i = C_{i,k-1} \quad a'_i = a'_{i,k-1} \quad \frac{dC_i}{dz} = 0 \quad (15.25)$$

$$1 \leq i \leq k-1$$

$$z \rightarrow -\infty \quad C_k = C_{k,k} \quad a'_k = a'_{k,k} \quad \frac{dC_k}{dz} = 0 \quad (15.26)$$

$$C_{Ei} = C_{i,k} \quad a'_i = a'_{i,k} \quad \frac{dC_i}{dz} = 0 \quad (15.27)$$

$$1 \leq i \leq k$$

Dla dowolnego składnika „ $k$ ” warunki graniczne określa się oddzielnie, ponieważ jego stężenie w paśmie  $k-1$  jest równe zero, natomiast pozostałe składniki występują w obu pasmach. Po scałkowaniu otrzymamy

$$D_{Di} \frac{dC_i}{dz_k} = (w - u_k)C_i - u_i a'_i + B_i \quad (15.28)$$

$$D_{Ek} \frac{dC_k}{dz} = (w - u_k)C_k - u_k a'_k + B_k \quad (15.29)$$

Po uwzględnieniu warunków określonych wyrażeniami (15.24), (15.25), (15.26), (15.27) uzyskamy

$$u_k = w \frac{C_{k,k}}{C_{k,k} + a'_{k,k}} \quad (15.30)$$

$$D_{Ei} \frac{dC_i}{dz_k} = (w - u_k)(C_i - C_{i,k}) - u_k(a'_i - a'_{i,k}) \quad (15.31)$$

$$D_{Ek} \frac{dC_k}{dz_k} = (w - u_k)C_k - u_k a'_k \quad (15.32)$$

Prędkości migracji frontów adsorpcji (podane równaniem (15.30)) są identyczne, jak w przypadku adsorpcji równowagowej (równanie (15.11)). Układ równań (15.31), (15.32) wraz z równaniem izoterm (15.19) opisuje adsorpcję dynamiczną w stadium stacjonarnym między pasmami „k” oraz  $k-1$ . Skład jakościowy pasm będzie taki sam, jak podczas adsorpcji równowagowej.

Analityczne rozwiązanie tego problemu jest możliwe jedynie dla szczególnych przypadków adsorpcji roztworów dwuskładnikowych, tj. wtedy, kiedy stan równowagi jest opisany równaniem Langmuira rozszerzonym przez Markhama i Bentona. Następnie rozpatrzmy obszar między pasmami. Stan stacjonarny adsorpcji będzie opisany równaniami

$$D_{E1} \frac{dC_1}{dz} = (w - u)(C_1 - C_1^0) - u(a'_1 - a_1^{'0}) \quad (15.33)$$

$$D_{E2} \frac{dC_2}{dz} = (w - u)C_2 - u a'_2 \quad (15.34)$$

$$\text{Dla } z \rightarrow +\infty \quad C_1 = C_1^0, \quad C_2 = 0 \quad \frac{dC_1}{dz} = \frac{dC_2}{dz} = 0 \quad (15.35)$$

$$\text{Dla } z \rightarrow -\infty \quad C_1 = C_1^0, \quad C_2 = C_2^0 \quad \frac{dC_1}{dz} = \frac{dC_2}{dz} = 0 \quad (15.36)$$

$$u = w \frac{C_2^0}{C_2^0 + a_2^{'0}} \quad (15.37)$$

$$a'_i = a'_{mv} \frac{b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (15.38)$$

Dzieląc równanie (15.33) przez (15.34) i wykorzystując zależność (15.37), otrzymamy

$$\frac{dC_1}{dC_2} = \frac{D_{E2}}{D_{E1}} \frac{(C_1 - C_1^0) - h_2(a_1' - a_1'^0)}{C_2 - h_2 a_2'} \quad (15.39)$$

gdzie

$$h_2 = \frac{C_2^0}{a_2'^0} \quad (15.40)$$

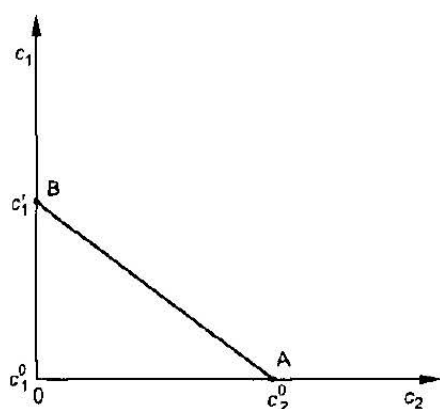
stąd

$$\frac{dC_1}{dC_2} = \frac{D_{E2}}{D_{E1}} \frac{(C_1 - C_1^0) - h_2(a_1' - a_1'^0)}{C_2 - h_2 a_2'} \quad (15.41)$$

$$a_1' = a_{m1}' \frac{b_1 C_1'}{1 + b_1 C_1'} \quad (15.42)$$

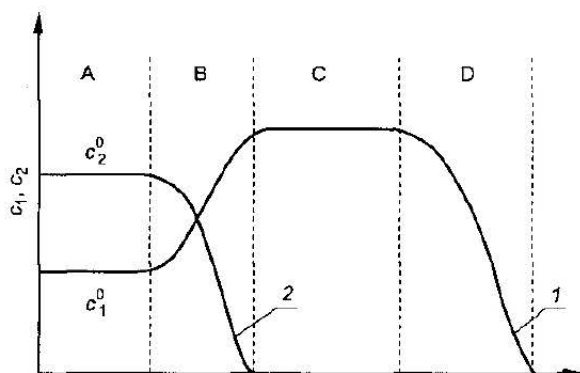
$$C_1' = C_1^0 + h_2(a_1' - a_1'^0) \quad (15.43)$$

Równanie (15.41) ma punkty osobliwe:  $A(C_1^0, C_2^0)$  i  $B(C_1', 0)$ . Znając krzywą całkową  $C_1 = \varphi(C_2)$  tego równania, można wyznaczyć rozkład stężeń  $C_1(z)$  i  $C_2(z)$  między pasmami z równań (15.33) i (15.34). Szczególnie łatwo problem ten rozwiązuje się, gdy spełniony jest warunek  $D_{E1} = D_{E2}$ . Wtedy cała równania (15.41) jest linią prostą przechodzącą przez punkty  $A(C_1^0, C_2^0)$  i  $B(C_1', 0)$  (rys. 15.2).



RYŚ. 15.2. Krzywa  $C_1 = f(C_2)$  dla  $D_{E1} = D_{E2}$

Podstawiając równanie tej linii do (15.34) znajdujemy rozkład stężeń na granicy pasm z równania



RYC. 15.3. Schematyczny rozkład stężeń w procesie równowagowej wieloskładnikowej adsorpcji  
 A – pasmo zawierające obie substancje o stężeniach  $C_1^0$ ,  $C_2^0$ , B – obszar ustalonych rozkładów stężeń obu składników, C – pasmo składnika słabiej się adsorbującego, D – ustalony rozkład stężenia składnika 1

$$\frac{1 + b_1 C_1^0 + b_2 C_2^0}{b_1 (C_1^0 - C_1') + b_2 C_2^0} \ln 2 \left( \frac{1 - C_2}{C_2^0} \right) +$$

$$- \frac{1 + b_1 C_1'}{b_1 (C_1^0 - C_1') + b_2 C_2^0} \ln \frac{2C_2}{C_2^0} = \frac{a_2'^0}{C_2^0 + a_2'^0} \frac{w}{D_{E1}} z \quad (15.44)$$

Za początek obliczeń przyjmuje się punkt ( $z = 0$ ,  $C_2 = 0,5 C_2^0$ ). Schematyczny rozkład stężeń dla czasu  $\tau$  obu składników w stadium stacjonarnym pokazano na rys. 15.3.

Przedstawiony model wieloskładnikowej adsorpcji dobrze oddaje ilościowe zmiany zachodzące podczas adsorpcji dynamicznej w przypadku dostatecznie długiego czasu jej trwania, ponieważ istnieją wtedy warunki sprzyjające wytworzeniu się stabilnych rozkładów adsorbowanych składników w złożu. Model ten był wykorzystany przez Paderewskiego, Jabłońskiego i Jędrzejaka [22] do opracowania wyników badań dynamiki adsorpcji acetonu, benzenu i metanolu ze strumienia powietrza. W pracy Merka i wsp. [21] przedstawiono metodę obliczania strumienia masy adsorbowanych składników z roztworów ciekłych. Przyjęto, że adsorbowane są tylko dwa składniki. W modelu założono, że główny opór w procesie adsorpcji występuje w filmie otaczającym ziarna adsorbentu. Gęstość strumienia adsorbowanego składnika w czasie procesu opisują następujące równania:

$$N_i = \beta_i (C_i - C_i^*) \quad (15.45)$$

$$C_i^* = f(\bar{a}') \quad (15.46)$$

Wartość współczynnika wnikania masy dla każdego składnika oblicza się z równania

$$\beta_i = \frac{Sh_i D_i}{2R} \quad (15.47)$$

gdzie:  $N_i$  – gęstość strumienia adsorbowanego składnika,  $\text{kmol/m}^2\text{s}$ ,  $\beta_i$  – współczynnik wnikania masy,  $\text{m/s}$ ,  $C_i$ ,  $C_i^*$  – stężenie adsorbowanej substancji w cieczy i stężenie równowagowe nad powierzchnią ziaren złoży,  $\bar{a}$  – średnia wielkość adsorpcji,  $Sh_i$  – liczba Sherwooda dla składnika „i” adsorbowanego na złoże,  $D_i$  – współczynnik dyfuzji,  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $R$  – promień ziarna.

Wartość liczby Sherwooda dla złoży oblicza się ze wzorów

$$Sh_i = [1 + 1,5(1 - \varphi)] Sh'_i \quad (15.48)$$

$$Sh'_i = 2 + F \sqrt{Sc_i} \sqrt{Re} \quad (15.49)$$

$$F = 0,664 \sqrt{1 + \left( \frac{0,0557 Re^{0,3} Sc_i^{0,67}}{1 + 2,44 (Sc_i^{0,67} - 1) Re^{-0,1}} \right)^2} \quad (15.50)$$

Metoda może mieć zastosowanie, jeżeli  $Sc_i > 0,6$  a  $Re > 1000$ .

## 15.4. Modele jednoparametrowe

W literaturze przedstawiono wiele przybliżonych równań kinetycznych, w których wymianę masy charakteryzuje jednoparametrowa funkcja. Parametrem tym jest np. współczynnik wnikania masy po stronie płynu lub w ziarnie ciała stałego. W ten sposób omija się konieczność rozwiązywania równania nieustalonej dyfuzji w cząsteczkach adsorbentu.

Biorąc pod uwagę rodzaj równania kinetycznego, można wyodrębnić modele jednoparametrowe:

1) z oporem skupionym po stronie płynu wg wzoru

$$\frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = \beta_v (C_i - C_i^*) \quad (15.51)$$

2) z ekwiwalentnym oporem po stronie cząstek stałych – równanie Glueckaufa [13]

$$\frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = \beta_{sv} (a_i^{**} - a'_i) \quad (15.52)$$

3) z aproksymacją równania niestacjonarnej dyfuzji, zgodnie ze wzorem

$$\frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = \beta_{sv} \varphi \frac{(a_i^{**})^2 - (a'_i)^2}{2a_i^{**} - a'_i} \quad (15.53)$$

gdzie:  $a'$  – adsorpcja w momencie  $\tau = 0$ ,  $\varphi$  – współczynnik uwzględniający odwracalność równowagi adsorpcyjnej,



4) z reakcją chemiczną II rzędu

$$\frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = \beta_{sv} a_i^{*'} \left( 1 - \frac{a'_i}{a_i^{*'}} \right)^2 \quad (15.54)$$

Do przewidywania rozkładów stężeń w kolumnie adsorpcyjnej przy wieloskładnikowej adsorpcji dotychczas wykorzystywano tylko dwa pierwsze równania. Rozwiązania numeryczne równań dynamiki adsorpcji roztworów binarnych z równaniem kinetycznym typu 1 przedstawiono w pracach wielu badaczy [12], [22], [31]. Natomiast w pracach Bazliego i wsp. oraz Thomasa i wsp. [5], [29] wykorzystano równanie kinetyczne zaproponowane przez Glueckaufa [13]. Za pomocą tego równania wyznaczono przebieg stężeń składników w złożu. Spośród różnych metod wybrano i przedstawiono tu metodę podaną przez Frolova i Lezina [12], traktującą o układzie trójskładnikowym.

Układ równań bilansu masy, kinetyki i równowagi adsorpcji jest następujący:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{\partial a'_i}{\partial \tau} + w \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (15.55)$$

$$\frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = \beta_{si} (a_i^{*'} - a'_i) \quad (15.56)$$

$$a_i^{*'} = \frac{A_i C_i^{B_i}}{\left( C_i + \sum_{j=1}^3 A_{ij} C_j^{B_{ij}} \right)} \quad (15.57)$$

$$1 \leq i, j \leq 3$$

Warunki początkowe i brzegowe dla wymienionego układu

$$\begin{aligned} t = 0, \quad x > 0, \quad C_i = 0, \quad a'_i = a'_i(x) \\ t > 0, \quad x = 0, \quad C_i = C_i^0 \end{aligned} \quad (15.58)$$

Równanie (15.55) rozwiązano metodą charakterystyk, a (15.56) – zmodyfikowaną metodą Eulera. Wartości współczynników wnikania masy  $\beta_{si}$  wyznaczono przez porównanie obliczonych krzywych  $C_i = C_i(\tau)$  z krzywymi wyznaczonymi doświadczalnie dla jednej wysokości złoża. Tak obliczone wartości  $\beta_{si}$  wykorzystano do obliczeń krzywych  $C_i = C_i(\tau)$  na innych wysokościach złoża. Porównanie wyników obliczeń i doświadczeń wskazuje na dobrą zgodność obu krzywych. Jedynie początkowe odcinki obliczonych krzywych przebiecia mają większe nachylenie niż doświadczalne, co zdaje się wskazywać na wpływ dyfuzji zewnętrznej. Eksperymenty dotyczyły adsorpcji izobutanolu, alkoholu amyłowego i fenolu z fazy ciekłej na węglu aktywnym o średnicy cząstek 0,9 – 1,1 mm.

Modele jednoparametrowe w opisanych warunkach wystarczająco dokładnie oddają przebieg procesu adsorpcji kilku składników na nieruchomym złożu adsorbentu, ale wymagają też przeprowadzenia wielu eksperymentów w kolumnie.

## 15.5. Ogólny model wieloskładnikowej adsorpcji

Pełny opis wieloskładnikowej adsorpcji na nieruchomym złożu w równaniu kinetycznym powinien zawierać człon uwzględniający wymianę masy przez film płynu oraz człon opisujący nieustaloną dyfuzję w ziarnie [28].

Różniczkowy bilans masy każdego składnika z uwzględnieniem dyfuzji osiowej można zapisać jako

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + w \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{3}{R} \beta_{gr} (C_i - C_{pi}) \Big|_{r=R} = D_{Li} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (15.59)$$

Warunki graniczne są następujące:

$$\tau = 0, \quad 0 \leq x \leq H, \quad C_i = 0$$

$$\tau > 0, \quad x = 0, \quad wC_{0i} = wC_i - D_{Li} \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (15.60)$$

$$\tau > 0, \quad x = H, \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=H} = 0$$

Przyjęto, że o kinetyce procesu decyduje zarówno dyfuzja zewnętrzna, jak i wewnętrzna w porach. Dla cząstek o kształcie kulistym równania kinetyczne mają postać

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial \tau} + \frac{\partial a'_i}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_{pi} \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right) \quad (15.61)$$

Założono istnienie lokalnej równowagi między powierzchnią ciała stałego, a płynem w każdym punkcie wewnątrz ziarna; tym samym pominięto przenoszenie adsorbatów po powierzchni porów adsorbentu. Wprowadzając za  $a'_i$  w równaniu (15.61) równowagowe stężenia  $C'_{pi}$  otrzymamy

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial \tau} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial a'_i}{\partial C_{pi}} \right) \frac{\partial C_{pi}}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_{pi} \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right) \quad (15.62)$$

Warunki graniczne

$$\tau = 0, \quad 0 \leq x \leq H, \quad 0 \leq r \leq R, \quad C_{pi} = 0$$

$$\tau > 0, \quad 0 \leq x \leq H, \quad D_{pi} \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \beta_{gr} (C_i - C_{pi}) \Big|_{r=R} \quad (15.63)$$

$$\tau > 0, \quad 0 \leq x \leq H, \quad \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

Powyższy układ równań z warunkami granicznymi opisuje dynamikę adsorpcji wieloskładnikowej z dyfuzją osiową i kinetyką adsorpcji, uwzględniającą dyfuzję wewnętrzną i zewnętrzną. Rozwiązanie tego układu równań nastę-

cza dużych trudności. Carter i Husain [7] rozwiązali równanie bez uwzględnienia dyfuzji osiowej dla przypadku adsorpcji dwutlenku węgla i pary wodnej ze strumienia helu na sicie molekularnym 4A. Równowagę adsorpcji opisano izotermą Freundlicha, którą dla mieszanin rozszerzył Glueckauf. Numeryczne rozwiązanie uzyskano metodą różnic skończonych. Przydatność różnych modeli wieloskładnikowej adsorpcji do obliczania dynamiki adsorpcji na nieruchomym złożu adsorbentu przedstawili Paderewski i Jędrzejak [23].

## Literatura

1. Acrivos A.: *Chem. Eng. Sci.* 1960, **13**, 1–9.
2. Aris R., Amundson N.R.: *Mathematical Methods in Chemical Engineering*. 1973. Vol. 2. New York, London. Prentice Hall.
3. Basmadjian D., Corroyannakis P.: *Chem. Eng. Sci.* 1987, **42**, 1723.
4. Basmadjian D., Corroyannakis P., Karayannopoulos C.: *Chem. Eng. Sci.* 1987, **42**, 1737.
5. Bazli M.W., Liapis A.I., Rippin D.W.T.: *Trans. J. Chem. Eng.* 1978, **56**, 145–156.
6. Begun I.B., Kisarow V.M., Subbotin A.I.: *Chim. Promyšlennost*. 1974, nr 4, 225–228.
7. Carter J., Husain H.: *Chem. Eng. Sci.* 1974, **29**, 267–273.
8. Coney D.O., Strusi F.P.: *Ind. Chem. Fundam.* 1972, **11**, 123–131.
9. De Vault D.: *J. Am. Chem. Soc.* 1943, **65**, 532.
10. Friedler K., Orlich H.J., Gelbin D.: *Chem. Techn.* 1976, **28**, 400–404.
11. Fritz W., Schlönder E.U.: *Chem. Eng. Sci.* 1981, **36**, 721.
12. Frolow V.E., Lezin Ju. S.: *Teor. Osnovy Chim. Techn.* 1975, **9**, 600–604.
13. Glueckauf F.: *Trans. Faraday Soc.* 1955, **51**, 1540–1551.
14. Golubow V.S., Pančenkow G.M.: *Ž. Fiz. Chim.* 1969, **43**, 1137–1147.
15. Grevillot G., Tondeur D., Dodds J.A.: *J. Chromat.* 1974, **102**, 421–8.
16. Hu X., Do D.D.: *Chem. Eng. Sci.* 1993, **48**, 1317.
17. King B., Do D.D.: *Chem. Eng. Sci.* 1996, **51**, 423.
18. Klein G., Tondeur D., Vermuelen T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1967, **6**, 339–351.
19. Lukchis G.M.: *Chem. Eng. (N.Y.)*. 1973, **80**, 14, 111–119.
20. Malek A., Farooq S.: *AIChEJ.* 1997, **43** (1), 761.
21. Merk W., Fritz W., Schlönder E.U.: *Chem. Eng. Sci.* 1980, **36**, 743.
22. Paderewski M., Jabłoński M., Jędrzejak A.: *Int. Chem. i Proc.* 1980, **4**, 795.
23. Paderewski M., Jędrzejak A.: *Wiadomości Chemiczne*. 1980, **34**, 313.
24. Raczynski W.W.: *Zarys teorii dynamiki sorpcji i chromatografii*. Warszawa. WNT 1966.
25. Rhee H.K., Heerde E.D., Amundson N.R.: *Chem. Eng. J.* 1972, **3**, 22–34.
26. Shen J., Smith J.M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1968, **7**, 106–111.
27. Soballo A.A. i inni: *Ž. Prikl. Chim.* 1977, **50**, 63–68.
28. Szaure Roland Q., Kaerger J.: *J. Phys. Chem. B.* 1997, **110**, 6469.
29. Thomas W.J., Lombardli J.D.: *Trans. J. Chem. Eng.* 1971, **49**, 240.
30. Todes O.M.: *Kinetika i dynamika fizyčeskoj adsorpcji*. Trudy III Wses. Konferencii Izd. Moskwa. Nauka 1973.
31. Zwiabchel I., Krolik C., Schnitzer J.J.: *AIChEJ.* 1974, **20**, 915–923.

Modelowanie matematyczne procesów adsorpcyjnych wymaga znajomości kinetyki desorpcji. Na skalę przemysłową do procesów adsorpcyjnych stosuje się adsorbenty porowate. Proces desorpcji z porowatego ziarna [1], [6] składa się z następujących etapów:

- 1) oderwanie się cząsteczek desorbowanej substancji od miejsc aktywnych znajdujących się wewnątrz kapilar porowatego adsorbentu,
- 2) dyfuzja tych cząsteczek do powierzchni ziarna,
- 3) odparowanie cząsteczek z zewnętrznej powierzchni adsorbentu,
- 4) usunięcie zdesorbowanej substancji z nad powierzchnię ziaren (ze złoża).

Na szybkość desorpcji ma zatem wpływ zarówno dyfuzja wewnątrz porów ziarna  $D_p$ , jak i wielkość współczynnika wnikania masy od powierzchni ziarna do fazy gazowej. Szybkość desorpcji zależy także od kształtu izotermy adsorpcji. W celu uproszczenia zagadnienia rozpatrzmy wpływ kształtu izotermy adsorpcji na szybkość desorpcji dla przypadku, kiedy adsorbent nie jest porowaty. W tym przypadku o szybkości desorpcji decyduje wielkość oporów przenoszenia masy przez warstwę laminarną otaczającą ziarno, które charakteryzują wielkości współczynników wnikania masy  $\beta_v$ . Szybkość desorpcji opisuje się równaniem

$$-\frac{da'}{d\tau} = \beta_v c \quad (16.1)$$

gdzie:  $a'$  – adsorpcja odniesiona do objętości złoża,  $\text{kg/m}^3$ ,  $\tau$  – czas, s,  $\beta_v$  – współczynnik wnikania masy,  $1/\text{s}$ ,

$c$  – stężenie zaadsorbowanej substancji na powierzchni ziarna będące w równowadze z aktualną wielkością adsorpcji,  $\text{kg/m}^3$ .

Jeżeli mamy wypukłą izotermę adsorpcji, którą można opisać równaniem Freundlicha, to równanie (16.1) można przekształcić do postaci opisanej równaniem (16.4) w następujący sposób:

$$a'^* = \frac{1}{k} c^{\frac{1}{n}} \quad (16.2)$$

zatem

$$c = k^n a'^{*n} \quad (16.3)$$

po wprowadzeniu (16.3) do (16.1) otrzymamy

$$-\frac{da'}{d\tau} = \beta_v k^n a'^{*n} \quad (16.4)$$

Jeżeli na początku procesu wielkość adsorpcji wynosiła  $a'_0$ , to po odparowaniu  $q$  desorbowanej substancji aktualna wielkość adsorpcji wynosi

$$a' = a'_0 - q \quad (16.5)$$

gdzie  $q$  – zdesorbowana ilość adsorbentu z  $1 \text{ m}^3$  adsorbentu,  $\text{kg/m}^3$ .

Stąd szybkość desorpcji wyraża się wzorem

$$-\frac{da'}{d\tau} = \beta_v k^n (a'_0 - q)^n \quad (16.6)$$

Natomiast w przypadku adsorpcji o jej szybkości decyduje nie tylko współczynnik wnikania masy, ale również siła napędowa procesu

$$\frac{da'}{d\tau} = \beta_v (c_0 - c) \quad (16.7)$$

Zamieniając wielkość stężenia na równowagową wielkość adsorpcji otrzymamy wzory

$$c_0 = a_0'^n k^n \quad (16.8)$$

$$c = q^n k^n \quad (16.9)$$

stąd szybkość adsorpcji obliczamy z równania

$$\frac{da'}{d\tau} = \beta_v k^n (a_0'^n - q^n) \quad (16.10)$$

Z porównania wyrażeń (16.6) i (16.10) wynika, że dla  $n = 1$  szybkość desorpcji jest równa szybkości adsorpcji. Dla wypukłych izoterm adsorpcji  $n > 1$  szybkość desorpcji jest mniejsza od szybkości adsorpcji, ponieważ

$$a_0'^n - q^n > (a'_0 - q)^n \quad (16.11)$$

Dla wklęsłych izoterm adsorpcji  $n < 1$  szybkość desorpcji jest większa od szybkości adsorpcji, ponieważ

$$a_0'^n - q'^n < (a_0' - q)^n \quad (16.12)$$

Prostym równaniem opisującym z dostateczną dokładnością początkowy okres procesu desorpcji (10 – 30 min) jest równanie empiryczne przedstawione w pracy Korczagina i Subbotina [4] w postaci

$$q = k_1 \tau^{\frac{1}{2}} \quad (16.13)$$

Wielkość stałej szybkości desorpcji  $k_1$  wzrasta liniowo ze wzrostem początkowej adsorpcji  $a_0$ .

Zależność  $k$  od temperatury jest złożona. W przybliżeniu można określić, że stała  $k$  jest funkcją wykładniczą odwrotności temperatury. W innym ujęciu tego procesu [4], [5] zakłada się, że szybkość procesu desorpcji zależy od kwadratu średniego stężenia substancji w fazie zaadsorbowanej w danym momencie  $\tau$ . Założenie to jest słuszne, jeżeli przyjąć, że przy desorpcji pozostająca ilość par jest równomiernie rozmieszczona w całej objętości ziarna, a zaadsorbowana substancja desorbuje się od razu w całej głębokości ziaren. Przy powyższym założeniu ilość zdesorbowanej substancji  $q$  od czasu desorpcji wyraża się równaniem

$$-\frac{dq}{d\tau} = k_2 a^2 \quad (16.14)$$

$$a' = a_0' - q \quad (16.15)$$

stąd

$$-\frac{dq}{d\tau} = k_2 (a_0' - q)^2 \quad (16.16)$$

lub

$$-\frac{dq}{d\tau} = k_2 a_0'^2 \left( \frac{a'}{a_0'} \right)^2 \quad (16.17)$$

Po scałkowaniu otrzymuje się

$$q = \frac{\tau}{\frac{1}{k_2 a_0'^2} + \frac{1}{a_0'} \tau} \quad (16.18)$$

lub

$$\frac{\tau}{q} = \frac{1}{k_2 a_0'^2} + \frac{1}{a_0'} \tau \quad (16.19)$$

Wartość stałej szybkości desorpcji  $k_2$  zależy nie tylko od początkowej adsorpcji, ale również od temperatury procesu. Zależność stałej  $k_2$  od temperatury  $T$  wyraża się ogólną zależnością

$$k_2 = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (16.20)$$

Na podstawie powyższych rozważań otrzymano półempiryczne równania do obliczania szybkości desorpcji. Timofiejew [7] rozpatrywał przypadek desorpcji adsorbatu z ziarna adsorbentu w kształcie kuli o promieniu  $R$ . W procesie desorpcji adsorbat znajduje się w stanie równowagi z adsorptywem. Założono, że ziarna adsorbentu wraz z adsorbatem są umieszczone w strudze gazu obojętnego, płynącego z tak dużą prędkością, że stężenie adsorptywu nad powierzchnią ziarna spada do zera. Zmianę temperatury adsorbentu spowodowaną stratą energii cieplnej ziarna, równoważną ciepłu desorpcji, można pominąć. Zakładamy, że proces przebiega w warunkach izotermicznych. Należy znaleźć czas, po którym osiągnię się pożądaną wielkość adsorpcji.

Przyjęto, że zaadsorbowany związek w ciągu całego czasu desorpcji jest równomiernie rozłożony w objętości ziarna. Wówczas lokalna szybkość desorpcji we wszystkich punktach ziarna jest jednakowa. Strumień desorbowanej substancji od centrum do zewnętrznej powierzchni kuli wyraża się równaniem

$$N_r = \frac{V_r}{A_r} \left( -\frac{da'}{d\tau} \right) = -\frac{r}{3} \frac{da'}{d\tau} \quad (16.21)$$

gdzie:  $N_r$  – gęstość strumienia masy w odległości  $r$  od centrum ziarna,  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ ,  $V_r$  i  $A_r$  – objętość i powierzchnia sfery o promieniu  $r$ ,  $\text{m}^3$ ,  $\text{m}^2$ .

Ponieważ szybkość desorpcji, z wyjątkiem początkowych momentów czasu, jest mała, co ma miejsce przy bardzo wypukłej izotermie adsorpcji, stąd w pierwszym przybliżeniu proces desorpcji można rozpatrywać jako pseudostacjonarny, a strumień adsorbentu w ziarnie może być wyrażony pierwszym równaniem Ficka

$$N_r = -D_p \left( \frac{dc}{dr} \right)_r \quad (16.22)$$

gdzie:  $D_p$  – współczynnik dyfuzji wewnątrz porów,  $dc/dr$  – gradient stężenia w fazie gazowej wzdłuż kapilary prostopadłej do powierzchni kuli o promieniu  $r$ .

Porównując (16.21) z (16.22), otrzymamy

$$\left( \frac{dc}{dr} \right)_r = \frac{r}{3D_p} \frac{da'}{d\tau} \quad (16.23)$$

stąd

$$dc_r = \frac{1}{3D_p} \left( \frac{da'}{d\tau} \right) r dr \quad (16.24)$$

Dla stałej prędkości desorpcji  $da'/d\tau$  można scałkować równanie (16.24), jeżeli warunki początkowe i brzegowe są następujące:

$$\begin{aligned} c &= c_c \quad \text{dla} \quad r = 0 \\ c &= 0 \quad \text{dla} \quad r = R \end{aligned} \quad (16.25)$$

to otrzymamy

$$c_c = \frac{-R^2}{6D_p} \frac{da'}{d\tau} \quad (16.26)$$

stąd szybkość desorpcji

$$\frac{da'}{d\tau} = -\frac{6D_p c_c}{R^2} \quad (16.27)$$

Zgodnie z równaniem (16.27) szybkość desorpcji jest wprost proporcjonalna do współczynnika dyfuzji wewnątrz porów i stężenia adsorptywu wewnątrz ziarna, a odwrotnie proporcjonalna do kwadratu promienia ziarna.

W rzeczywistym procesie desorpcji związek zaadsorbowany jest rozłożony bardziej równomiernie tylko w centralnych częściach ziarna i maleje w pobliżu powierzchni zewnętrznej adsorbentu. Uwzględniając taki charakter rozkładu adsorbentu w ziarnie przyjęto, że stężenie  $c_c$  jest bardzo bliskie równowagowemu dla średniej wielkości adsorpcji. Równanie (16.27) można rozwiązać, jeśli znana jest zależność  $a^*$  od  $c$ . W pracy Timofiejewa [6] przyjęto założenie, że izotermę adsorpcji dobrze opisuje równanie Kiszarowa

$$a'^* = \frac{AB \left( \frac{c}{c_s} \right)^n}{1 + B \left( \frac{c}{c_s} \right)^n} \quad (16.28)$$

gdzie:  $c_s$  – stężenie pary nasyconej,  $\text{kg/m}^3$ ;  $A$ ,  $B$  i  $n$  – wielkości zależne od adsorbentu, adsorbentu i temperatury. Po zamianie w równaniu (16.27) wielkości  $c$  na równowagową adsorpcję  $a'^*$  uzyskano

$$\frac{da'}{d\tau} = -\frac{6Dc_s}{R^2 B^k} \frac{\bar{A}^k}{(1 - \bar{A})^k} \quad (16.29)$$

$$\text{gdzie: } \bar{A} = \frac{a'}{A} \quad (16.30)$$

$$k = \frac{1}{n} \quad (16.31)$$

W wielu przypadkach duże znaczenie ma tylko względna wielkość adsorpcji  $\gamma = a'/a'_0$ ; ( $a'_0$  – początkowa zawartość adsorbentu w ziarnie adsorbentu).

Wprowadzając  $\gamma$  do równania (16.29) otrzymujemy

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -\frac{N}{B^k} \frac{\left( \frac{a'_0}{A} \right)^k \gamma^k}{\left( 1 - \frac{a'_0 \gamma}{A} \right)^k} \quad (16.32)$$



gdzie

$$N = \frac{6D_p c_s}{a'_0 R^2} \quad (16.33)$$

Jeżeli stężenia, przy których zachodzi nasycenie adsorbentu są duże, to  $a'_0/A \approx 1$ , a równanie (16.32) przybiera postać

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -\frac{N}{B^k} \left( \frac{\gamma}{1-\gamma} \right)^k \quad (16.34)$$

Po scałkowaniu otrzymamy

$$(-1)^k \left[ \gamma - k \ln \gamma + \sum_{m=1}^k \frac{C_m^k}{m-1} \frac{1}{\gamma^{m-1}} (-1)^m \right] = \frac{N\tau}{B^k} + \text{const} \quad (16.35)$$

gdzie:  $C_m^k$  – współczynnik dwumianowy,  $m$  – numer porządkowy wyrazu szeregu ( $m \leq k$ ).

Równanie (16.35) można zastosować do obliczania czasu desorpcji, kiedy współczynnik  $k \leq 5$ . W obliczeniach wg równania (16.35) należy przyjmować całkowite wartości  $k$ .

Dla  $k = 2$  równanie (16.35) można przekształcić do następującej postaci

$$\tau = \frac{B^2}{N} \left( \frac{1}{\gamma} + 2 \ln \gamma - \gamma \right) \quad (16.36)$$

Przy bardzo małych wartościach  $\gamma$ , mniejszych od 0,01, składniki zawierające mnożnik  $1/\gamma^{m-1}$  są znacznie większe od pozostałych i czas desorpcji jest wyrażony równaniem

$$\tau = \frac{B^k}{N(k-1)\gamma^{k-1}} \quad (16.37)$$

lub

$$\tau = \frac{na'_0 R^2 B^{\frac{1}{n}}}{6(1-n)D_p c_s \gamma^{\frac{1}{n-4}}} \quad (16.38)$$

Na podstawie równań (16.35) i (16.36) wiadomo, jakie parametry wpływają na czas desorpcji.

Niżej przedstawiono metodę względną obliczania kinetyki desorpcji, podaną w pracy Kielcewa i wsp. [3]. Umożliwia ona przewidywanie kinetyki desorpcji węglowodorów łańcuchowych w próżni. Można ją również zastosować do opisu kinetyki desorpcji do strumienia gazu.

Jeżeli przyjąć, że po usunięciu części adsorbentu z przestrzeni adsorpcyjnych pozostałe cząsteczki tworzą warstwę jednocząsteczkową i nie występują oddziaływania między cząsteczkami zaadsorbowanymi, to szybkość desorpcji może być określona z następującego równania:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = -k'_1\Theta + k'_2 \frac{p}{1-\Theta} \quad (16.39)$$

gdzie  $k'_1$ ,  $k'_2$  – stałe szybkości procesów desorpcji i adsorpcji.

Dla desorpcji w próżni  $p = 0$  szybkość adsorpcji równa się zero i wówczas

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = -k'_1\Theta \quad (16.40)$$

po scałkowaniu

$$\ln \gamma = -k'_1\tau \quad (16.41)$$

gdzie

$$\gamma = \frac{\Theta_\tau}{\Theta_0} \quad (16.42)$$

lub

$$\gamma = \frac{a'_\tau}{a'} \quad (16.43)$$

Współczynnik  $k_1$  jest proporcjonalny do  $\exp\left(\frac{E_d}{RT}\right)$

gdzie  $E_d$  – energia aktywacji procesu desorpcji.

Ponieważ

$$E_d = \Delta H + E_a \quad (16.44)$$

gdzie:  $\Delta H$  – ciepło adsorpcji,  $E_a$  – energia aktywacji procesu adsorpcji, to

$$k_1 = k_0 \exp\left[-\frac{(\Delta H + E_a)}{RT}\right] \quad (16.45)$$

Współczynnik  $k_0$  zależy od średniej wielkości przesunięcia elementarnego i okresu drgań atomów w sieci kryształu, tzn. tylko od właściwości adsorbentu. Natomiast energia aktywacji procesu adsorpcyjnego stanowi pewną część ciepła adsorpcji

$$E_a = Z\Delta H \quad (16.46)$$

Współczynnik  $Z$  zależy od związku między określonym rozmiarem porów a krytyczną średnicą cząsteczki dyfundującej. Średnica krytyczna cząsteczek w normalnym szeregu homologicznym węglowodorów parafinowych jest stała, zatem wielkość  $Z$  ma wartość jednakową dla wszystkich członów tego szeregu. Równanie (16.41) można przekształcić do zależności

$$\ln \gamma = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H + E_a}{RT}\right) \tau \quad (16.47)$$

lub

$$\ln \gamma = k_0 \exp - \left( \frac{\frac{\Delta H}{Z} + 1}{RT} \right) \tau \quad (16.48)$$

jeżeli spełniony jest warunek

$$\frac{T_b}{T_w} = \frac{\Delta H_b}{\Delta H_w} \quad (16.49)$$

gdzie:  $T_b$ ,  $T_w$  – temperatury desorpcji substancji badanej i przyjętej za wzorcową,  $\Delta H_b$ ,  $\Delta H_w$  – ciepła adsorpcji tych samych substancji, to desorpcję dwóch węglowodorów szeregu homologicznego można przedstawić za pomocą jednej krzywej kinetycznej, np. substancji wzorcowej.

Zależność (16.49) umożliwiła opracowanie metody obliczania krzywych kinetyki desorpcji węglowodorów normalnych szeregu parafinowego na podstawie siatki krzywych kinetyki desorpcji substancji wzorcowych. Obliczenie polega na tym, że wg założonej temperatury desorpcji badanego węglowodoru  $T_b$ , posługując się zależnością (16.49) i znanymi wartościami ciepł adsorpcji (przy jednakowych stopniach zapelnienia), znajduje się temperaturę węglowodoru wzorcowego  $T_w$ , w której krzywe desorpcyjne tych węglowodorów nakładają się na siebie. Następnie na siatce oznacza się stopień desorpcji badanego węglowodoru przy założonym czasie pozostawiania w próżni.

W związku z tym, że w szeregu homologicznym normalnych węglowodorów parafinowych stosunek ciepła adsorpcji do ciepła kondensacji dla wszystkich węglowodorów jest w przybliżeniu stały, równanie (16.49) może być przedstawione w następującej postaci:

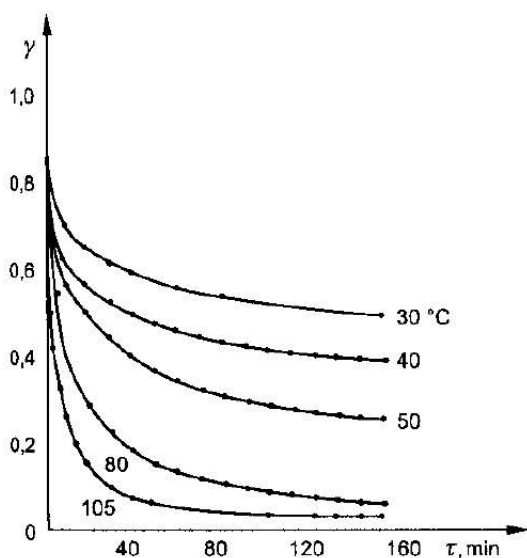
$$\frac{T_b}{T_w} = \frac{\lambda_b}{\lambda_w} \quad (16.50)$$

gdzie  $\lambda_b$ ,  $\lambda_w$  – ciepła molowe kondensacji substancji badanej i wzorcowej.

Jako substancję wzorcową najczęściej stosuje się *n*-pentan. Na rysunku 16.1 przedstawiono siatkę krzywych desorpcji *n*-pentanu z ziaren sit molekularnych 5A do próżni w różnych temperaturach.

Metoda wyznaczania czasu desorpcji innych węglowodorów jest następująca. Zakładamy, że desorpcję wybranego węglowodoru będzie się prowadzić w temperaturze  $T_b$ . Następnie ze wzoru (16.50) obliczamy odpowiadającą jej temperaturę desorpcji *n*-pentanu  $T_w$ . Korzystając z wykresu przedstawionego na rys. 16.1, odczytujemy dla  $T_w$  zmiany adsorpcji względnej  $\gamma$  w zależności od czasu desorpcji. Czas desorpcji potrzebny do obniżenia adsorpcji *n*-pentanu od  $a_0$  do  $a_k$  odpowiada czasowi desorpcji innego węglowodoru w temperaturze  $T_b$ .

Chociaż względna metoda obliczania była początkowo opracowana dla przypadku desorpcji z zeolitów normalnych węglowodorów parafinowych, to metodę tę rozpowszechniono na inne adsorbenty mikroporowate. W strukturze



RYS. 16.1. Zależność spadku adsorpcji względnej *n*-pentanu od czasu desorpcji dla różnych temperatur

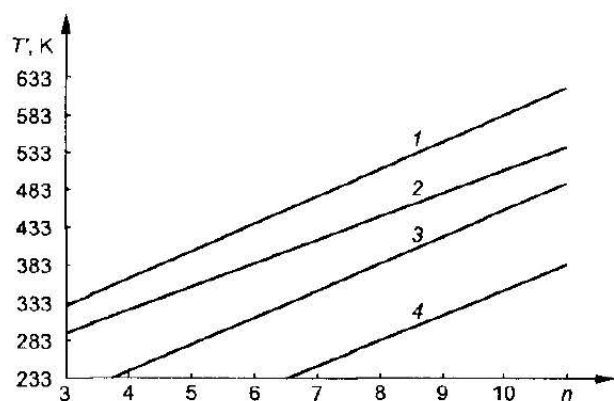
węgla aktywnych i żeli kwasu krzemowego znajdują się w rzeczywistości pory o różnym rozmiarze i kształcie, lecz usuwanie adsorbentu z każdego pora odbywa się wg tych samych praw, jak w przypadku adsorbentów jednorodnomikroporowych – zeolitów.

Przy desorpcji innej grupy związków chemicznych z ziaren węgla aktywnego krzywe kinetyczne desorpcji każdego członu szeregu homologicznego są praktycznie zbieżne z krzywymi kinetycznymi parafin normalnych o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym. Jest to zgodne z wielkością ciepła przemiany fazowej tych adsorbentów na węglach aktywnych.

W celu skutecznego przeprowadzenia procesu desorpcji współczynniki dyfuzji wewnętrznej powinny być dostatecznie duże, przy czym prędkość przenoszenia substancji w porach adsorbentu zależy głównie od warunków temperaturowych procesu. Temperatury minimalne, poniżej których prowadzenie stadium desorpcji w procesie technologicznym jest niecelowe, nazwano temperaturami progowymi  $T'$  [3]. W temperaturze progowej  $T'$  połowę substancji zaadsorbowanej usuwa się w próżni w ciągu 10 min. Temperatury progowe  $T'$  normalnych węglowodorów parafinowych podczas ich desorpcji z ziaren adsorbentów, ustalone na podstawie doświadczalnych krzywych kinetycznych desorpcyjnych, przedstawiono na rys. 16.2.

Pod względem stopnia trudności prowadzenia stadiów desorpcji, adsorbenty przemysłowe tworzą następujący szereg wzrastający: żel kwasu krzemowego, węgiel aktywny, zeolity NaX, zeolit CaA [2]. Aby w ciągu 10 min usunąć 50% zaadsorbowanego undekanu w przypadku zastosowania tych adsorbentów potrzebna jest odpowiednia temperatura, tj. 100, 200, 260 i 340°C.

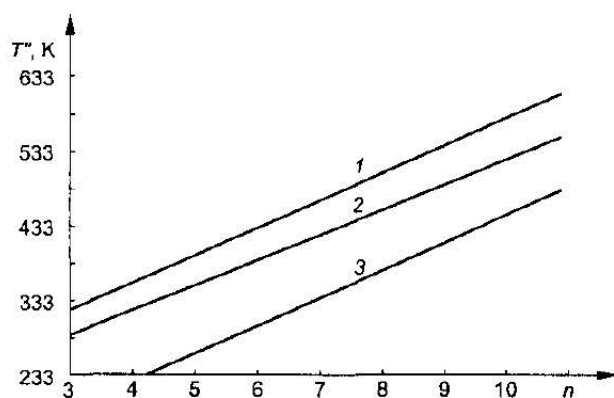
Podobnie ustalono zależność dla  $T''$  – temperatury szybkiej desorpcji.



RYS. 16.2. Zależność temperatur progowych  $T'$  desorpcji w próżni od liczby atomów węgla w cząsteczce węglowodorów parafinowych

1 – zeolit CaA, 2 – zeolit NaX, 3 – węgiel aktywny AP-3, 4 – żel kwasu krzemowego

Temperatura szybkiej desorpcji jest to temperatura, w której podczas desorpcji w próżni w ciągu 30 min, zawartość adsorbentu w adsorbencie ze 100 g obniża się do 1 g. I w tym przypadku, aby osiągnąć wysoki stopień desorpcji węglowodorów (rys. 16.3), węgiel należy przegrzewać o  $100^{\circ}\text{C}$ , a zeolit NaX – o  $160^{\circ}\text{C}$  wyżej od żelu kwasu krzemowego.



RYS. 16.3. Zależność temperatury szybkiej desorpcji węglowodorów od liczby atomów węgla w cząsteczce i od rodzaju adsorbentu

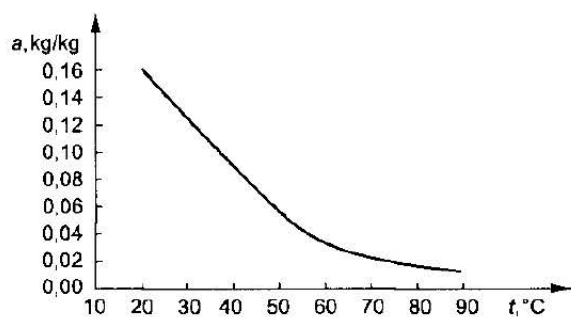
Na podstawie danych doświadczalnych ustalono, że stosunek temperatur  $T'$  i  $T''$  do normalnych temperatur wrzenia  $T_{\text{wrz}}$  w szeregu węglowodorów parafinowych jest w przybliżeniu stały dla wszystkich badanych adsorbentów. Fakt ten znajduje wytłumaczenie w tym, że zgodnie z regułą Troutona, dla większości substancji stosunek ciepła kondensacji do normalnej temperatury wrzenia  $T_{\text{wrz}}$  jest w przybliżeniu stały. Stąd zależność tę można wyrazić następująco:

$$\frac{T_b''}{T_{pods}''} = \frac{T_{wz.b}}{T_{wz.pods}} \quad (16.51)$$

Wszystkie wnioski dotyczące warunków temperaturowych wyprowadzono na podstawie badania kinetyki desorpcji ze złoża. Tak więc krzywe kinetyczne desorpcji węglowodorów ze złoża węgla aktywnego wykazały, że szybka desorpcja *n*-butanu zachodzi w temp. 100 – 130°C, co przedstawiono na rys. 16.3.

Warunki temperaturowe procesu desorpcji powinno się dobierać zgodnie ze składem adsorbentu (jeżeli składa się on z kilku składników). W obliczeniach należy przy tym brać za podstawę składnik, którego szybkość desorpcji w warunkach normalnych jest najmniejsza. W odniesieniu do tego węglowodoru należy oznaczać optymalne warunki temperaturowe procesu desorpcji, wykorzystując do tego celu metodę obliczania względnego.

Przy wypukłej izoterme adsorpcji szybkość desorpcji zmniejsza się znacznie z upływem czasu. Po upływie określonego czasu krzywa kinetyczna staje się prawie równoległa do osi czasu. W związku z tym w literaturze wprowadzono pojęcie tzw. „zdolności zatrzymywania” adsorbatów, wyrażanej jako szczątkowa wielkość adsorpcji [2]. Wielkość adsorpcji szczątkowej zależy od adsorbentu, adsorbentu i temperatury desorpcji. Na rysunku 16.4 przedstawiono zależność adsorpcji szczątkowej octanu etylu desorbowanego ze złoża węgla aktywnego N od temperatury procesu [5].



RYŚ. 16.4. Zależność „zdolności zatrzymywania” octanu etylu na węglu aktywnym N od temperatury desorpcji

Timofiejew [6] wykazał, że zdolność zatrzymywania zależy od mikroporowatej struktury adsorbentów. Szczątkowe nasycenie adsorbentu przy desorpcji, charakteryzujące zdolność zatrzymywania jest tym większe, im więcej jest mikroporów i im mniejszy jest ich rozmiar. W teorii objętościowego zapelnienia mikroporów oba te czynniki charakteryzuje się graniczną objętością adsorpcyjną  $W_0$  i stałą strukturalną  $B$ .

Zdolność zatrzymywania jest wielkością umowną wykorzystywaną do sporządzania bilansów materiałowych cyklicznej adsorpcji metodą TSA.

## Literatura

1. Grinberg A.D., Strażesko D.N., Tovrin M.V.: *Ž. Fiz. Chimii*. 1954. 28, 81.
2. Kielcew H.B.: *Osnovy adsorpcionnoj techniki*. Moskwa. Chimija 1976.
3. Kielcew N.V., Afanasjew J.M., Sumiacki J.N.: *Ž. Fiz. Chimii*. 1968. 42, 1480.
4. Korczagina R.V., Subbotin A.J.: *Kinetyka i Kataliza*. 1976. 37, 713.
5. Paderewski M., Ambrożek B.: *Wymiana masy i ciepła w procesach adsorpcyjnych*. Prace Nauk. Pol. Szczecińskiej. 1984. 247, 65.
6. Timofiejew D.P.: *Adsorptionskinetik*. Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie. Leipzig 1967.
7. Timofiejew D.P.: *Ž. Fiz. Chimii*. 1972. 46, 1083.

## Desorpcja rozpuszczalników organicznych parą wodną

---

Po zakończeniu procesu adsorpcji do wyparcia zaadsorbowanej na węglu aktywnym substancji organicznych najczęściej stosuje się przegrzaną parę wodną, która przepływa przez złożo adsorbenta od góry do dołu kolumny. Jest to kierunek przeciwny w stosunku do przepływu powietrza w procesie adsorpcji substancji organicznych na złożu węgla aktywnego [10], [11].

W trakcie procesu desorpcji z kolumny adsorpcyjnej wypływa wilgotna para wodna oraz zdesorbowany rozpuszczalnik. Po wykropleniu par ciecz kieruje się do:

1) rozdzielacza w przypadku, gdy zdesorbowany związek chemiczny nie rozpuszcza się w wodzie; ochłodzona ciecz składa się wtedy z warstwy wodnej i organicznej;

2) kolumny rektyfikacyjnej w przypadku, gdy zdesorbowana substancja dobrze się rozpuszcza w wodzie.

Po desorpcji adsorbent suszy się strumieniem gorącego powietrza. Następnie wysuszone złożo ochładza się suchym, zimnym powietrzem.

Desorpcja rozpuszczalników organicznych zaadsorbowanych na węglu aktywnym za pomocą pary wodnej jest procesem złożonym, ponieważ jednocześnie z desorpcją rozpuszczalnika zachodzi adsorpcja pary wodnej. Para wodna doprowadza ciepło do układu [3]. W praktyce przemysłowej temperatura pary wodnej doprowadzanej do instalacji adsorpcyjnej wynosi 375–405 K. W tych warunkach następuje połączenie desorpcji termicznej z desorpcją wypierania rozpuszczalnika przez cząsteczki pary wodnej. Szybkość tego procesu zależy od właściwo-



ści fizykochemicznych adsorbentu i adsorbatu, temperatury desorpcji, prędkości przepływu pary wodnej, wysokości złoza i grubości ziaren. Czas trwania desorpcji bardzo często określa się na podstawie wyników doświadczalnych. Najczęściej proces ten prowadzi się 30 – 60 min, ale w przypadku substancji silnie się adsorbujących trwa on dłużej.

W temperaturze 135°C i pod ciśnieniem atmosferycznym węgiel aktywny adsorbuje około 1,8 % wag. pary wodnej [4]. Wraz z podwyższeniem temperatury adsorpcja pary wodnej maleje.

Cechą charakterystyczną desorpcji za pośrednictwem pary wodnej jest to, że stopień rozpuszczalności w wodzie substancji zaadsorbowanej wpływa na szybkość procesu desorpcji. W zależności od rozpuszczalności adsorbatu w wodzie i sił wiążących cząstki adsorbatu z węglem aktywnym różny jest stopień nawilżania węgla. Jeżeli adsorbat jest nierozpuszczalny w wodzie, to nawilżanie węgla aktywnego jest bardzo małe.

Na stopień nawilżania węgla aktywnego mają wpływ także parametry pary desorbującej. Przy zastosowaniu pary przegrzanej wilgotność węgla jest mniejsza niż przy zastosowaniu pary nasyconej.

Badając wpływ prędkości pary wodnej przepływającej przez adsorber, Kasznikow i Subbotin [6] stwierdzili, że przy zwiększaniu prędkości pary z 0,03 do 0,1 m/s wzrasta szybkość desorpcji. Przy prędkości pary większej od 0,1 m/s na proces desorpcji ma wpływ tylko dyfuzja adsorbatu wewnątrz porów. W początkowym okresie nagrzewania złoza stosuje się większą prędkość pary wodnej, a po nagrzaniu do temperatury desorpcji prędkość tę zmniejsza do poziomu poniżej 0,1 m/s. Jeżeli proces desorpcji będzie prowadzony w temperaturze wyższej od 405 K, to wtedy w obliczeniach technicznych można pominąć adsorpcję pary wodnej, ponieważ wynosi ona około 0,02 kg/kg adsorbentu.

Z danych dotyczących przemysłowych instalacji adsorpcyjnych wynika, że etap desorpcji decyduje o kosztach ruchowych całego procesu. Busse i Marmaj [2] podają, że koszty pary wodnej zużytej w ciągu roku w stosunku do kosztów zużytego węgla aktywnego i energii elektrycznej mają się do siebie jak 30:3:1.

Do prowadzenia adsorpcji w sposób ciągły stosuje się instalacje składające się z dwóch lub więcej adsorberów. Jeżeli są dwa adsorbery, to w jednym przeprowadza się adsorpcję, a w drugim desorpcję parą wodną, suszenie i chłodzenie złoza. Para wodna bardzo dobrze nadaje się do desorpcji zaadsorbowanych związków organicznych, których temperatura wrzenia jest niższa od 373 K i nie rozpuszczają się w wodzie [9]. Najczęściej do obliczania procesu desorpcji prowadzonego przy użyciu pary wodnej stosuje się metodę bazującą na bilansie cieplnym [7] procesu.

W procesie desorpcji parą wodną zużywa się do:

- a) ogrzania aparatury, adsorbentu i adsorbatu do temperatury, w której ten proces się odbywa,
- b) desorpcji zaadsorbowanej substancji,
- c) kompensacji ujemnego ciepła zwilżania węgla aktywnego skraplającą się parą wodną,

d) kompensacji strat cieplnych do otoczenia,

e) wyparcia par zdesorbowanej substancji ze złoża węgla aktywnego.

Para wodna potrzebna dla procesów wymienionych w punktach a – d nazywa się parą grzejną. Para wodna potrzebna do wyparcia desorbatu ze złoża nazywa się parą dynamiczną.

Para grzejna skrapla się w adsorberze i wypływa w postaci cieczy, natomiast dynamiczna wychodzi z adsorbera łącznie z parami zdesorbowanej substancji.

Zużycie ciepła na ogrzanie instalacji składa się z zapotrzebowania na ciepło potrzebne do ogrzania węgla aktywnego, adsorbentu, zgromadzonej na adsorbencie wody, ścian adsorbera i izolacji cieplnej, co można wyrazić wzorem

$$Q_{og} = \sum m_i c'_i (T_d - T_0) \quad (17.1)$$

gdzie:  $Q_{og}$  – ciepło potrzebne do ogrzania instalacji, kJ,  $m_i$  – masa składnika i ogrzewanego układu, kg,  $c'_i$  – ciepło właściwe poszczególnych elementów instalacji, adsorbentu i adsorbentu, kJ/(kg · K),  $T_0$ ,  $T_d$  – temperatura początkowa złoża oraz temperatura desorpcji, K.

Ciepło potrzebne do desorpcji pochłoniętej na węglu substancji oblicza się z równania

$$Q_d = q_d m_d \quad (17.2)$$

gdzie:  $Q_d$  – ciepło potrzebne do desorpcji adsorbentu, kJ,  $q_d$  – ciepło właściwe desorpcji zaadsorbowanej substancji, kJ/kg,  $m_d$  – masa zdesorbowanej substancji, kg.

Ciepło właściwe desorpcji z węgla aktywnego oblicza się z następującego równania empirycznego

$$q_d = 2180 \sqrt{T_w} \quad (17.3)$$

gdzie  $T_w$  – temperatura wrzenia desorbowanej substancji pod ciśnieniem  $1,013 \cdot 10^5$  Pa.

Straty ciepła do otoczenia  $Q_s$  zależą od izolacji cieplnej, średniej różnicy temperatury między temperaturą pary grzejnej a otoczeniem, czasu trwania desorpcji i wielkości aparatury

$$Q_s = k_{pc} F_s (T_p - T_0) \tau_d \quad (17.4)$$

gdzie:  $Q_s$  – ciepło stracone, kJ,  $k_{pc}$  – współczynnik przenikania ciepła, kJ/(m<sup>2</sup> · s · K),  $F_s$  – średnia powierzchnia wymiany ciepła, m<sup>2</sup>,  $T_p$ ,  $T_0$  – temperatura pary i otoczenia, K,  $\tau_d$  – czas desorpcji, s.

W przypadku ujemnej wartości ciepła zwilżania węgla aktywnego wodą straty ciepła wynoszą

$$Q_z = q_z w_z \quad (17.5)$$

gdzie:  $Q_z$  – całkowite ciepło zwilżania, kJ,  $q_z$  – właściwe ciepło zwilżania, kJ/kg,  $w_z$  – ilość kondensatu z pary wodnej pozostająca na węglu aktywnym, kg.

Właściwe ciepło zwilżania oblicza się z zależności

$$q_z = q_d - q_k \quad (17.6)$$

gdzie:  $q_d$  – właściwe ciepło adsorpcji, kJ/kg,  $q_k$  – właściwe ciepło kondensacji, kJ/kg.

Zapotrzebowanie na parę grzejną potrzebną do desorpcji wynosi

$$m_p = \frac{Q_{ag} + Q_d + Q_z + Q_s - (h_p - h'')m_d}{h_p - h'} \quad (17.7)$$

gdzie:  $m_p$  – masa pary grzejnej potrzebnej do desorpcji, kg,  $h_p$  – entalpia właściwa pary wlotowej do adsorbentu, kJ/kg,  $h''$  – entalpia właściwa pary nasyconej suchej, kJ/kg,  $h'$  – entalpia właściwa kondensatu, kJ/kg,  $m_d$  – masa pary dynamicznej, kg.

Zapotrzebowanie na parę dynamiczną oblicza się metodą zalecaną przez Nikolaiewskiego [7], w której uzyskuje się dobrą zgodność wyników teoretycznych z doświadczalnymi. Za podstawę do obliczania ilości pary dynamicznej przyjęto zapotrzebowanie pary na wyparcie uprzednio zaadsorbowanej substancji na 1 kg węgla aktywnego. Dla mieszaniny gazowej składającej się z pary dynamicznej o prężności  $p_d$  i zdesorbowanej substancji o prężności  $p_s$  można, zgodnie z prawem Daltona, napisać wzór

$$p_c = p_d + p_s \quad (17.8)$$

Przyjmując, że do desorpcji  $q$  kg rozpuszczalnika zaadsorbowanego na jednym kilogramie węgla aktywnego potrzeba  $V_d$  m<sup>3</sup> pary wodnej, a zdesorbowana substancja zajmować będzie objętość  $V_s$ , to całkowita objętość mieszaniny gazów przypadająca na kg regenerowanego adsorbentu będzie wynosiła  $V_c$

$$V_d + V_s = V_c \quad (17.9)$$

Zakładając, że proces desorpcji będzie przebiegał w stałej temperaturze  $T_d$ , to zgodnie z prawem Boyle'a–Mariotte'a liczbę moli pary dynamicznej znajdujących się w objętości  $V_c$  mieszaniny gazów można obliczyć z równania

$$n_d = \frac{p_c V_d}{RT} \quad (17.10)$$

lub

$$n_d = \frac{p_d V_c}{RT} \quad (17.11)$$

stąd

$$V_c p_d = V_d p_c \quad (17.12)$$

lub

$$V_c (p_c - p_s) = V_d p_c \quad (17.13)$$

stąd

$$V_c = \frac{V_d p_c}{p_c - p_s} \quad (17.14)$$

gdzie:  $p_c$  – ciśnienie całkowite, Pa,  $p_d$  – prężność pary dynamicznej, Pa,  $p_s$  – prężność adsorptywu, Pa,  $V_s$  – objętość adsorptywu zdesorbowanego z 1 kg adsorbentu w fazie gazowej, m<sup>3</sup>/kg,  $V_d$  – objętość pary dynamicznej potrzebnej do regeneracji 1 kg adsorbentu, m<sup>3</sup>/kg.

Znając masę węgla aktywnego  $m_w$ , adsorpcję początkową  $a_0$  i końcową  $a_k$ , masę zdesorbowanej substancji  $m_d$  można obliczyć z zależności

$$m_d = m_w (a_0 - a_k) \quad (17.15)$$

Różnica między wartościami  $a_0$  i  $a_k$  oznacza całkowitą masę zdesorbowanej substancji z 1 kg adsorbentu  $q$

$$a_0 - a_k = q \quad (17.16)$$

stąd

$$\frac{m_d}{m_w} = q \quad (17.17)$$

Ponieważ do rozważań przyjęto 1 kg adsorbentu, stąd

$$m_d = q \quad (17.18)$$

Stosunek ilości zdesorbowanej substancji  $q$  do całkowitej objętości  $V_c$  określa całkowite stężenie adsorptywu w fazie gazowej

$$c = \frac{q}{V_c} \quad (17.19)$$

Z porównania równań (17.14) i (17.19) otrzymamy następującą zależność

$$q = \frac{V_d p_c}{p_c - p_d} c \quad (17.20)$$

Po podstawieniu zależności (17.11) do (17.20) i uporządkowaniu wyrażenia otrzymamy

$$V_d = \frac{q}{c} - \frac{p_s q}{p_c c} \quad (17.21)$$

lub w formie różniczkowej

$$dV_d = \frac{dq}{c} - \frac{p_s}{p_c c} dq \quad (17.22)$$

W równaniu (17.22) występują cztery zmienne wielkości  $V_d$ ,  $q$ ,  $c$ ,  $p_s$ . W celu uproszczenia tego równania można wykorzystać zależności

$$V_c p_s = \frac{m_d}{M_s} RT \quad (17.23)$$

stąd

$$p_s = \frac{cRT}{M_s} \quad (17.24)$$

Podstawiając (17.24) do (17.22) otrzymamy

$$dV_d = \frac{dq}{c} - \frac{RT}{M_s p_c} dq \quad (17.25)$$

W procesie desorpcji przyrostowi ilości zdesorbowanego adsorbentu  $q$  odpowiada spadek wielkości adsorpcji

$$dq = -da \quad (17.26)$$

Jeżeli izotermę adsorpcji można będzie opisać równaniem Freundlicha

$$a = Kc^{\frac{1}{n}} \quad (17.27)$$

lub

$$c = \left( \frac{a}{K} \right)^n \quad (17.28)$$

to po podstawieniu (17.26) i (17.28) do (17.25) otrzymamy

$$dV_d = -K^n a^{-n} da + \frac{RT}{M_s p_c} da \quad (17.29)$$

Po scałkowaniu zależności (17.28) w granicach od  $a_0$  do  $a_k$  otrzymamy równanie do obliczania objętości pary dynamicznej potrzebnej do wyparcia adsorbentu z 1 kg węgla aktywnego

$$V_d = K^n \frac{1}{1-n} (a_0^{1-n} - a_k^{1-n}) - \frac{RT}{M_s p_c} (a_0 - a_k) \quad (17.30)$$

Całkowita ilość pary dynamicznej do przeprowadzenia procesu desorpcji będzie wynosiła

$$m_{d,c} = V_d \rho_p m_w \quad (17.31)$$

Całkowita ilość pary potrzebna do przeprowadzenia procesu desorpcji równa się sumie masy pary grzejnej  $m_p$  i masy pary dynamicznej  $m_{d,c}$  zgodnie ze wzorem

$$m_c = m_p + m_{d,c} \quad (17.32)$$

Czas potrzebny do przeprowadzenia procesu desorpcji  $\tau_d$  oblicza się z równania

$$\tau_d = \frac{m_c}{\rho_p f w} \quad (17.33)$$

gdzie:  $\tau_d$  – czas desorpcji, s,  $m_c$  – masa pary potrzebnej do desorpcji, kg,  $f$  – przekrój poprzeczny adsorbentu,  $m^2$ ,  $w$  – pozorna prędkość pary wodnej w adsorberze, m/s.

Prędkość pary wodnej powinna się mieścić w zakresie 0,03 – 0,1 m/s.

Do obliczania czasu desorpcji adsorbentu z węgli aktywnych przy użyciu pary wodnej korzysta się również z równań empirycznych i półempirycznych. Stosowanie tego typu metod wymaga prowadzenia badań w małej skali w celu uzyskania pewnych wielkości występujących w równaniach empirycznych, a zależnych od właściwości adsorbentu i adsorbentu oraz prędkości pary, wysokości złoża itp. Z tego rodzaju sposobów na uwagę zasługuje równanie opracowane przez Anikeevą i wsp. [1] w postaci

$$\gamma = \frac{1}{2} \exp \left[ -K_d \frac{w_p}{H} (\tau_d - \tau_{0,5}) \right] \quad (17.34)$$

$$\gamma = a/a_0 \quad (17.35)$$

lub

$$\gamma = c/c_0 \quad (17.36)$$

gdzie:  $a$  – aktualna wielkość adsorpcji zależna od czasu desorpcji, kg/kg,  $a_0$  – początkowa wielkość adsorpcji, kg/kg,  $c$ ,  $c_0$  – aktualne i początkowe stężenie adsorptywu w fazie gazowej będące w równowadze z adsorpcją, kg/m<sup>3</sup>,  $K_d$  – stała desorpcji,  $w_p$  – prędkość pary wodnej w adsorberze, m/s,  $H$  – wysokość złoża w adsorberze, m,  $\tau_d$  – czas desorpcji, s,  $\tau_{0,5}$  – czas potrzebny do zdesorbowania połowy ilości zaadsorbowanej substancji, s.

Autorzy zaproponowanej metody podają, że wartość  $K_d$  dla ustalonej temperatury desorpcji zależy od właściwości adsorbentu i adsorbentu, nie zależy natomiast od wysokości złoża i prędkości pary.

Wartość stałej  $K_d$  można obliczyć z równania empirycznego

$$\lg K_d = K_d^0 - AP \quad (17.37)$$

gdzie:  $P$  – parachora adsorbentu,  $K_d^0$  i  $A$  – stałe empiryczne.

Dla szeregu homologicznego związków organicznych wielkości  $K_d^0$  i  $A$  przyjmują takie same wartości. Badania wykonane dla jednego związku chemicznego umożliwiają obliczenie stałych  $K_d$  dla całego szeregu homologicznego. Natomiast  $\tau_{0,5}$  jest zależnością liniową od wysokości złoża. Linia ta wychodzi z początku układu współrzędnych  $\tau_0$ ,  $H$ .

Wykonując doświadczenie dla jednej wysokości złoża ekstrapolując można wyznaczyć wartość  $\tau_{0,5}$  dla różnych wysokości adsorbentu w kolumnie adsorpcyjnej. Wykorzystując analogię między desorpcją parą wodną z nieruchomego złoża adsorbentu, a destylacją różniczkową z parą wodną, Paderewski i Jędrzejak [8] podali metodę obliczania stopnia desorpcji i wskaźnika zużycia pary w zależności od czasu. Zależność między ilością zdesorbowanego składnika a zużyciem dynamicznej pary wodnej potrzebnej do desorpcji, wyraża się równaniem

$$\frac{dm_\Lambda}{dm_d} = \frac{M_\Lambda}{M_p} \frac{p_\Lambda}{p - p_\Lambda} \quad (17.38)$$

Równanie (17.38) można zastosować do obliczania ilości pary dynamicznej potrzebnej do desorpcji składnika A z nieruchomego złoża adsorbentu. Masę zdesorbowanej substancji można wyrazić następującym równaniem:

$$dm_A = -m_w da \quad (17.39)$$

Po podstawieniu (17.39) do (17.38) otrzymamy

$$dm_d = -\frac{M_p}{M_A} m_w \frac{p - p_A}{p_A} da \quad (17.40)$$

Całkowitą ilość pary dynamicznej można obliczyć z zależności

$$m_d = -\frac{M_p}{M_A} m_w \left[ \int_{a_0}^{a_k} \frac{da}{p_A} - (a_k - a_0) \right] \quad (17.41)$$

Założono, że przebieg desorpcji jest izotermiczny, oraz że izotermę adsorpcji składnika A można opisać równaniem Freundlicha w postaci

$$a = K p_A^N \quad (17.42)$$

i wtedy po rozwiązaniu równania (17.42) otrzymamy

$$m_d = \frac{M_p}{M_A} \left[ P \frac{N}{N-1} K^{\frac{1}{N}} \left( a_0^{1-\frac{1}{N}} - a_k^{1-\frac{1}{N}} \right) - (a_0 - a_k) \right] \quad (17.43)$$

Całkowita ilość pary wodnej potrzebnej do desorpcji równa się sumie pary dynamicznej i grzejnej

$$m_p = m_d + m_g \quad (17.44)$$

Masę pary grzejnej  $m_g$  oblicza się metodą podaną przez Nikolajewskiego [7]. Jeżeli do adsorbenta doprowadza się stały strumień pary wodnej, to czas desorpcji można obliczyć z równania

$$A_1 \left[ A_2 \left( a_0^{\frac{N-1}{N}} - a^{\frac{N-1}{N}} \right) - (a_0 - a) \right] + A_3 (a_0 - a) + A_4 = G_p \tau_d \quad (17.45)$$

w którym

$$A_1 = m_w \frac{M_p}{M_A} \left( 1 - \frac{h_p - h''}{h_p - h'} \right) \quad (17.46)$$

$$A_2 = \frac{p N K^{\frac{1}{N}}}{N-1} \quad (17.47)$$

$$A_3 = \frac{m_w q_A}{h_p - h'} \quad (17.48)$$

$$A_4 = \frac{\sum m_i c'_i (T_d - T_0)}{h_p - h'} \quad (17.49)$$

gdzie:  $a$  – adsorpcja, kg/kg,  $a_0$  – adsorpcja początkowa, kg/kg,  $a_k$  – adsorpcja końcowa, kg/kg,  $c'_i$  – ciepło właściwe węgla, ścianek adsorbera i innych jego elementów, kJ/(kg · K),  $G_p$  – strumień masy pary wodnej, kg/s,  $h_p$  – entalpia pary wodnej na wlocie do adsorbera, kJ/kg,  $h'$  – entalpia pary nasyconej suchej, kJ/kg,  $h''$  – entalpia skroplin, kJ/kg,  $K$  – stała w równaniu Freundlicha,  $m_i$  – masa poszczególnych składników, kg,  $m_w$  – masa węgla aktywnego, kg,  $m_d$  – masa pary dynamicznej, kg,  $m_g$  – masa pary grzejnej, kg,  $m_p$  – całkowita masa pary wodnej, kg,  $M_A$  – masa cząsteczkowa adsorbentu, kg/kmol,  $M_p$  – ciężar cząsteczkowy pary wodnej, kg/kmol,  $N$  – wykładnik potęgowy w równaniu Freundlicha,  $p$  – całkowite ciśnienie mieszaniny gazów, Pa,  $p_A$  – prężność substancji desorbowanej, Pa.

Doświadczenie stwierdziło, że równanie (17.45) jest poprawne dla złoża wysokości 0,05 – 0,15 m. Wysokość ta zależy od rodzaju desorbowanej substancji. Przy bardzo małej wysokości można przyjąć, że w dowolnym momencie desorpcji nie występują różnice w wielkości adsorpcji wzdłuż wysokości złoża.

W równaniu (17.46) nie uwzględniono tego, że proces desorpcji przebiega najszybciej przy wlocie pary wodnej do złoża, a najwolniej w przeciwnym końcu kolumny, ze względu na malejącą siłę napędową procesu. W celu wykorzystania wymienionej metody do obliczania dynamiki desorpcji ze złoża wysokości ponad 0,15 m zmodyfikowano równanie (17.46). Przyjęto, że złoże można podzielić na  $n$  elementarnych stopni i zastosować równanie (17.46) do obliczania zmian desorpcji w poszczególnych stopniach.

Dla każdego stopnia należy rozpatrywać następujący układ równań:

$$\frac{A_1}{n} \left[ A_2 \left( a_{i-1,j}^{\frac{N}{N-1}} - a_{i,j}^{\frac{N}{N-1}} \right) - (a_{i-1,j} - a_{i,j}) \right] + \frac{A_2}{n} (a_{i-1,j} - a_{i,j}) = m_{pi,j} \quad (17.50)$$

$$m_{pi,j} = m_{pi,j-1} - \frac{A_2}{n} (a_{i-1,j} - a_{i,j}) \quad (17.51)$$

$$m_{di,0} = m_{di,j-1} + \frac{m_w}{n} (a_{i-1,j} - a_{i,j}) \quad (17.52)$$

Warunki graniczne mają postać

$$m_{pi,0} = G_p(\tau_l - \tau_{l-1}), \quad a_{a,j} = a_0$$

$$j = 1, 2, \dots, n$$

gdzie:  $i$  oznacza krok czasowy, a  $j$  numer stopnia.

Rozwiązując ten układ uzyskuje się zależność stopnia desorpcji z całego złoża od czasu desorpcji. Znajac  $m_p$  i  $m_A$ , można obliczyć zależność wskaźnika zużycia pary wodnej  $W$  od czasu desorpcji  $\tau$ .



$$W = \frac{m_p}{m_A} \quad (17.53)$$

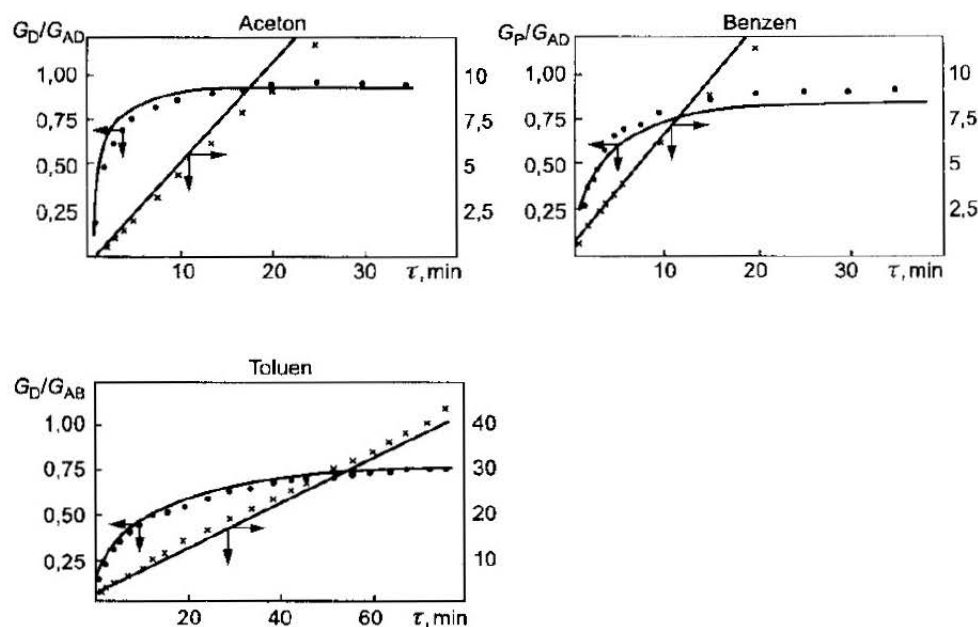
$$W = f(\tau) \quad (17.54)$$

Im mniejszy jest wskaźnik zużycia pary wodnej, tym lepsze jest rozwiązanie instalacji adsorpcyjnej.

Mankamentem zaproponowanej metody jest konieczność wyznaczenia liczby stopni  $n$ , która zależy od wysokości złoża adsorbentu, właściwości desorbowanego rozpuszczalnika i temperatury procesu. Na przykład dla złoża wysokości  $H = 0,16$  m, na którym proces desorpcji prowadzono w temp. 383 K, liczba stopni wynosi:

- 1) dla acetonu  $n = 4$       jeden stopień = 0,04 m
- 2) dla benzenu  $n = 10$     jeden stopień = 0,016 m
- 3) dla toluenu  $n = 3$       jeden stopień = 0,053 m

W celu wyznaczenia liczby stopni należy wykonać przynajmniej jedno doświadczenie i do obliczenia wykorzystać krzywą doświadczalną.



RYŚ. 17.1. Zależność stopnia desorpcji i wskaźnika zużycia pary wodnej od czasu desorpcji dla acetonu, benzenu i toluenu

Na rysunku 17.1 przedstawiono zależność stopnia desorpcji  $\gamma$  dla acetonu, benzenu i toluenu oraz wskaźnika zużycia pary wodnej od czasu desorpcji. Linie ciągłe przedstawiają wartości obliczone, a punkty – wartości doświadczalne.

Modelowanie procesu desorpcji związków organicznych parą wodną przedstawiono w pracach Jędrzejaka [4], [5] i Schweigera ze wsp. [11]. Analizę teoretyczną procesu desorpcji przeprowadzono, stosując teorię adsorpcji równowagowej [5].

W strumieniu gazu przepływającego przez złożę podczas desorpcji należy wyróżnić następujące składniki: zaadsorbowane rozpuszczalniki, parę wodną oraz gaz obojętny pozostający w kolumnie po zakończeniu adsorpcji. Model równowagowy otrzymano przy następujących dodatkowych założeniach:

- a) układ jest jednowymiarowy i adiabatyczny,
- b) możliwe jest pominięcie dyfuzji osiowej i osiowego przewodzenia ciepła,
- c) proces przebiega w warunkach izobarycznych,
- d) ciepło adsorpcji zależy wyłącznie od stopnia pokrycia powierzchni adsorbentu.

Rozpatrzmy ruch mieszaniny gazowej zawierającej  $n$  składników, z których ostatni jest inertem, a więc nie adsorbuje się na złożu przy zmiennej prędkości strumienia tej mieszaniny oraz zmiennej temperaturze. Równania zachowania masy przyjmują następującą postać dla poszczególnych składników:

$$\frac{\partial(Gy_i)}{\partial x} + \frac{\varepsilon \partial(\rho' y_i)}{\partial \tau} + \rho_n \frac{\partial a_i}{\partial \tau} = 0 \quad (17.55)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

dla całego strumienia

$$\frac{\partial G}{\partial x} + \frac{\varepsilon \partial \rho'}{\partial \tau} + \rho_n \sum_{i=1}^n \frac{\partial a_i}{\partial \tau} = 0 \quad (17.56)$$

Równania (17.55) i (17.56) są zależne, ponieważ równanie (17.56) otrzymuje się przez zsumowanie (17.55). Jako niezależne wybrano równanie (17.56) oraz  $n - 1$  równań (17.55). Równanie zachowania energii przyjmuje formę

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \left( G \sum_{i=1}^n y_i C_{gi}'' T \right)}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial \left( \sum_{i=1}^n y_i C_{gi}'' T \right)}{\partial \tau} + \rho_n c_s \frac{\partial T}{\partial \tau} + \\ & + \rho_n \frac{\partial \left( \sum_{i=1}^n a_i C_{ai}'' T \right)}{\partial \tau} + \rho_n \sum_{i=1}^n \frac{\partial (q_i a_i)}{\partial \tau} = 0 \end{aligned} \quad (17.57)$$

a warunki graniczne są następujące:

$$\begin{aligned} \tau = 0, \quad x \geq 0, \quad y_i = y_{ip}, \quad G = 0, \quad T = T_p, \\ \tau = 0, \quad x = 0, \quad y_i = y_{i0}, \quad G = G_0, \quad T = T_0 \end{aligned} \quad (17.58)$$

Powyższy układ równań różniczkowych cząstkowych (RRC) należy uzupełnić równaniami równowag adsorpcyjnych  $n - 1$  składników, które są charakterystykami statycznymi obiektu. Ogólnie można je zapisać następująco:

$$a_i = a_i(y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, T) \quad \text{dla} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (17.59)$$

Rozwiązanie modelu wykonuje się metodą charakterystyk. Sposób rozwiązania podany jest w pracy Jędrzejaka [5].

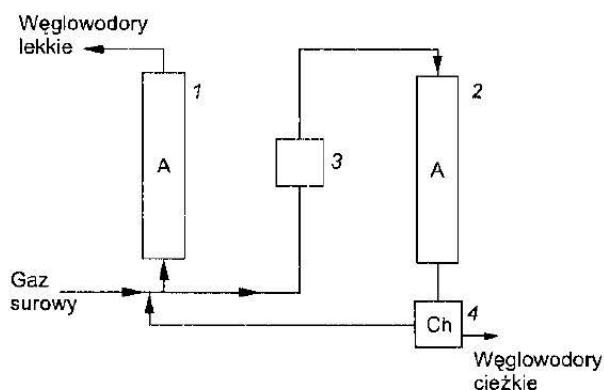
## Literatura

1. Anikecwa T.N., Kasznikow J.V., Subbotin A.J.: *Ž. Prikl. Chim.* 1976. **49**, 1066.
2. Busse M., Marmaj U.: *Chem. Techn.* 1973. **25**, 369.
3. Jędrzejak A., Paderewski M.: *Heat And Mas Transfer in Fixed and Fluidized Beds*. Washington, New York, London 1986. s. 69.
4. Jędrzejak A.: *Równowagowa desorpcja parą wodną z nieruchomego złoża adsorbentu*. Praca doktorska. *Prace Nauk. Polit. Szczecińskiej*. Szczecin. Wyd. Polit. Szczecińskiej 1983.
5. Jędrzejak A.: *Inż. Chem. i Proc.* 1991. **4**, 659.
6. Kasznikow J.V., Subbotin A.J.: *Chim. Prom.* 1977. **4**, 269.
7. Nikolajewskij T.N.: *Projektirowanije rekuperacji letuczich rastvoritelej adsorberami periodičeskoj dejstva*. Obrongiz. Moskwa 1961.
8. Paderewski M., Jędrzejak A.: *Inż. Chem. i Proc.* 1981. **2**, 3, 607.
9. Paderewski M.: *Polish J. of Appl. Chem.* 1995. XXXIX. (3), 385.
10. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin. Wyd. Polit. Szczecińskiej 1980.
11. Schweiger A., Thomas A.J., Le Van Douglas M.: *Ind. Chem. Res.* 1993. **32**, 2418.

Desorpcja gazem inertnym polega na usuwaniu adsorbatu z adsorbenta strumieniem gorącego gazu. Pełny cykl pracy kolumny adsorpcyjnej składa się z następujących etapów:

- 1) adsorpcji,
- 2) desorpcji,
- 3) chłodzenia złoża.

W porównaniu z procesem desorpcji parą wodną w tej metodzie eliminowany jest etap suszenia złoża, a uzyskany produkt najczęściej nie zawiera wody i może być ponownie zawracany do procesów technologicznych. W przypadku palnych rozpuszczalników organicznych do desorpcji nie można stosować ani powietrza, ani innych mieszanek gazowych zawierających tlen. Natomiast wtedy, kiedy z gazu nie zawierającego tlenu usuwa się wysokocząsteczkowy rozpuszczalnik, do desorpcji można stosować surowy gaz nieoczyszczony. Metoda desorpcji gazem inertnym została wprowadzona do przemysłu w USA w latach pięćdziesiątych naszego stulecia [12]. Zastosowano ją w procesie adsorpcyjnego wydzielania mniej lotnych węglowodorów z gazu ziemnego. Oczyszczany gaz ziemny nie zawiera tlenu i dlatego po ogrzaniu do temp. 200 – 300°C jest używany do desorpcji. Pierwsza instalacja adsorpcyjna składała się z dwóch kolumn. W kolumnie 1. przebiegała adsorpcja, natomiast w kolumnie 2. – desorpcja zaadsorbowanych związków, a potem chłodzenie złoża. Na rysunku 18.1 przedstawiono schemat instalacji adsorpcyjnej do oczyszczania gazu ziemnego.



RYŚ. 18.1. Schemat instalacji adsorpcyjnej do oczyszczania gazu ziemnego

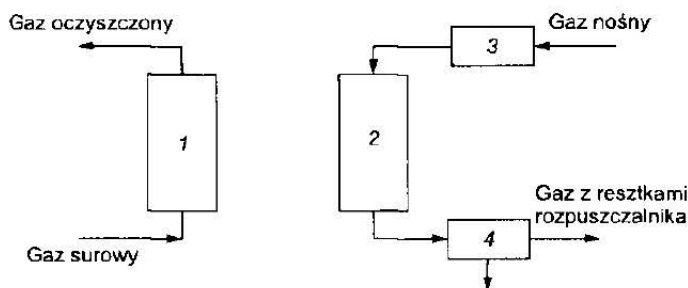
W instalacji tej gaz ziemny rozdzielano na dwie strugi. Jedną kierowano do adsorbera (1), w którym na węglu aktywnym adsorbowano wysokocząsteczkowe węglowodory. Oczyszczony gaz zawierający metan kierowano do spalania i ogrzewania kotłów. Natomiast drugą strugę gazu ogrzewano w podgrzewaczu (3) i kierowano do adsorbera (2). Gorący gaz ogrzewał złożę, adsorbat i ścianki adsorbera oraz służył do desorpcji zaadsorbowanych węglowodorów i wypierania ich ze złoża do chłodnicy (4). W chłodnicy następowało wykraplanie mniej lotnych składników mieszaniny. O prężności par nad warstwą skroplin decyduje temperatura utrzymywana w chłodnicy. Wraz z obniżeniem temperatury gazu w chłodnicy, zwiększa się ilość wykroplonych węglowodorów. Nie skroplone pary mniej lotnych składników pozostałych lotnych gazów, po opuszczeniu chłodnicy łączono z gazem surowym i wprowadzono do kolumny (1), w której prowadzono adsorpcję. Metoda desorpcji gazem obojętnym znalazła także zastosowanie do odzyskiwania z gazów odlotowych [17] rozpuszczalników organicznych adsorbowanych na węglach aktywnych. Do desorpcji nie można używać powietrza ze względu na zagrożenie dla instalacji adsorpcyjnej. Stosuje się natomiast gazy nie zawierające tlenu, jak np. azot lub gazy spalinowe.

W praktyce proces desorpcji gazem obojętnym prowadzi się dwiema metodami:

- 1) metodą z otwartym układem przepływu gazu obojętnego,
- 2) metodą z zamkniętym (kołowym) układem przepływu gazu obojętnego.

Na rysunku 18.2 przedstawiono schemat dwukolumnowej instalacji adsorpcyjnej do odzyskiwania rozpuszczalników organicznych z gazów odlotowych, w której zastosowano otwarty układ przepływu gazu desorbującego w celu regeneracji adsorbentu.

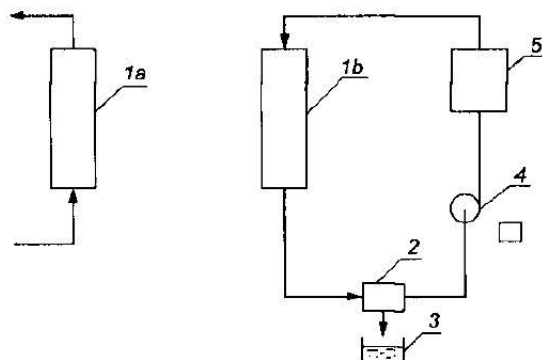
W metodzie tej występują duże straty desorbowanych rozpuszczalników powstałe w wyniku ich unoszenia z instalacji wraz z gazem odlotowym. W celu obniżenia strat opracowano metodę desorpcji z układem kołowego przepływu przez adsorber gazu desorbującego (powodującego desorpcję). Ten sposób prowadzenia desorpcji nazwano desorpcją w obiegu zamkniętym i należy go



RYŚ. 18.2. Schemat dwukolumnowej instalacji adsorpcyjnej pracującej w obiegu otwartym  
1 – adsorber pracujący w etapie adsorpcji, 2 – adsorber pracujący w etapie desorpcji, 3 – podgrzewacz gazu, 4 – skraplacz

stosować szczególnie w przypadku, gdy z powietrza są usuwane pary toksycznych związków chemicznych.

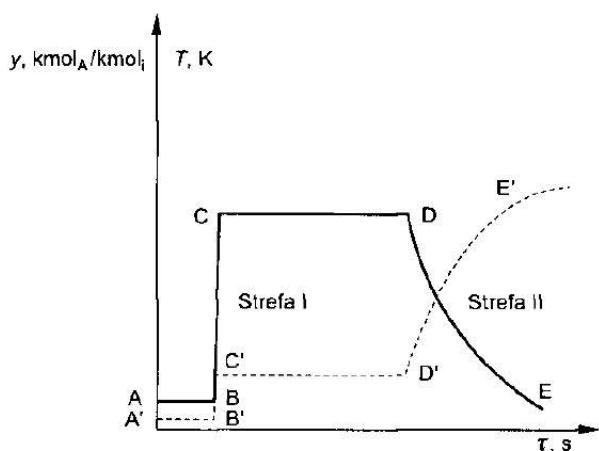
W metodzie z obiegiem otwartym do desorpcji używa się znacznych ilości gazu inertnego. W obiegu zamkniętym natomiast straty gazu inertnego są niewielkie. Na rysunku 18.3 przedstawiono schemat dwukolumnowej instalacji adsorpcyjnej pracującej w obiegu zamkniętym.



RYŚ. 18.3. Schemat dwukolumnowej instalacji adsorpcyjnej pracującej w obiegu zamkniętym:  
1a – adsorber pracujący w etapie adsorpcji, 1b – adsorber pracujący w etapie desorpcji, 2 – chłodnica, 3 – odbieralnik skroplin, 4 – dmuchawa, 5 – podgrzewacz gazu

W instalacji tej gaz obojętny (azot) jest podgrzewany w podgrzewaczu do temperatury  $T$  (5) i następnie podawany od góry do adsorbera (1b). Gaz z parami zdesorbowanej substancji opuszcza adsorber i wpływa do chłodnicy (2), w której ochładza się do temperatury  $T_0$ . Wykroplony rozpuszczalnik odprowadza się do zbiornika (3), a nieskroplony gaz przez dmuchawę (4) i podgrzewacz (5) zawraca do adsorbera (1b).

Do analizy teoretycznego przebiegu desorpcji pojedynczego składnika z nieruchomego złoża adsorbentu wygodnie jest stosować modele opracowane przez Basmdjiana i wsp. [9], [10], [16]. Przewidywane w ich teorii profile stężeń i temperatury składają się zwykle z dwóch stref wymiany masy i ciepła,



RYS. 18.4. Profil stężenia desorbowanej substancji w gazie odlotowym z adsorbera

które są rozdzielane przez plateau stężenia i temperatury. W celu lepszego zrozumienia tego zagadnienia, na rys. 18.4 przedstawiono teoretyczny profil zmiany stężenia adsorptywu w gazie odlotowym ze złoża i jego temperatury w zależności od czasu desorpcji.

Na rysunku 18.4 przedstawiono krzywą wyjścia adsorptywu wypływającego ze złoża (linia ciągła) i profil temperatury (linia przerywana). Na początku procesu złożo adsorbentu jest zimne i rozpoczyna się jego ogrzewanie, a w gazie odlotowym występuje nieznaczne stężenie adsorptywu, co zaznaczono punktami A i B. Po pewnym czasie ogrzewania złoża gorącym gazem następuje gwałtowny wzrost stężenia w gazie odlotowym substancji desorbowanej z adsorbera (odcinek BC). Ta część krzywej nosi nazwę strefy czołowej lub przedniej. Następnie przez pewien czas stężenie zdesorbowanej substancji u wylotu z kolumny utrzymuje się na stałym poziomie (plateau, odcinek CD). Po okresie intensywnej desorpcji następuje spadek stężenia adsorptywu w gazie odlotowym, co oznaczono punktami D i E. Ten odcinek wykresu nosi nazwę strefy tylnej. Teoretycznie każda ze stref może być stabilna (nieciągła) lub niestabilna (ciągła). Pierwszy przypadek występuje wtedy, kiedy następuje skokowy wzrost stężenia (odcinek BC), a drugi – kiedy stężenie desorbowanej substancji zależy w sposób ciągły od czasu desorpcji. W analizowanym przypadku (rys. 18.4) strefa przednia jest nieciągła i charakteryzuje się tym, że dla tego samego czasu uzyskuje się gwałtowny wzrost stężenia (punkty B i C), natomiast w strefie tylnej ciągłej notuje się łagodny spadek stężenia w czasie desorpcji (punkty D i E). Na rysunku 18.4 przedstawiono również zależność temperatury gazu odlotowego od czasu desorpcji (linia przerywana).

Symulacje procesu nieizotermicznej desorpcji gorącym gazem inertnym przedstawione są w wielu pracach [7], [8], [9], [10], [11], [14]. Ich autorzy opracowali modele desorpcji związków chemicznych gazem inertnym, a do ich rozwiązania zastosowali metodę charakterystyk.

## 18.1. Modelowanie nieizotermicznej desorpcji gorącym gazem inertym

Jednym z najważniejszych problemów przy projektowaniu instalacji adsorpcyjnych jest umiejętność przewidywania krzywych czasowych zmian stężenia adsorptywu i temperatury gazu u wylotu ze złoża, zwanych krzywymi wyjścia. Znajomość tych krzywych umożliwia obliczenie podstawowych parametrów procesu desorpcji, takich jak czas trwania procesu, zużycie gazu do desorpcji, stopień odzysku adsorbentu itp.

Krzywe wyjścia mogą być wyznaczone doświadczalnie lub za pomocą modelu matematycznego desorpcji. Badania doświadczalne są bardzo pracochłonne i wymagają znacznych nakładów finansowych na zbudowanie aparatury laboratoryjnej, wykonanie analiz i opracowanie wyników. Koszty badań mogą być znacznie obniżone, jeżeli do opisu procesu zastosuje się poprawnie opracowany model matematyczny symulujący przebieg procesu przebiegającego w instalacji adsorpcyjnej.

W pracy Ambrozka i Paderewskiego [4] przedstawiono równowagowy model adiabaticznej desorpcji gazem inertym. Do opisu ilościowego procesu desorpcji zastosowano uproszczony model matematyczny, uwzględniający następujące założenia:

- 1) w procesie nie występuje wymiana ciepła przez ściankę kolumny,
- 2) w każdym punkcie złoża istnieje równowaga termodynamiczna między fazą gazową i stałą,
- 3) nie występuje dyspersja osiowa i promieniowa ciepła i masy,
- 4) możliwe jest pominięcie kumulacji ciepła w fazie gazowej,
- 5) w złożu nie występuje spadek ciśnienia gazu inertymego.

W przypadku adiabaticznej desorpcji pojedynczego składnika [10] typowy profil stężenia i temperatury składa się z dwóch stref: przedniej (czołowej) i tylnej. Obie strefy są rozdzielone obszarem plateau stężenia i temperatury. Każda z dwóch stref może być stabilna (nicciągła) lub niestabilna (ciągła).

Dla ciągłych rozkładów stężenia i temperatury w złożu bilans ciepła i masy ma następującą postać:

Bilans masy

$$g_m \frac{\partial Y}{\partial x} + \rho_n \frac{\partial a_n^*}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial \tau} + \rho_n \frac{\partial a_n^*}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0 \quad (18.1)$$

Bilans ciepła

$$g_m \bar{C}_g' \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_n \bar{C}_s' \frac{\partial T}{\partial \tau} - g_m \Delta H \frac{\partial Y}{\partial x} = 0 \quad (18.2)$$

$$\bar{C}_g' = C_g' + Y C_{Ag}' \quad (18.3)$$

$$\bar{C}_s' = C_s' + a_n^* C_{AC}' \quad (18.4)$$



gdzie:  $g_m$  – gęstość strumienia molowego gazu obojętnego,  $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$ ,  $Y$  – stosunek molowy desorbowanej substancji do gazu desorbującego,  $\text{kmol/kmol}$ ,  $x$  – współrzędna osiowa,  $\text{m}$ ,  $\rho_n$  – gęstość nasypowa,  $\text{kg/m}^3$ ,  $a_n^*$  – równowagowa molowa wielkość adsorpcji,  $\text{kmol/kg}$ ,  $T$  – temperatura,  $\text{K}$ ,  $\tau$  – czas desorpcji,  $\text{s}$ ,  $C'_g$  – ciepło właściwe gazu desorbującego,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $\bar{C}'_g$  – średnie ciepło właściwe gazu desorbującego,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $C'_{Ag}$  – ciepło właściwe desorbowanej substancji w gazie,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $C'_{AC}$  – ciepło właściwe adsorbentu w fazie ciekłej,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $C'_s$  – ciepło właściwe adsorbentu,  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ,  $\bar{C}'_s$  – średnie ciepło właściwe złoża,  $\text{kJ}/\text{m}^3 \cdot \text{K}$ ,  $\Delta H$  – ciepło adsorpcji,  $\text{kJ/kmol}$ .

Zależność pomiędzy wielkością adsorpcji  $a_n^*$  a stężeniem adsorptywu  $Y$  w fazie gazowej i temperaturą opisuje równanie równowagi

$$a_n^* = a_n^*(Y, T) \quad (18.5)$$

Dla desorpcji warunki graniczne mają postać:

$$\begin{aligned} Y = 0, \quad T = T_1 = \text{const} \quad \text{dla} \quad x = 0 \\ Y = Y_0 = \text{const} \quad T = T_0 = \text{const} \quad \text{dla} \quad \tau = 0 \end{aligned} \quad (18.6)$$

Wyrażenia (18.1) i (18.2) stanowią układ równań różniczkowych cząstkowych pierwszego rzędu typu hiperbolicznego. Układ ten nie może być rozwiązany analitycznie, a jedynie metodą charakterystyk [5], [6], [7], [15], opracowaną przez Amundsona i wsp. [5], [6], i następnie rozwiniętą przez Basmadjiana i wsp. [7], [10], [16].

Stosując wymienioną metodę, układ dwóch równań różniczkowych cząstkowych (18.1) – (18.2) przekształca się na równoważny układ czterech równań różniczkowych zwyczajnych

$$\left( \frac{dT}{dY} \right)_I = (-\lambda_- + \Delta H) \bar{C}'_g \quad (18.7)$$

$$\left( \frac{dT}{dY} \right)_{II} = (-\lambda_+ + \Delta H) \bar{C}'_g \quad (18.8)$$

$$\left( \frac{dx}{d\tau} \right)_I = \frac{g_m \bar{C}'_g}{\rho_n \bar{C}'_s} \frac{1}{1 + \lambda_- \frac{a_{nT}^*}{\bar{C}'_s}} \quad (18.9)$$

$$\left( \frac{dx}{d\tau} \right)_{II} = \frac{g_m \bar{C}'_g}{\rho_n \bar{C}'_s} \frac{1}{1 + \lambda_+ \frac{a_{nT}^*}{\bar{C}'_s}} \quad (18.10)$$

gdzie:

$$\lambda_{\pm} = \frac{-1}{2a_{nT}^*} \cdot \left[ (\bar{C}'_s - \bar{C}'_g a_{nY}^* - \Delta H a_{nT}^*) \pm \sqrt{(\bar{C}'_s - \bar{C}'_g a_{nY}^* - \Delta H a_{nT}^*)^2 + 4\bar{C}'_s \Delta H a_{nT}^*} \right] \quad (18.11)$$

$$a_{nT}^* = \frac{\partial a_n^*}{\partial T} \quad (18.12)$$

$$a_{nY}^* = \frac{\partial a_n^*}{\partial Y} \quad (18.13)$$

Równanie (18.7) nosi nazwę charakterystyki I odnoszącej się do strefy przedniej, a równanie (18.8) charakterystyki II opisuje strefę tylną [1], [2], [3], [4], [13]. Uzyskane równania różniczkowe (18.7) i (18.8) można scałkować względem  $Y$  i  $T$  metodami numerycznymi, uwzględniając zależności (18.5) i (18.6).

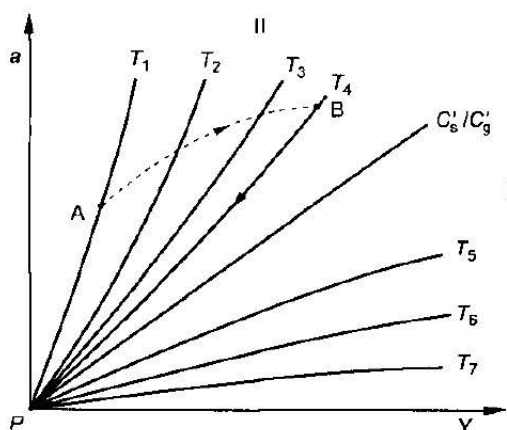
Pan i Basmadjian [16] wykazali, że do obliczenia zależności stężenia i temperatury desorbowanej substancji w gazie odlotowym można wykorzystać układ współrzędnych  $a_n - Y$ . Wówczas, po przekształceniu hodografu, charakterystyki przyjmują następującą postać:

$$\left( \frac{da_n}{dY} \right)_I = \frac{\bar{C}'_s}{\bar{C}'_g} \left( 1 - \frac{\Delta H}{\lambda_-} \right) \quad (18.14)$$

$$\left( \frac{da_n}{dY} \right)_{II} = \frac{\bar{C}'_s}{\bar{C}'_g} \left( 1 - \frac{\Delta H}{\lambda_+} \right) \quad (18.15)$$

Na rysunku 18.5 przedstawiono krzywe charakterystyczne wychodzące z początku układu współrzędnych. Pole o układzie współrzędnych  $a_n$  i  $Y$  można podzielić na dwa obszary oddzielone od siebie charakterystyką, której nachylenie jest równe  $\bar{C}'_s/\bar{C}'_g$ . Charakterystyki leżące powyżej tej linii są opisane równaniem (18.15), a poniżej – równaniem (18.14). Przedstawione na rys. 18.5 charakterystyki umożliwiają określenie zmian zachodzących w złożu, w procesie desorpcji, a do ich zastosowania w konkretnych obliczeniach potrzebna jest znajomość warunków początkowych i brzegowych.

Sposób korzystania z wykresu jest następujący. Zakładamy, że w temperaturze  $T_1$  złożę na całej wysokości jest nasycone adsorbentem do wartości  $a_{n,p}$ , a stężenie adsorptywu wynosi  $Y_p$ , co odpowiada punktowi A. Z punktu startowego A obliczamy przebieg charakterystyki I, zaznaczonej na wykresie linią przerywaną. Do desorpcji stosujemy gaz obojętny o temperaturze  $T_4$  nie zawierający adsorptywu. Tym warunkom odpowiada punkt P leżący na początku układu współrzędnych (0,0). Począwszy od tego punktu rozpoczynamy obliczenia przebiegu charakterystyki II. Punkt przecięcia się tych charakterystyk określa parametry plateau.



RYS. 18.5. Siatka charakterystyk

Podane poprzednio równania rozwiązujemy metodami numerycznymi. Każdemu punktowi charakterystyk odpowiada zbiór parametrów  $(a_n, Y, T)$ . Prędkość propagacji danego poziomu stężenia i temperatury w złożu oblicza się z następujących równań:

$$w_I = \left( \frac{\partial x}{\partial \tau} \right)_{Y,I} \quad (18.16)$$

$$w_I = \frac{g_m \bar{C}'_g}{\rho_n \bar{C}'_s} \frac{\lambda_-}{\lambda_+ - \Delta H} \quad (18.17)$$

$$w_{II} = \left( \frac{\partial x}{\partial \tau} \right)_{Y,II} \quad (18.18)$$

$$w_{II} = \frac{g_m \dot{C}'_g}{\rho_n \bar{C}'_s} \frac{\lambda_+}{\lambda_+ - \Delta H} \quad (18.19)$$

gdzie:  $w_I$  – prędkość propagacji punktów strefy czołowej (charakterystyka I),  
 $w_{II}$  – prędkość propagacji punktów strefy tylnej (charakterystyka II).

Położenie w złożu punktu o parametrach  $(a_n, Y, T)$  dla zadanego momentu czasowego wyznacza iloczyn prędkości propagacji i czasu. W przypadku występowania nieciągłej zmiany stężenia i temperatury, charakterystykę zastępuje się krzywą nieciągłości.

W przypadku nieciągłego rozkładu stężenia i temperatury, równania bilansu ciepła i masy mają następującą postać:

Bilans masy

$$g_m (Y - Y_f) = \rho_n w_s (a_n - a_f) \quad (18.20)$$

## Bilans ciepła

$$g_m \{[(1+Y)H_g] - [(1+Y)H_g]_j\} = \rho_n w_s [(H_s) - (H_s)_j] \quad (18.21)$$

gdzie:  $H_g$  – entalpia fazy gazowej,  $H_s$  – entalpia fazy stałej,  $w_s$  – prędkość propagacji,  $j$  – kolejny krok w obliczeniach.

Z dwóch ostatnich równań uzyskuje się sprzężone równanie bilansu ciepła i masy

$$\frac{a_n - a_{nj}}{Y - Y_j} = \left( \frac{\bar{C}_s}{\bar{C}_g} \right)_j + \frac{(a_n \Delta H) - (a_n \Delta H)}{(\bar{C}_g)_j (T - T_j)} \quad (18.22)$$

Punkty, spełniające układ równań (18.20) i (18.5), tworzą krzywe nieciągłości zastępujące charakterystyki. W tym przypadku charakterystyki dają pozbawione sensu fizycznego rozkłady stężenia i temperatury. Krzywe nieciągłości, podobnie jak krzywe charakterystyczne, wyprowadza się z punktu opisującego początkowe warunki złoża (gdy zastępują charakterystykę I) lub z punktu odpowiadającego parametrom gazu desorbującego (jeżeli zastępują charakterystykę II). W przypadku, gdy tylko jedna strefa jest niestabilna, punkt przecięcia się krzywej nieciągłości z charakterystyką określa parametry obszaru plateau. Jeżeli obie strefy są stabilne, parametry obszaru plateau wyznacza punkt przecięcia dwóch krzywych nieciągłości.

Prędkość  $w_s$  rozchodzenia się stref stabilnych w złożu może być obliczona z następującego równania

$$w_s = \frac{g_m}{\rho_n \frac{\Delta a_n}{\Delta Y}} \quad (18.23)$$

gdzie

$$\frac{\Delta a_m}{\Delta Y} = \frac{a - a_j}{Y - Y_j} \quad (18.24)$$

Metodę charakterystyk można stosować do przewidywania przebiegu desorpcji dla równomiernego początkowego stężenia adsorbentu i temperatury początkowej złoża [16]. Metoda ta umożliwia symulowanie procesu desorpcji, a zatem obliczenia czasu desorpcji i zużycia energii na desorpcję oraz na określenie stopnia odzysku zaadsorbowanych rozpuszczalników z pominięciem bardzo drogich badań doświadczalnych.

**Przykład.** W kolumnie adsorpcyjnej o średnicy 0,082 m znajduje się węgiel aktywny N. Wysokość złoża wynosi 0,8 m. Na węglu aktywnym adsorbowano z powietrza czterochlorek węgla do momentu nasycenia. Adsorpcję prowadzono w temp. 293 K. Stężenie adsorptywu w powietrzu wynosiło  $Y_p = 3,22 \cdot 10^{-3}$  kmol/kmol powietrza. Wielkość adsorpcji po zakończeniu procesu wynosiła  $a_{n,p} = 3,055 \cdot 10^{-3}$  kmol/kg. Do desorpcji zastosowano gorące powietrze o temp.  $T_r = 385$  K, pod ciśnieniem  $1,013 \cdot 10^5$  Pa, nie zawierające czterochloru węgla ( $Y = 0$ ). Gęstość strumienia desorbującego gazu wynosi  $8,746 \cdot 10^{-3}$  kmol/(m<sup>2</sup> · s).

Dane uzupełniające:

- gęstość nasypowa złoża  $\rho_0 = 420 \text{ kg/m}^3$ ,
- ciepło właściwe węgla aktywnego N  $C_s = 0,970 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$ ,
- ciepło molowe czterochloru węgla w fazie gazowej

$$C_g' = 52,794 + 0,1391T - 1,228 \cdot 10^{-4} T \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)} \quad (18.25)$$

- ciepło molowe czterochloru węgla w fazie ciekłej

$$C_a' = -7,92 + 1,328 T - 4,543 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (18.25a)$$

- ciepło adsorpcji  $\Delta H^{ad} = -59905 \text{ kJ/kmol}$

Równowagę adsorpcyjną czterochloru na węglu aktywnym N [4] opisano równaniem

$$p = a_n^* \exp[(k_1 + k_2 a_n^* + k_3 a_n^{*2} + k_4 a_n^{*3}) + (k_5 + k_6 a_n^* + k_7 a_n^{*2})/T] \quad (18.26)$$

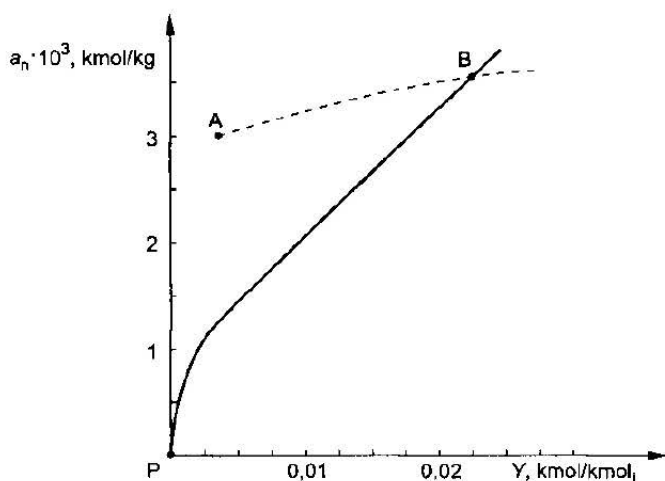
gdzie:  $p$  – Pa,  $a_n$  – kmol/kg,  $k_1 = 22,170$   $k_2 = 4,627$   $k_3 = -11,242$   $k_4 = 23,191$   $k_5 = -6,505 \cdot 10^3$   $k_6 = 5,130 \cdot 10^3$   $k_7 = -4,934 \cdot 10^3$

Prężność  $p$  czterochloru węgla w powietrzu jest przeliczana na jego stężenie, wyrażone w kmol/kmol powietrza, z równania

$$Y = \frac{\frac{p}{P_c}}{1 - \frac{p}{P_c}} \quad (18.27)$$

Do obliczenia niestabilnych rozkładów stężenia i temperatury (charakterystyka II) wykorzystano równania (18.11), (18.15), (18.26) i (18.27), stosując metodę Rungego-Kutty czwartego rzędu z automatycznym krokiem całkowania. Natomiast do obliczenia rozkładu nieciągłego, zastępującego charakterystykę I, wykorzystano równania (18.22), (18.26) i (18.27). Układ nieliniowy równań algebraicznych rozwiązano metodą Newtona-Rephsona.

Uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono w formie hodografu na rys. 18.6. Z punktu A opisującego początkowy stan złoża, uzyskanego po zakończeniu adsorpcji, wyprowadzono krzywą nieciągłości, będącą rozwiązaniem układu równań algebraicznych (18.22) i (18.26). Natomiast z punktu P, opisującego parametry gazu desorbującego u wlotu do złoża, wyprowadzono charakte-



RYS. 18.6. Hodograf czterochloru węgla

rystykę 11. Wyprowadzone w ten sposób krzywe przecinają się w punkcie B, określającym parametry gazu odlotowego ze złoża w obszarze plateau, które wynoszą

$$a = 3,405 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/kg}, \quad Y = 0,021 \text{ kmol/kmol}, \quad T = 313,4 \text{ K}$$

Odcinek AB na hodografie określa stabilną, czołową strefę adsorpcji, natomiast odcinek PB charakterystyki I – niestabilną tylną strefę adsorpcji.

Prędkość przesuwania się czoła adsorpcji obliczono ze wzoru (18.23), zgodnie z którym

$$w_s = \frac{g_m}{\rho_a \frac{\Delta a_n}{\Delta Y}}$$

$$\Delta a_n = 3,405 \cdot 10^{-3} - 3,055 \cdot 10^{-3} = 0,35 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta Y = 0,021 - 0,00322 = 0,01778$$

$$\frac{\Delta a_n}{\Delta Y} = \frac{0,35 \cdot 10^{-3}}{17,78 \cdot 10^{-3}} = 1,97 \cdot 10^{-2}$$

$$w_s = \frac{8,746 \cdot 10^{-3}}{420 \cdot 1,97 \cdot 10^{-2}} = 1,057 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

Stąd czas pojawienia się plateau wynosi

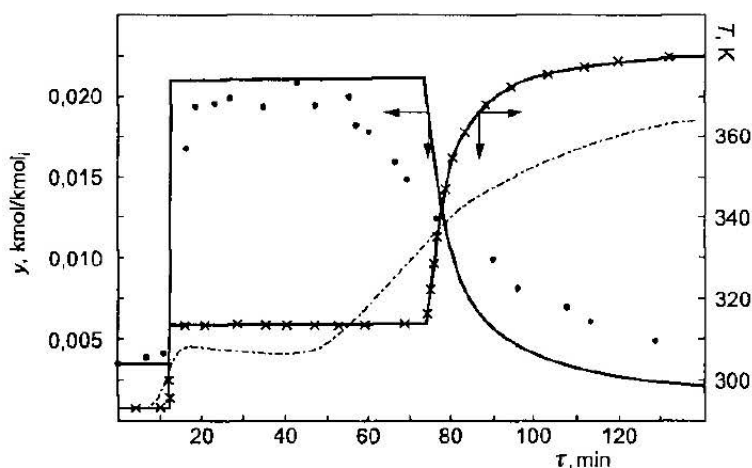
$$\tau_1 = \frac{H}{w_s} = \frac{0,8}{1,057 \cdot 10^{-3}} = 757 \text{ s}$$

$$\tau_1 = 12,62 \text{ min}$$

Prędkość propagacji tylnej strefy oblicza się ze wzoru (18.19). Dla parametrów plateau otrzymano  $w_{11} = 1,821 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ .

$$\text{Zatem } \tau_2 = \frac{0,8}{1,821 \cdot 10^{-4}} = 4391 \text{ s}$$

$$\tau_2 = 73,2 \text{ min}$$



RYS. 18.7. Rozkład temperatury i stężenia czterochlorku węgla na wylocie z kolumny adsorpcyjnej

Przesuwając się w dół wykresu, od punktu B wzdłuż charakterystyki, obliczono prędkość propagacji poszczególnych punktów dla strefy tylnej ze wzoru (18.19). Stąd znając wysokość złoża wyznaczono przebieg strefy tylnej. Uzyskane wyniki obliczeń posłużyły do sporządzenia wykresu krzywej wyjścia (rys. 18.7). Naniesione na wykres (rys. 18.7) punkty odpowiadają końcowym wartościom stężenia  $Y = 0,021$  oraz czasu 12,62 min i 73,2 min, a między nimi znajduje się plateau krzywej wyjścia, rozdzielając strefę przednią od tylnej. Krzywe teoretyczne porównano z wynikami doświadczalnymi, a ich wartości zaznaczono również na rys. 18.7.

Podobne obliczenia wykonano w celu sporządzenia wykresu zależności temperatury gazu odlotowego od czasu desorpcji. Do tego celu wykorzystano sporządzony wcześniej hodograf (rys. 18.6).

Zależność temperatury gazu odlotowego od czasu desorpcji, uzyskaną teoretycznie, przedstawiono w postaci linii ciągłej, a wyniki doświadczalne zaznaczono linią przerywaną.

Przedstawiona metoda modelowania desorpcji adiabatycznej umożliwia określenie przybliżonego profilu stężenia i temperatury gazu u wylotu ze złoża oraz odzwierciedla dokładnie maksymalne stężenie zdesorbowanej substancji w gazie odlotowym, dzięki czemu możliwe jest obliczenie czasu desorpcji.

## **18.2. Model izotermicznej desorpcji gazem inertnym rozpuszczalników ze złoża ogrzewanego bezpośrednio prądem elektrycznym**

W początkowym okresie desorpcji potrzebna jest duża ilość energii cieplnej na ogrzanie złoża i ścian kolumny adsorpcyjnej. W przypadku desorpcji gorącym gazem obojętnym zachodzi znaczny spadek temperatury czynnika desorbującego, co pogarsza warunki desorpcji. W celu poprawienia warunków pracy instalacji adsorpcyjnej, gaz desorbujący ogrzewa się do temperatury znacznie wyższej od temperatury desorpcji. Zastosowanie do desorpcji zbyt dużego strumienia gazu desorbującego powoduje znaczne obniżenie stężenia desorbowanej substancji w gazie odlotowym. W celu skrócenia czasu podgrzewania złoża, obniżenia ilości gazu desorbującego i podwyższenia stężenia adsorptywu w gazie odlotowym, zastosowano ogrzewanie złoża węgla aktywnego bezpośrednio prądem elektrycznym.

Powyższa metoda nadaje się przede wszystkim do desorpcji związków chemicznych o wysokiej temperaturze wrzenia. W przypadku jej zastosowania można podgrzać złożo do żądanej temperatury w krótkim czasie, podczas którego desorbuje się od 4 do 9 % zaadsorbowanej substancji. Główny proces desorpcji można prowadzić w sposób prawie izotermiczny.

W pracy Paderewskiego [15] przedstawiono model izotermicznej desorpcji rozpuszczalników organicznych do strumienia gazu obojętnego ze złoża węgla aktywnego ogrzewanego bezpośrednio prądem elektrycznym.

Do opisu procesu desorpcji zastosowano model zakładający istnienie lokalnej równowagi adsorpcyjnej między fazą gazową a adsorbentem w dowolnym punkcie złoża. Ponadto założono, że czas podgrzewania złoża do żądanej

temperatury jest krótki w porównaniu z całkowitym czasem desorpcji i w przybliżonych obliczeniach może być pominięty. Przyjęto, że nie występuje ani osiowy, ani radialny gradient temperatury złoża. Dla założonej lokalnej równowagi adsorpcyjnej ogólna postać równania bilansu masy jest następująca:

$$w \frac{\partial c}{\partial x} + \left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\rho_z}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial c} \right] \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{(1-\varepsilon)\rho_z}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0 \quad (18.28)$$

Dla izotermicznego zakresu procesu równanie (18.28) upraszcza się do postaci

$$w \frac{\partial c}{\partial x} + \left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\rho_z}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial c} \right] \frac{\partial c}{\partial \tau} = 0 \quad (18.29)$$

Równowagę adsorpcji opisuje równanie

$$a^* = a^*(c, T) \quad (18.30)$$

Rozkład stężenia desorbowanego związku w fazie gazowej w zależności od wysokości  $x$  przedstawia się następująco:

$$c = c(x, \tau) \quad (18.31)$$

stąd

$$\frac{\partial c}{\partial x} dx + \frac{\partial c}{\partial \tau} d\tau = dc \quad (18.32)$$

Stosując metodę charakterystyk, układ dwóch równań różniczkowych cząstkowych (18.29) i (18.32) przekształcono do równoważnej pary równań różniczkowych zwyczajnych

$$\frac{d\tau}{1 + \frac{(1-\varepsilon)\rho_z}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial c}} = \frac{dx}{w} \quad (18.33)$$

$$\frac{d\tau}{1 + \frac{(1-\varepsilon)\rho_z}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial c}} = \frac{dc}{0} \quad (18.34)$$

Równanie (18.33) można przekształcić do postaci

$$\frac{w}{1 + \frac{(1-\varepsilon)\rho_z}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial c}} = \frac{dx}{d\tau} \quad (18.35)$$

W przypadku wypukłej izotermi adsorpcji dla dowolnej wartości stężenia, pochodna  $\partial a / \partial c$  jest wartością większą od zera. Dla każdej wartości  $C$  na wykresie w układzie współrzędnych  $x, \tau$  uzyskuje się linie proste.

Na podstawie równania (18.35) można wykreślić dwa pęki charakterystyk. Dla  $c = c_0$  uzyskuje się pęk prostych równoległych względem siebie. Natomiast dla  $c \leq c_0$  pęk prostych wychodzących z początku układu współrzędnych  $x, \tau$ . Jeżeli na osi  $x$  zaznaczymy punkt odpowiadający wysokości złoża w kolumnie



adsorpcyjnej, a do tego punktu poprowadzimy prostą równoległą do osi  $\tau$  i przecinającą linie charakterystyk, to można w sposób graficzny wyznaczyć zależność stężenia adsorptywu u wylotu z adsorbera od czasu desorpcji (rys. 18.8).

Równanie (18.35) można zastosować do analitycznego obliczania zależności stężenia desorbowanej substancji od czasu desorpcji. Jeżeli izotermę adsorpcji opisuje równanie Freundlicha w postaci

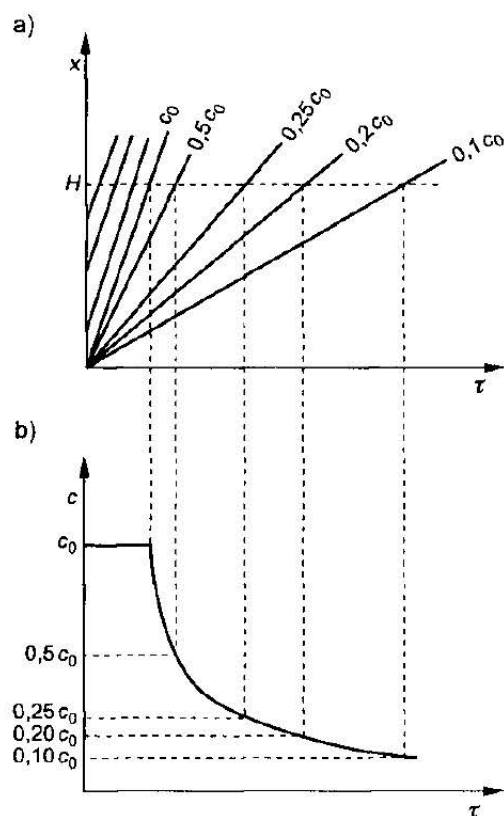
$$a^* = kc^N \quad (18.36)$$

to dla  $c = c_0$

$$\tau = \left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\rho_z}{\varepsilon} kNc^{N-1} \right] \frac{H}{w} \quad (18.37)$$

a dla  $c \leq c_0$

$$\tau = \left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)\rho_z}{\varepsilon} kNc^{N-1} \right] \frac{H}{w} \quad (18.38)$$



RYŚ. 18.8. Wykres charakterystyk (a) i zależności stężenia desorbowanego rozpuszczalnika w gazie odlotowym ze złoża od czasu desorpcji (b)

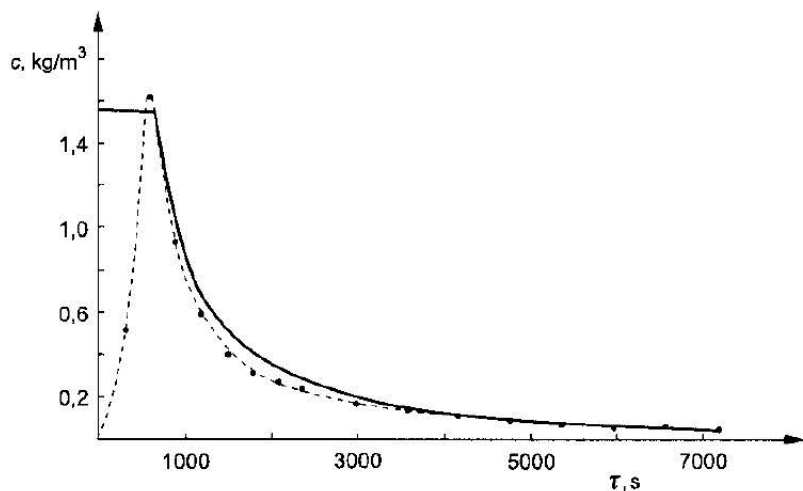
Znając początkową wielkość adsorpcji  $a_0$  oraz zależność wielkości  $k$  i  $N$  od temperatury, można obliczyć początkową wielkość stężenia adsorptywu nad złożem dla przypadku szybkiego ogrzewania złoża do temperatury  $T$

$$c_0 = \left( \frac{a_0}{k} \right)^{\frac{1}{N}} \quad (18.39)$$

Dla czasu  $\tau > \tau_0$  stężenie desorbowanej substancji nad złożem w strumieniu przepływającego gazu będzie wynosiło

$$c = \left\{ \frac{\frac{g\tau}{H\varepsilon\rho_0} - 1}{\frac{[(1-\varepsilon)\rho_s k N]}{\varepsilon}} \right\}^{\frac{1}{N-1}} \quad (18.40)$$

Na rysunku 18.9 przedstawiono zależność stężenia czterochlorku węgla od czasu desorpcji. Linia ciągła oznacza wartości obliczone, a przerywana – uzyskane doświadczalnie.



RYŚ. 18.9. Porównanie doświadczalnych i obliczonych wartości stężenia czterochlorku węgla na wylocie ze złoża

— krzywa teoretyczna,  $\circ$  – punkty doświadczalne, - - - krzywa doświadczalna,  $T = 396$  K

Z przedstawionego rysunku wynika, że przebieg krzywej doświadczalnej jest bardzo zbliżony do teoretycznej. Nieco większe różnice między wartościami doświadczalnymi a teoretycznymi występują na początku procesu desorpcji. W końcowej części procesu różnice te są minimalne.

Po przeanalizowaniu wielu wykresów, których przebieg jest podobny do przedstawionego na rys. 18.9, stwierdzono, że zaproponowany model dość

dobrze odzwierciedla przebieg procesu desorpcji czterochlorku węgla gazem inertnym ze złoża ogrzewanego bezpośrednio prądem elektrycznym, pod warunkiem bardzo szybkiego podgrzania adsorbentu do żądanej temperatury desorpcji.

## Literatura

1. Ambrożek B., Paderewski M.: *Inż. Chem. i Proc.* 1993. 1, 59.
2. Ambrożek B., Paderewski M.: *Wymiana Masy i Ciepła w Procesach Adsorpcyjnych*. Szczecin. Prace Nauk. Polit. Szczecińskiej. 1988. 381, 33.
3. Ambrożek B.: *Modelowanie desorpcji związków organicznych gazem inertnym*. Praca doktorska. Szczecin. Wyd. Polit. Szczecińskiej 1987.
4. Ambrożek B., Paderewski M.: Szczecin. *Prace Nauk. Polit. Szczecińskiej*. 1991. 423, 19.
5. Amundson N.R., Aris R., Swanson R.: *Proc. Roy. Soc.* 1965. 286, 129.
6. Aris R., Amundson N.R.: *Mathematical Methods in Chemical Engineering*. Vol. 2. Prentice-Hall, New York 1973.
7. Basmadjian D.: *The Little Adsorption Book. A Practical Guide for Engineers and Scientists*. Boca Raton. CRC Press 1997.
8. Basmadjian D., Ha K.D., Proulx D.P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978. 14, 340.
9. Basmadjian D., Ha K.D., Pan C.Y.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1975. 14, 328.
10. Basmadjian D., Pan C.Y.: *Chem. Eng. Sci.* 1971. 26, 45.
11. Fišer R. Ja., Kisarow V.M., Korčagina R.V.: *Z. Fiz. Chim.* 1982. 56, 2231.
12. Hay D.G.: *Can. Oil a Gas Ind.* 1961. 12, 47.
13. Jędrzejak A.: *Inż. Chem. i Proc.* 1987. 8, 251.
14. Kisarow V.M., Fišer R. Ja., Korčagina R.V.: *Chim. Promyśl.* 1981. 58, 22.
15. Paderewski M.: *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*. 1994. 1, 147.
16. Pan C.Y., Basmadjian D.: *Chem. Eng. Sci.* 1971. 26, 45.
17. Ruthven D.M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York. J. Wiley 1984.

---

Metoda desorpcji próżniowej wykazuje wiele zalet w porównaniu z innymi metodami desorpcji. Odzyskiwany w ten sposób adsorbat nie wymaga dalszej obróbki, co jest konieczne w przypadku desorpcji z użyciem pary wodnej (rozdzielenie, destylacja, rektyfikacja). W przypadku desorpcji próżniowej wyeliminowany jest zupełnie etap suszenia złoży, a jeżeli desorpcję prowadzi się w temperaturze otoczenia, to wyeliminowany jest również etap chłodzenia złoży. Metoda desorpcji próżniowej, szczególnie niskotemperaturowej, zapewnia stabilną pracę adsorbentu, nie zmienia jego struktury, nie powoduje zniszczenia mechanicznego ziaren [1]. Jest przydatna również wtedy, gdy stosowanie innych metod staje się niemożliwe, np. tam, gdzie zawartość pary wodnej lub wzrost temperatury prowadzi do rozkładu związku czy też jego katalitycznych przekształceń. Wadą tej metody jest trudność uzyskania wysokiej próżni w aparaturze przemysłowej, a także nieprzydatność do desorpcji substancji lotnych w warunkach przemysłowych. Skroplenie zdesorbowanych niskowrzących rozpuszczalników pod obniżonym ciśnieniem wiąże się z koniecznością zastosowania bardzo niskich temperatur (rzędu kilkudziesięciu stopni poniżej zera) do chłodzenia par desorbentu, co znacznie podwyższa koszty procesu.

Badania procesu desorpcji najczęściej mają na celu określenie szybkości przebiegu procesu, czasu jego trwania oraz stopnia odzysku zaadsorbowanego wcześniej związku. Wielu autorów podaje w swoich publikacjach wyniki badań w postaci doświadczalnych krzywych

kinetycznych desorpcji, uzyskanych w określonych warunkach ciśnienia i temperatury [4], [8] oraz przedstawia warunki badań z podaniem rezultatów końcowych [6], [9].

Tabakow i wsp. [11], badając desorpcję próżniową *n*-alkanów zaadsorbowanych na zeolicie CaA stwierdzili, że uzyskane doświadczalnie krzywe zmian wielkości adsorpcji w zależności od czasu trwania procesu desorpcji w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem można opisać równaniem

$$\lg a = -k \lg \tau + \lg a_0 \quad (19.1)$$

gdzie: *a* – wielkość adsorpcji po czasie  $\tau$ ,  $a_0$  – początkowa wielkość adsorpcji, *k* – stała doświadczalna.

Niektórzy autorzy podejmują wysiłki mające na celu opracowanie matematycznych metod obliczania przebiegu procesu desorpcji próżniowej na podstawie znanych właściwości fizykochemicznych układu.

## 19.1. Metoda obliczania kinetyki izotermicznej desorpcji próżniowej homologicznego szeregu węglowodorów

Kielcew i wsp. [5] podali metodę obliczania krzywych kinetycznych desorpcji próżniowej węglowodorów szeregu homologicznego na podstawie krzywych kinetycznych substancji wzorcowej. Przyjęli oni, że proces desorpcji składa się z następujących etapów:

- 1) oderwania cząsteczek adsorbentu od aktywnych miejsc powierzchni adsorbentu,
- 2) dyfuzji cząsteczek w mikroporach,
- 3) dyfuzji cząsteczek w mezoporach i makroporach,
- 4) odparowania cząsteczek z zewnętrznej powierzchni ziaren adsorbentu do fazy gazowej,
- 5) usunięcia adsorptywu z fazy gazowej.

W warunkach desorpcji próżniowej etapy 4 i 5 przebiegają bardzo szybko. Czynnikiem decydującym o kinetyce desorpcji wg wielu autorów jest oderwanie cząsteczek adsorbentu od powierzchni adsorbentu i dyfuzja w mikroporach. Jeżeli przyjąć, że oprócz wymienionych etapów w procesie desorpcji próżniowej zachodzi również zjawisko wtórnej adsorpcji zgodnej z teorią Langmuira, to szybkość odparowania cząstek adsorbentu może być obliczona z równania

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -k_1\theta + k_2p(1-\theta) \quad (19.2)$$

gdzie:  $\theta$  – stopień zapelnienia powierzchni adsorbentu, *p* – ciśnienie w układzie,  $k_1$ ,  $k_2$  – stałe szybkości procesu desorpcji i adsorpcji.

W warunkach desorpcji próżniowej (w przybliżeniu  $p \equiv 0$ ) równanie (19.2) upraszcza się do postaci

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -k_1 \theta \quad (19.3)$$

Po scałkowaniu otrzymamy

$$\ln \frac{\theta}{\theta_0} = -k_1 \tau \quad (19.4)$$

Stosunek stopnia zapelnienia powierzchni adsorbentu  $\theta$  do zapelnienia początkowego nazywamy stopniem desorpcji  $\gamma$ .

Stąd

$$\ln \gamma = -k_1 \tau \quad (19.5)$$

Przy założeniu, że proces desorpcji ma charakter reakcji I rzędu, wówczas stałą szybkości desorpcji  $k_1$  można opisać równaniem

$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (19.6)$$

gdzie:  $E_d$  – energia aktywacji procesu desorpcji,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura procesu.

Jeżeli znana jest energia aktywacji procesu adsorpcji  $E_a$  oraz izosteryczne ciepło adsorpcji  $\Delta H$ , to wartość energii aktywacji procesu desorpcji oblicza się z równania

$$E_d = E_a + \Delta H \quad (19.7)$$

Przyjmując, że

$$\frac{E_a}{\Delta H} = C \quad (19.8)$$

otrzymamy

$$E_d = (C + 1)\Delta H \quad (19.9)$$

Stąd równanie (19.5) można napisać w postaci

$$\ln \gamma = -k_0 \tau \exp\left[-\frac{\Delta H + E_a}{RT}\right] \quad (19.10)$$

lub

$$\ln \gamma = -k_0 \tau \exp\left(\frac{C_1 \Delta H}{T}\right) \quad (19.11)$$

gdzie

$$C_1 = -(C + 1)/R \quad (19.12)$$

Wielkość  $C$  zależy od stosunku średnicy porów do krytycznej średnicy dyfundującej cząsteczki. Ponieważ średnica krytyczna cząsteczek w homologicznym szeregu węglowodorów alifatycznych jest stała ( $4,9 \cdot 10^{-10}$  m), to również wielkość  $C_1$  ma wartość stałą dla wszystkich składników jednego szeregu homologicznego.

Opracowanie danych doświadczalnych przez Kielcewa i wsp. [5] wg równania (19.10) nie dało niestety zadowalających wyników. Szczególnie w początkowych odcinkach krzywych kinetycznych desorpcji nie był zachowany liniowy charakter funkcji  $\ln \gamma = f(\tau)$ . Z równania (19.10) wynika jednak, że jeśli tylko wystąpi zależność

$$\frac{T}{T_{st}} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{st}} \quad (19.13)$$

gdzie:  $T$ ,  $T_{st}$  – temperatura desorpcji badanego związku oraz związku przyjętego za wzorcowy,  $\Delta H$ ,  $\Delta H_{st}$  – ciepło adsorpcji tych związków, to desorpcja próżniowa dwóch dowolnych węglowodorów jednego szeregu homologicznego da się opisać jedną krzywą kinetyczną.

W wyniku zastosowania tej zależności możliwe było opracowanie metody obliczania krzywych kinetycznych desorpcji szeregu homologicznego  $n$ -parafin na podstawie krzywych kinetycznych związku wzorcowego. Obliczenie sprowadza się do znalezienia – przy założonej temperaturze  $T$  i znanym cieple adsorpcji (dla jednakowego stopnia pokrycia) – temperatury wzorcowego związku  $T_{st}$ , dla której krzywe desorpcji obu związków nakładają się na siebie, a następnie do oznaczenia stopnia desorpcji badanego związku po określonym czasie  $\tau$ . Ponieważ w homologicznym szeregu węglowodorów stosunek ciepła adsorpcji do ciepła kondensacji jest w przybliżeniu stały, zależność (19.13) może być zastąpiona przez wyrażenie

$$\frac{T}{T_{st}} = \frac{Q}{Q_{st}} \quad (19.14)$$

gdzie:  $Q$ ,  $Q_{st}$  – ciepło kondensacji badanego i wzorcowego związku chemicznego.

Przedstawiona metoda obliczeń została sprawdzona przez Kielcewa i wsp. [5] dla desorpcji próżniowej  $n$ -parafin zaadsorbowanych na zeolicie NaX. Porównanie wartości  $\gamma$  obliczonych na podstawie krzywych kinetycznych desorpcji  $n$ -pentanu jako związku wzorcowego z doświadczalnymi przedstawiono w tab. 19.1.

TABELA 19.1. Doświadczalne i obliczone wartości stopnia desorpcji  $\gamma$  dla szeregu homologicznego  $n$ -parafin

Węglowódór	$t$ (°C)	10 min		30 min		60 min	
		dośw.	obl.	dośw.	obl.	dośw.	obl.
$n$ -heksan	50	0,75	0,80	0,67	0,72	0,62	0,63
$n$ -heptan	100	0,73	0,72	0,64	0,66	0,58	0,61
$n$ -oktan	150	0,60	0,62	0,47	0,44	0,40	0,37
$n$ -nonan	200	0,50	0,45	0,36	0,32	0,30	0,27

## 19.2. Metody obliczania dynamiki izotermicznej desorpcji próżniowej

**Przypadek I** – występują opory współmierne przy przepływie masy w ziarnie i z powierzchni rozdziału faz do fazy gazowej.

Fukunaga i wsp. [2] badali dynamikę izotermicznej desorpcji próżniowej. Na podstawie bilansu masowego adsorbentu zaproponowali oni matematyczny model procesu przy założeniach

1) złożo i strumień gazu są jednorodne w całym przekroju poprzecznym kolumny;

2) mieszanie gazu w kierunku przepływu strumienia nie ma wpływu na szybkość desorpcji;

3) na początku procesu cały inertny gaz jest usuwany tak szybko z kolumny, że jego obecność w złożu można pominąć;

4) stężenie adsorptywu w fazie gazowej zależy od wysokości złoża  $x$  i czasu desorpcji  $\tau$ ;

5) stężenie adsorbentu w fazie stałej zależy od promienia ziaren adsorbentu;

6) transport masy z powierzchni adsorbentu do fazy gazowej zachodzi przez laminarną warstwę gazu występującą wokół ziarna;

7) napędową siłą procesu transportu masy jest różnica między ciśnieniem cząstkowym adsorptywu w fazie gazowej a równowagową prężnością par adsorbentu nad fazą stałą  $p^*$ , zależną od  $a_s(r_0, x, \tau)$ ;

8) transport masy adsorbentu wewnątrz fazy stałej jest rezultatem zjawiska dyfuzji w porach.

Zgodnie z tymi założeniami zaproponowane przez autorów równanie bilansu masy dla warstwy adsorbentu o wysokości  $dx$  ma postać

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial g}{\partial x} = a_s k_{og} (p^* - p) M \quad (19.15)$$

gdzie:  $\varepsilon$  – porowatość złoża,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,  $k_{og}$  – współczynnik przenikania masy,  $\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ,  $c$  – stężenie adsorptywu w fazie gazowej,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $a_s$  – powierzchnia właściwa złoża adsorbentu,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ,  $p$  – ciśnienie adsorbentu w fazie gazowej,  $\text{Pa}$ ,  $p^*$  – prężność równowagowa,  $\text{Pa}$ ,  $g$  – gęstość strumienia desorbowanej substancji,  $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ,  $M$  – ciężar cząsteczkowy,  $\text{kg}/\text{kmol}$ .

$$g = -A \frac{\partial p}{\partial x} \quad (19.16)$$

gdzie  $A$  – współczynnik zależny od właściwości środowiska.

Jednocześnie zmiany stężenia adsorbentu w fazie stałej są dane równaniem

$$\frac{\partial a'}{\partial \tau} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial a'}{\partial r} \right) \quad (19.17)$$

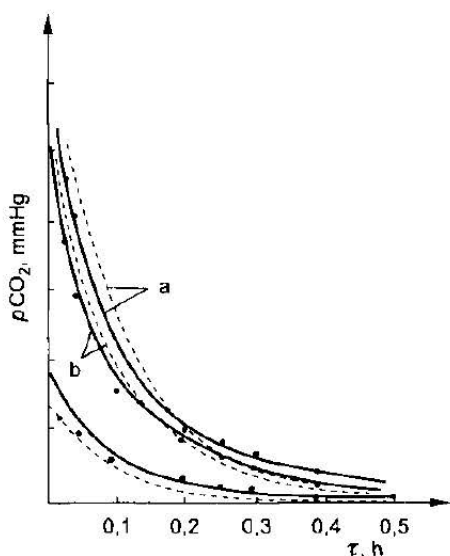


gdzie:  $a'$  – wielkość adsorpcji w ziarnie,  $\text{kg/m}^3$ ,  $r$  – odległość od środka ziarna,  $\text{m}$ ,  $D$  – kinematyczny współczynnik dyfuzji,  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Po przekształceniach uzyskano wyrażenie

$$-D \frac{\partial a'}{\partial r} = \frac{k_{\text{og}}(p^* - p)M}{\rho_{\text{u}}} \quad (19.18)$$

Wymieniona metoda została zastosowana przez Fukunagę i wsp. do opisanego procesu izotermicznej desorpcji próżniowej  $\text{CO}_2$  zaadsorbowanego na sitach molekularnych 5A. Przy rozwiązaniu równań autorzy wykorzystali wyniki uzyskane przy wyznaczaniu przez siebie izoterm adsorpcji oraz zależność  $A \approx 0,603 p^{0,2}$  uzyskaną dla przepływu  $\text{CO}_2$  przez warstwę sit molekularnych 5A, gdzie  $p$  jest wyrażone w  $\text{mm Hg}$ . Równanie po sprowadzeniu do postaci różniczkowej rozwiązano metodą siatek. Porównanie wyników obliczeń z doświadczeniem przedstawiono na rys. 19.1.



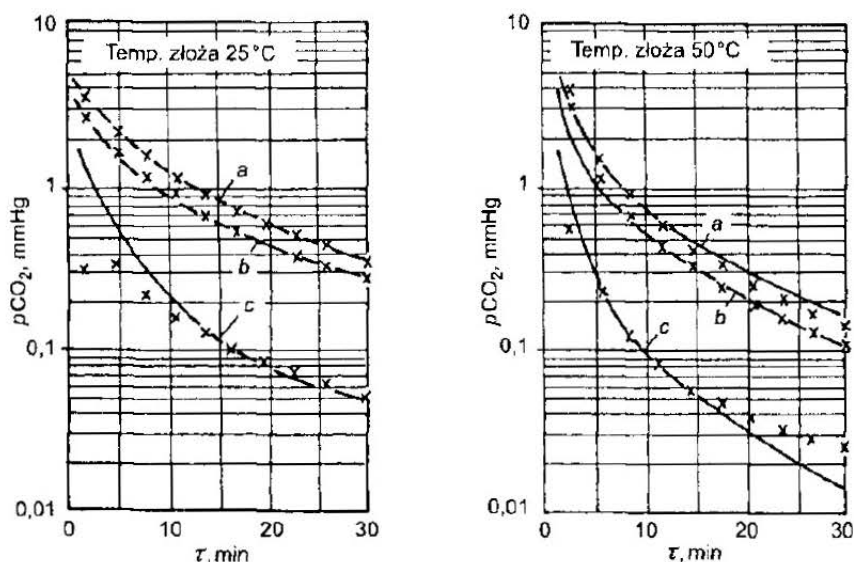
RYŚ. 19.1. Zmiany ciśnienia  $\text{CO}_2$  podczas desorpcji z sit molekularnych 5A dla różnych wysokości warstwy adsorbentu ( $a = 114,3 \text{ mm}$ ,  $b = 63,5 \text{ mm}$ ,  $c = 12,7 \text{ mm}$ )

— izoterma liniowa, - - - izoterma nieliniowa, • dane doświadczalne

Zaobserwowane w kilku pierwszych minutach procesu (rys. 19.1) niezgodności mogą wg autorów wynikać zarówno z przyjętego sposobu obliczeń, jak i szybkich zmian warunków towarzyszących początkowi procesu.

**Przypadek II** – opory przepływu masy występują tylko na granicy rozdziału faz i proces desorpcji przebiega w niskiej temperaturze.

Jeram [3] badał także desorpcję próżniową  $\text{CO}_2$  zaadsorbowanego na sitach molekularnych 5A. Proponuje on dwa różne układy równań opisujących proces desorpcji zależnie od tego czy prowadzony jest on w niskiej, czy wysokiej temperaturze. W obu przypadkach przyjęto założenia



RYC. 19.2. Zmiany ciśnienia  $\text{CO}_2$  podczas izotermicznej desorpcji z sit molekularnych 5A dla różnych wysokości warstwy adsorbentu uzyskane w temp. 25 i  $50^\circ\text{C}$  ( $a = 114,3 \text{ mm}$ ,  $b = 63,5 \text{ mm}$ ,  $c = 12,7 \text{ mm}$ )

— krzywa doświadczalna, x — wartości obliczone

1) w przekroju poprzecznym złoże i strumień gazu są jednorodne;

2) wszystkie gazy inertne są usuwane tak szybko, że nie mają wpływu na proces desorpcji.

Przy izotermicznej desorpcji próżniowej w niskiej temperaturze ciśnienie par adsorbentu w złoże jest funkcją odległości  $x$  od wlotu i czasu trwania procesu  $\tau$ . Proces jest opisany równaniami

$$\text{a) bilansu masy } \frac{\partial g}{\partial x} = \rho_u k_{og} (p^* - p) \quad (19.19)$$

$$\text{b) szybkości desorpcji } \frac{\partial a}{\partial \tau} = k_{og} (p - p^*) \quad (19.20)$$

$$\text{c) izotermy adsorpcji } p^* = p^*(a, T) \quad (19.21)$$

z warunkami brzegowymi

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad x = 0 \quad (19.22)$$

$$p = p(\tau), \quad x = H$$

i warunkiem początkowym

$$a = a(x, 0), \quad \tau = 0 \quad (19.23)$$

gdzie:  $g$  – gęstość strumienia desorbowanego gazu,  $x$  – odległość w kierunku osiowym,  $\rho_a$  – gęstość usypowa adsorbentu,  $p$  – ciśnienie adsorbatu w fazie gazowej,  $p^*$  – prężność równowagowa adsorptywu nad adsorbentem,  $\sigma$  – wielkość adsorpcji,  $k_{og}$  – współczynnik przenikania masy w procesie desorpcji,  $H$  – wysokość warstwy adsorbentu.

Gęstość strumienia adsorptywu oblicza się z równania (19.16).

Rozwiązanie analityczne układu równań opisujących proces jest możliwe tylko dla liniowej izotermy adsorpcji. Gdy izoterma adsorpcji jest nieliniową funkcją ciśnienia adsorptywu, wtedy przedstawiony układ równań można rozwiązać metodami numerycznymi.

Na rysunku 19.2 przedstawiono porównanie wyników obliczonych i doświadczalnych, dotyczących zmiany ciśnienia  $\text{CO}_2$  zaadsorbowanego na sitach molekularnych 5A w czasie procesu izotermicznej desorpcji próżniowej w temp.  $25^\circ\text{C}$  i  $50^\circ\text{C}$ .

Proponowany model z zastosowaniem nieliniowej izotermy adsorpcji wykazuje większą zgodność z wynikami doświadczalnymi niż model z zastosowaniem liniowej izotermy adsorpcji.

**Przypadek III** – przy współmiernych oporach przepływu masy w ziarnie i na powierzchni rozdziału faz występuje duży opór dyfuzji osiowej.

Placzenow i wsp. [10] – wychodząc, podobnie jak Fukunaga i wsp. [2], z równania bilansu masy adsorbatu – dokonali obliczenia przebiegu procesu izotermicznej desorpcji próżniowej dla dwóch przypadków: desorpcji z warstwy o dużym oporze dyfuzji osiowej i desorpcji z warstwy o małym oporze dyfuzji osiowej.

Przyjęto następujące założenia:

- 1) wszystkie ziarna adsorbentu mają jednakowy kształt i rozmiar;
- 2) warstwa adsorbentu jest jednorodna wzdłuż długości i w przekroju poprzecznym;
- 3) wszystkie inertne (względem adsorbentu) gazy usuwane są tak szybko, że ich wpływ można pominąć.

Przy tych założeniach równanie bilansu masy adsorbatu w złożu ma postać

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial a'}{\partial \tau} + \frac{\partial g}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (19.24)$$

gdzie:  $\varepsilon$  – porowatość złoża,  $c$  – stężenie adsorptywu w fazie gazowej,  $\tau$  – czas,  $a'$  – wielkość adsorpcji dla złoża.

$$a'(\tau) = 4\pi N \int_0^{r_0} a'(r, \tau) r^2 dr \quad (19.25)$$

gdzie:  $N$  – ilość ziaren w jednostce objętości adsorbentu,  $a'$  – wielkość adsorpcji,  $g$  – gęstość strumienia masy ( $g = cw$ ),  $w$  – liniowa prędkość strumienia gazu,  $D_L$  – współczynnik dyfuzji osiowej.

W rozpatrywanym przypadku prędkość strumienia gazu przez wypelnienie można wyrazić równaniem

$$w = -\frac{k_p}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (19.26)$$

gdzie:  $\mu$  – współczynnik dynamicznej lepkości gazu,  $k_p$  – współczynnik przepuszczalności porowatego ośrodka,  $p$  – ciśnienie gazu.

Po uwzględnieniu równania stanu

$$c = \frac{M p}{RT} \quad (19.27)$$

otrzymuje się

$$c w = -\frac{k_p M}{\mu RT} p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (19.28)$$

gdzie:  $M$  – ciężar cząsteczkowy adsorbentu,  $R$  – stała gazowa.

Korzystając z równania dyfuzji wewnątrz ziarna (19.17), przy warunku początkowym

$$a' = a'_0 \quad \text{dla } \tau = 0 \quad (19.29)$$

i warunku granicznym

$$\frac{\partial a'}{\partial r} = 0 \quad \text{dla } r = 0 \quad (19.30)$$

można określić intensywność wydzielania zaadsorbowanego związku do zewnętrznego strumienia.

Drugi warunek graniczny otrzymuje się w przypadku, gdy siła napędowa procesu wymiany masy pomiędzy powierzchnią adsorbentu a fazą gazową jest proporcjonalna do różnicy między ciśnieniem cząstkowym adsorptywu w fazie gazowej, a równowagowym ciśnieniem adsorbentu nad fazą stałą

$$-D \frac{\partial a'}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \frac{\beta M}{RT} (p^* - p) \quad (19.31)$$

gdzie:  $D$  – współczynnik dyfuzji,  $\beta$  – współczynnik wnikania masy od powierzchni ziarna do fazy gazowej.

Mnożąc równanie (19.18) przez  $4\pi r^2 N$  i całkując obie jego części względem  $r$ , z uwzględnieniem równań (19.27) – (19.31) otrzymujemy

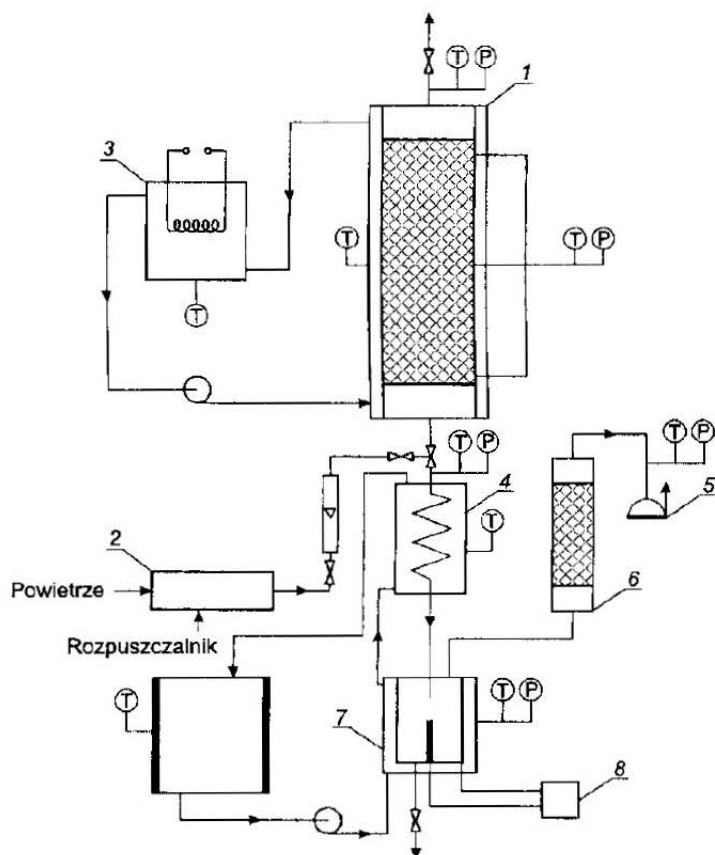
$$4\pi r_0^2 N D \left( \frac{\partial a'}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 4\pi r^2 N \frac{\beta M}{RT} (p^* - p) \quad (19.32)$$

Związek między ciśnieniem równowagowym  $p^*$  a ilością zaadsorbowanego związku w ogólnym przypadku można opisać izotermą adsorpcji Dubinińa-Raduszkiewicza

$$a'^* = M \frac{W_0}{V_m} \exp \left[ -BT^2 \frac{\left( \lg \frac{p_s}{p^*} \right)^2}{\beta^2} \right] \quad (19.33)$$

gdzie:  $W_0$  – graniczna objętość przestrzeni adsorpcyjnej,  $V_m$  – objętość molowa ciekłego adsorbentu,  $B$  – stała,  $p_s$  – ciśnienie pary nasyconej w danej temperaturze,  $\beta$  – współczynnik powinowactwa.

### 19.3. Desorpcja rozpuszczalników organicznych metodą termiczno-próżniową



RYŚ. 19.3. Schemat instalacji do adsorpcji rozpuszczalników organicznych z powietrza i desorpcji metodą termiczno-próżniową

1 – kolumna adsorpcyjna, 2 – mieszalnik gazu, 3 – termostat, 4 – chłodnica-skrapacz, 5 – pompa próżniowa, 6 – kolumna zabezpieczająca, 7 – odbieralnik skroplin, 8 – miernik poziomu cieczy

Desorpcja termiczno-próżniowa jest metodą złożoną, składającą się z desorpcji termicznej i desorpcji par pod obniżonym ciśnieniem [7]. Proces polega na ogrzewaniu złoża adsorbentu z zaadsorbowanym związkiem chemicznym pod obniżonym ciśnieniem wytwarzanym przez pompę próżniową włączoną do obiegu. Zaletą tej metody jest odzyskiwanie czystego rozpuszczalnika, który można bezpośrednio kierować do procesu technologicznego. Ma ona jednak ograniczone zastosowanie w praktyce, gdyż nadaje się do odzyskiwania rozpuszczalników o wysokiej temperaturze wrzenia. O szybkości desorpcji decyduje szybkość nagrzewania się złoża, a o stopniu odzysku zdesorbowanej substancji – temperatura złoża  $T$ , temperatura  $T_0$  i ciśnienie w skraplaczu.

Na rysunku 19.3 przedstawiono schemat doświadczalnej instalacji adsorpcyjnej do desorpcji rozpuszczalników organicznych metodą termiczno-próżniową.

Podstawowym elementem instalacji jest kolumna adsorpcyjna z płaszczem grzejnym, termoparami i manometrami. Poza tym w skład instalacji wchodzi

– układ do sporządzania mieszkanki parowo-powietrznej stosowanej na etapie adsorpcji,

– układ grzejny kolumny adsorpcyjnej,

– układ chłodzenia i skraplania zdesorbowanego rozpuszczalnika,

– pompa próżniowa,

– adsorber do wychwytywania niewykroplonego rozpuszczalnika,

– odbieralnik skroplin.

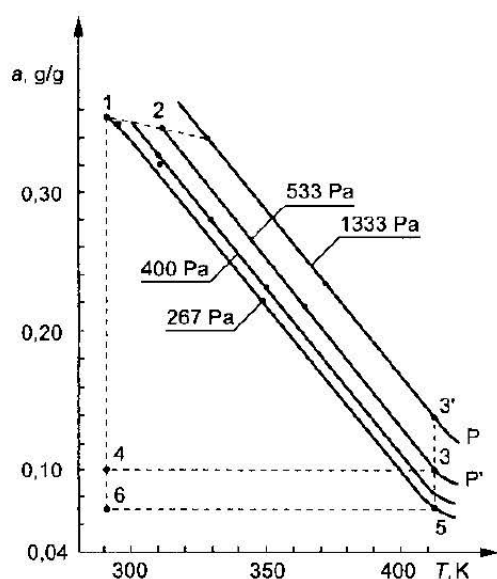
Odbieralnik skroplin ma postać cylindrycznego kondensatora połączonego z miernikiem do pomiaru pojemności elektrycznej układu. Taki układ umożliwia ciągłą rejestrację ilości wykroplonej cieczy.

Przy założeniu, że proces desorpcji przebiega w sposób izobaryczny, bilans masowy ilości zdesorbowanej substancji można wykonać na podstawie znanej równowagi adsorpcyjnej konkretnego układu. Na rysunku 19.4 przedstawiono wykresy izobar adsorpcji cykloheksanonu.

Punkt 1 na wykresie oznacza początkową wielkość adsorpcji  $a_0$ , uzyskaną w procesie adsorpcji przy prężności pary adsorptywu  $p_0$  w temperaturze  $T_0$ . Zakładając, że desorpcja będzie prowadzona pod ciśnieniem  $p'$  większym od początkowej prężności par adsorbentu nad adsorbentem  $p_0$ , wówczas w wyniku ogrzewania złoża prężność par zwiększa się, osiągając ciśnienie  $p'$  (punkt 2).

Proces ten początkowo przebiega w przybliżeniu izosterycznie (nie-wielki spadek wielkości adsorpcji), a następnie izobarycznie, aż do uzyskania wielkości końcowej adsorpcji  $a_k$ . Na wykresie warunki końcowe desorpcji oznacza punkt 3. Po izosterycznym chłodzeniu złoża parametry układu adsorbent–adsorbat oznaczono 4. Punkt 5 odpowiada końcowej wielkości adsorpcji w przypadku obniżenia ciśnienia desorpcji do  $p'$ . Ilość zdesorbowanej substancji oblicza się z równania

$$m_A = (a_0 - a_k)m_w \quad (19.43)$$



RYŚ.19.4. Przebieg procesu izobarycznej desorpcji cykloheksanonu metodą termiczno-próżniową

Natomiast o szybkości desorpcji decyduje szybkość nagrzewania złoża. Ze względu na słabe przewodnictwo cieplne złoża można założyć, że szybkość ustalania się stanu równowagi adsorbat–adsorptyw jest w przybliżeniu równa szybkości nagrzewania złoża.

Zależność między chwilową temperaturą złoża, traktowanego jako jednorodny walec i ogrzewanego przepływem gorącym czynnikiem grzejącym a czasem desorpcji, określa zależność

$$\ln Y = k\tau \quad (19.44)$$

lub

$$Y = \exp(k\tau) \quad (19.45)$$

$$Y = \frac{t_{os} - t_r}{t_{os} - t_p} \quad (19.46)$$

gdzie:  $t_{os}$  – temperatura czynnika grzejącego,  $t_r$  – średnia temperatura złoża,  $t_p$  – temperatura początkowa złoża,  $k$  – stała,  $\tau$  – czas.

Wielkość adsorpcji jest funkcją temperatury i czasu

$$a = f(t, \tau) \quad (19.47)$$

Funkcję (19.47) – zależność wielkości adsorpcji od czasu desorpcji i temperatury – można opisać równaniem w postaci

$$a = A + B[t_{os} - (t_{os} - t_p)e^{k\tau}] + C[t_{os} - (t_{os} - t_p)e^{k\tau}]^2 + D[t_{os}(t_{os} - t_p)e^{k\tau}]^3 \quad (19.48)$$

gdzie  $A$ ,  $B$ ,  $C$  i  $D$  – stałe.

## Literatura

1. Fedorowa M.F.: *Ž. Fiz. Chim.* 1970. 44, 1485.
2. Fukunaga P., Hwang K.C., Davis Sam. H., Winnick J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1968. 7, 269.
3. Jeram S.A.: *Mathematical Modeling of Fixed Bed Cyclic Adsorption*. Praca doktorska. Houston 1970.
4. Kielcew N.W.: *Gaz. Prom.* 1964. 4, 41.
5. Kielcew N.W., Afanasjew J. M., Szumiackij J. I.: *Ž. Fiz. Chim.* 1968. 42, 1480.
6. Kolesnikow W.P., Makarowa O.B., Sidorow A.J., Toroczcznikow N.S., Szumiackij J. I.: *Tr. Mosk. Chim.-Technol. Inst.* 1974. 79, 29.
7. Paderewska A., Paderewski M.: *Desorpcja cykloheksanonu metodą termiczno-próżniową*. XV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej. Materiały, s. 212. Gdańsk 1995.
8. Placzenow T.G., Redzin W.I., Seballo A.A.: *Ž. Prikl. Chim.* 1974. 46, 2675.
9. Placzenow T.G., Redzin W.I., Seballo A.A.: *Ibid.* 1974. 47, 907.
10. Placzenow T.G., Rejzman L.S., Jurkiewicz A.A.: *Ž. Prikl. Chim.* 1972. 45, 51.
11. Tabakow A. W., Galicz P.N., Jacenko A.W.: *Neftepererab. Neftechim.* 1967. 2, 55.



---

Proces adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA (z ang. Pressure Swing Adsorption) jest procesem cyklicznym służącym do rozdzielania słabo adsorbujących się mieszanin gazowych. Na skalę przemysłową ma on zastosowanie do odzyskiwania i oczyszczania wodoru, wydzielania tlenu z powietrza, rozdzielu parafin od izoparafin itp. Głównymi zaletami procesu PSA są:

- niewielkie zużycie energii,
- krótki czas trwania pojedynczego cyklu,
- możliwość otrzymania produktu o bardzo wysokiej czystości.

## 20.1. Wiadomości ogólne

Adsorpcja zmiennociśnieniowa została po raz pierwszy zbadana w 1959 r. przez Skarströma [23], który zastosował ją do usuwania pary wodnej ze strumienia sprężonego powietrza, a sam proces nazwał „suszeniem bezcieplnym”. Metoda ta bardzo szybko rozpowszechniała się w latach sześćdziesiątych wypierając adsorpcję zmiennotemperaturową, w której desorpcja i regeneracja złoży następuje pod wpływem doprowadzanego ciepła.

Pojedyncza kolumna, w której prowadzi się proces PSA, jest cylindrycznym aparatem pionowym bądź poziomym, wewnątrz którego znajduje się wykonany z perforowanej blachy ruszt, z osadzoną na nim warstwą

adsorbentu. Można stosować jedną lub kilka warstw, w zależności od stawianych wymagań. Ponadto adsorber jest wyposażony we wläzy do załadunku i wyładunku adsorbentu oraz króćce do doprowadzania i odprowadzania gazu, a także w połączenie z układem próżniowym.

Pełny podstawowy cykl pracy kolumny adsorpcyjnej składa się z czterech etapów (kroków), podczas których zachodzą kolejno cztery operacje jednostkowe, tj.:

**etap 1** – sprężanie gazów w kolumnie, polegające na jedno- lub wielostopniowym podwyższaniu ciśnienia w adsorberze do wymaganego poziomu, za pomocą gazu oczyszczonego lub surowego;

**etap 2** – przepływ sprężonej mieszaniny gazowej przez złożę adsorbentu (zasilania), w czasie którego lepiej się adsorbuje składnik łatwiej się adsorbujący, a tym samym faza gazowa staje się bogatsza w składnik gorzej się adsorbujący;

**etap 3** – rozprężanie gazu w kolumnie (wydmuchu) polegające na jedno- lub wielostopniowym obniżaniu ciśnienia gazu przez odcięcie dopływu gazu zanieczyszczonego i odpływu gazu z adsorbera oraz desorpcja zaadsorbowanego uprzednio składnika i odprowadzenie go poza aparat;

**etap 4** – płukanie złoża adsorbentu pod zmniejszonym ciśnieniem polegające na przeciwpłukowym przepływie przez kolumnę części gazu oczyszczającego, kiedy to dochodzi do głębokiej desorpcji wszelkich zaadsorbowanych substancji w drugim etapie.

Na rysunku 20.1 przedstawiono schemat (dwa warianty) pracy dwukolumnowej instalacji do rozdzielania mieszaniny gazów metodą PSA. W wariantcie a) sprężanie odbywa się gazem oczyszczanym (zasilającym), a w wariantcie b) – gazem oczyszczonym (produktem).

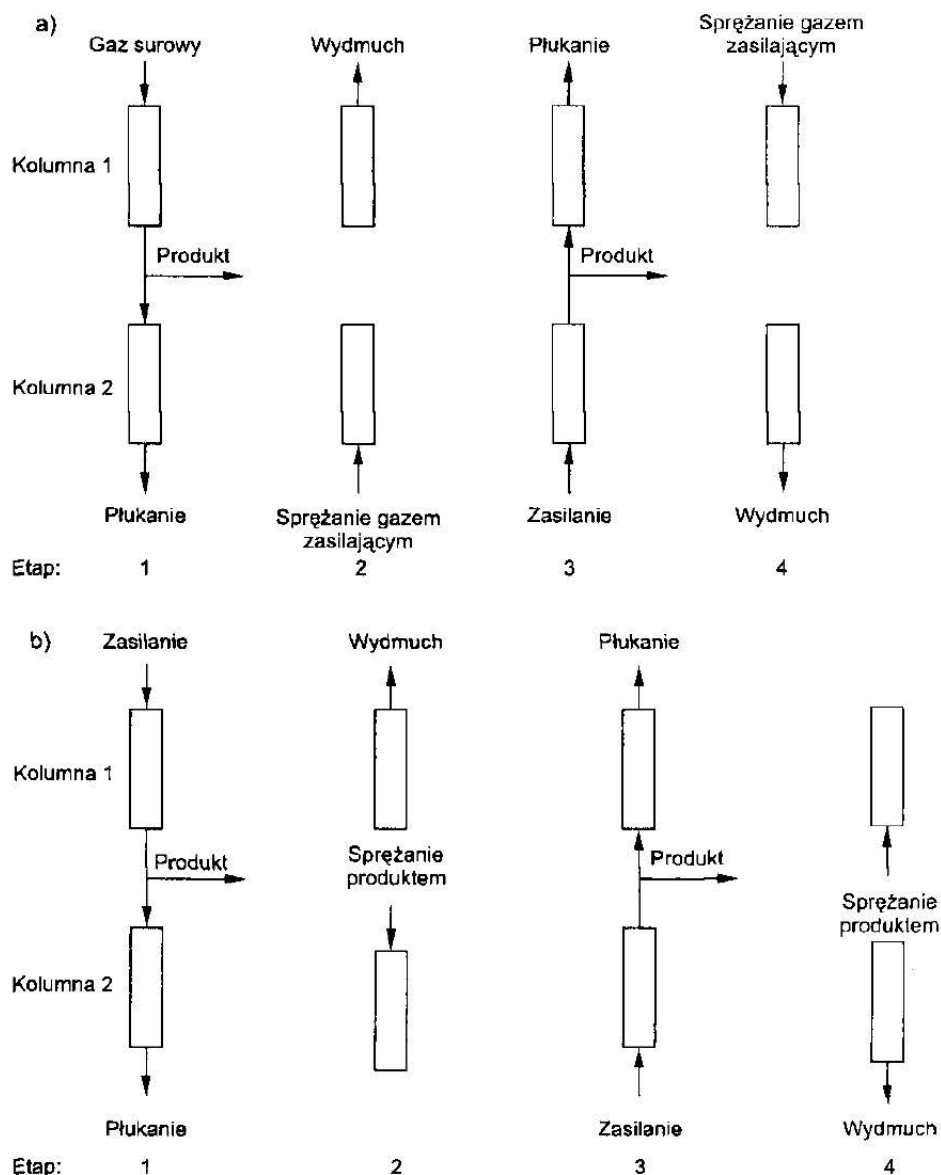
Proces rozdzielania składników gazu jest prowadzony w dwóch kolumnach na dwóch identycznych złożach adsorbentu. Kolumny są połączone i pracują w czteroetapowym cyklu. W pierwszym etapie (kroku) strumień gazu zasilającego pod wysokim ciśnieniem, jest podawany do kolumny (1). Podczas tego etapu składnik lepiej adsorbujący jest usuwany z gazu. Oczyszczony w ten sposób gaz po opuszczeniu kolumny pierwszej jest dzielony na dwa strumienie. Jeden jest odprowadzany jako produkt, a drugi służy do płukania złoża w kolumnie (2).

W etapie drugim następuje rozprężenie gazu w kolumnie (1) (wydmuch). Natomiast w kolumnie (2) następuje sprężanie gazem surowym (wariant a) lub gazem oczyszczonym (wariant b).

W etapie trzecim prowadzi się płukanie złoża w kolumnie (1) i adsorpcję pod zwiększonym ciśnieniem w kolumnie (2).

W etapie czwartym następuje sprężanie w kolumnie (1) gazem zasilającym w wariantcie a i produktem – w wariantcie b.

Wspólną cechą wszystkich adsorberów służących do rozdzielania mieszanin gazowych metodą PSA jest cykliczna zmiana ciśnienia oraz kierunku przepływu gazu w kolumnie. W procesie tym pojedynczy aparat pracuje w spo-



RYS. 20.1. Schemat dwukolumnowej instalacji adsorpcyjnej: a) sprężanie gazem surowym (zasilającym), b) sprężanie produktem

sób okresowy, tzn. przeprowadza się w nim na przemian adsorpcję i desorpcję; toteż dla uzyskania ciągłości procesu stosuje się instalacje składające się z dwóch lub więcej kolumn pracujących na zmianę. Celem adsorpcji zmiennociśnieniowej jest uzyskanie maksymalnej ilości gazu możliwie jak największej czystości. Otrzymuje się to przez odpowiedni dobór parametrów procesu, tzn.:

– dobór sit cząsteczkowych wysokiej selektywności oraz odpowiednich, o jednorodnych wymiarach, ziaren,

- ustalenie optymalnej długości złoża,
- dobranie wielkości ciśnienia adsorpcji i desorpcji,
- ustalenie warunków płukania złoża,
- dobór odpowiedniego natężenia strumienia gazu przy wlocie do adsorbera w celu uzyskania ostrego frontu adsorpcji,
- ustalenie czasu trwania poszczególnych etapów procesu.

Czas trwania poszczególnych etapów jest bardzo krótki i wynosi od kilkudziesięciu sekund do kilku minut w zależności od: składu mieszaniny gazowej, stosowanych ciśnień i rodzaju adsorbentu. Najczęściej stosowanymi adsorbentami są: sita molekularne, np. różnego rodzaju zeolity, sita węglowe, aktywowany tlenek glinu i żel kwasu krzemowego.

Najwięcej prac jest poświęconych rozdziałowi powietrza w celu uzyskania czystego tlenu i azotu [6], [8], [21].

Procesy adsorpcji zmiennociśnieniowej są prowadzone w instalacjach zbudowanych z jednej, dwóch lub kilku kolumn adsorpcyjnych. Pewnym unowocześnieniem tej metody jest wprowadzona przez Jonesa, Kellera i Wellsa w 1980 r. [11] metoda szybkiej adsorpcji zmiennociśnieniowej (Rapid Pressure Swing Adsorption – RPSA). Proces ten prowadzi się na ściśle upakowanym złożu, składającym się z małych cząsteczek adsorbentu. Czas trwania jednego cyklu wynosi kilka sekund (mniej niż 10). Obszerny przegląd literatury dotyczącej zastosowania PSA przedstawiono w pracy Paderewskiej [15] oraz Ruthvena i wsp. [18].

Literaturę omawiającą proces rozdziału mieszanin gazowych metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej można podzielić na:

1) prace teoretyczne, w których autorzy przedstawili wyniki badań nad rozdziałem mieszanin gazowych oraz zaproponowali modele matematyczne, umożliwiające przewidywanie wpływu różnych parametrów na stopień rozdziału mieszaniny gazowej,

2) literaturę patentową, w której zastrzeżone są rozwiązania techniczne rozdzielania konkretnej mieszaniny gazowej.

Wilhelm i wsp. [31] badali dynamikę adsorpcji gazów pod zmiennym ciśnieniem. Czas trwania jednego cyklu wynosił ok. 120 s. Stwierdzili oni, że gaz opuszczający adsorber jest wzbogacony w składnik słabiej się adsorbujący.

Lederman [13] badał wpływ różnych parametrów na rozdział dwuskładnikowej mieszaniny gazowej metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Do badań zastosował mieszaninę azotu z metanem. Większość swoich doświadczeń wykonał na sitach molekularnych 5A. Złoże składało się z cząstek o wymiarach 0,36 – 0,24 mm. Mieszanina metanu z azotem wprowadzona do kolumny adsorpcyjnej zawierała 28,6 % molowych azotu. Autor pracy zbadał wpływ temperatury, częstotliwości cykli, a także ciśnienia gazu doprowadzanego do kolumny (mieszaniny azotu z metanem) i szybkości usuwania produktu na stopień rozdziału składników. Opracował także model matematyczny rozdziału mieszaniny dwuskładnikowej.

Turnock i Kadlec [28] badali rozdział mieszaniny azotometanowej. Doświadczenia wykonali w aparacie wyposażonym w jedną kolumnę adsorpcyjną. Do rozdziału stosowali sita molekularne 5A Lindego. Częstotliwość wynosiła 0,05 – 0,4 cykli/sekundę. Wymienieni autorzy opracowali model matematyczny procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej w pojedynczej kolumnie, przyjmując że między fazą gazową a zaadsorbowanymi składnikami ustala się natychmiast stan równowagi.

Shendalman i Mitchell [20] badali rozdział dwutlenku węgla od helu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej w instalacji wyposażonej w dwie kolumny adsorpcyjne wypełnione silikazelem. Stężenie dwutlenku węgla w gazie doprowadzanym do kolumny wynosiło 1,09 %, a ciśnienie całkowite 0,4 MPa. Opracowali też model usuwania składnika adsorbującego się z gazu nie ulegającego adsorpcji. Dzięki temu modelowi można przewidywać stopień oczyszczenia gazu nieadsorbującego się (hel) ze składnika ulegającego adsorpcji ( $\text{CO}_2$ ).

Steward i Heck [24] badali przydatność wymienionej metody adsorpcji do otrzymywania wodoru o wysokim stopniu czystości z mieszaniny gazów, w której znajdowały się takie składniki, jak tlenek węgla, dwutlenek węgla i metan. Do adsorpcji zastosowano węgiel aktywny i sita molekularne. Metoda ta została zastosowana przez Union Carbide Corporation do otrzymywania czystego wodoru na skalę przemysłową.

Bird i Granville [2] badali rozdział azotu od helu na węglach aktywnych. Wyniki ich doświadczeń wykazały, że podczas operacji prowadzonej w temperaturze otoczenia wzrasta współczynnik wnikania masy w wyniku redukcji czasu pracy lub prędkości przepływu.

W 1976 r. na Międzynarodowym Kongresie CHISA w Pradze, Horvath i Kotsis [10] przedstawili model rozdzielania mieszaniny gazowej dwuskładnikowej metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej.

Otrzymywanie tlenu z powietrza wspomnianą metodą zostało wprowadzone do przemysłu w 1970 r. [4]. Uzyskany w ten sposób tlen stosuje się do utleniania wody oraz ścieków. Powietrze pobierane z otoczenia przed rozdzieleniem ochładza się w celu usunięcia wilgoci, a następnie spręża do 0,14 MPa. Z mieszaniny usuwa się azot, dwutlenek węgla i wodę. Otrzymuje się tlen o czystości 90 – 93 % w ilości kilkunastu t/dobę. Jako adsorbenty stosuje się sita molekularne 5A, 13X oraz modernit.

W przemyśle metoda PSA znalazła zastosowanie do wydzielania wodoru z gazów po reformingu oraz z odpadowego gazu powstającego podczas syntezy amoniaku [29], [30]. Metodą tą uzyskuje się wodór o czystości wynoszącej 99,99 % [17]. Wiodącą w tej dziedzinie firmą, wdrażającą metodę PSA, jest Union Carbide Corporation. Istotną kwestią przy rozdzielaniu gazów jest liczba kolumn adsorpcyjnych oraz sposób ich połączeń, a także dobór adsorbentów, ciśnienia, prędkości strumienia gazu i czasu pracy kolumny w poszczególnych etapach [1]. Przegląd literatury na ten temat przedstawiony jest w publikacjach [6], [8], [15], [18], [27], [32].

## 20.2. Modelowanie matematyczne procesu PSA

Pełny model matematyczny procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej obejmuje

- równanie różniczkowe bilansu masy dla wszystkich składników,
- równanie szybkości wymiany masy między fazą gazową a cząstkami adsorbentu,
- równanie równowagi adsorpcyjnej składników rozdzielanej mieszaniny.

Ze względu na bardzo złożone zagadnienia, przy opracowywaniu modeli stosuje się różne uproszczenia. W zależności od przyjętych założeń modele matematyczne procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej można podzielić na

- a) równowagowe,
- b) kinetyczne.

Poniżej przedstawiono równowagowy model matematyczny procesu rozdzielania mieszaniny dwuskładnikowej, zaproponowany przez Knabla i Hilla [12].

Modelując proces PSA dla pojedynczej kolumny, przyjęto następujące założenia:

- 1) proces jest izotermiczny,
- 2) równania izotermii adsorpcji są liniowe,
- 3) proces PSA jest prowadzony w zakresie wartości ciśnień, w stosunku do których można stosować prawo gazów doskonałych,
- 4) w każdym przekroju kolumny istnieje równowaga między stężeniem adsorptywu w gazie a wielkością adsorpcji,
- 5) spośród dwóch składników mieszaniny składnik A silniej się adsorbuje od składnika B.

Uwzględniając powyższe założenia otrzymuje się

- a) równanie bilansu masowego składnika A

$$\varepsilon \left[ \frac{\partial p_A}{\partial \tau} + \frac{\partial w p_A}{\partial x} \right] + RT(1 - \varepsilon) \frac{\partial a'_{m,A}}{\partial \tau} = 0 \quad (20.1)$$

- b) podobne równanie uzyskuje się dla składnika B,

- c) równanie bilansu masy dla obu składników A i B

$$\varepsilon \left[ \frac{\partial P}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial x} \right] + RT(1 - \varepsilon) \frac{\partial a'_{m}}{\partial \tau} = 0 \quad (20.2)$$

gdzie:  $\varepsilon$  – porowatość złoża,  $a'_{m,A}$  – liczba moli składnika A zaadsorbowanego na jednym  $m^3$  złoża,  $kmol/m^3$ ,  $a'_m$  – sumaryczna liczba moli obu składników adsorbowanych na  $1 m^3$  złoża,  $kmol/m^3$ ,  $p_A$  – ciśnienie cząstkowe składnika A,  $P$  – całkowite ciśnienie obu składników,  $R$  – uniwersalna stała gazowa,  $T$  – temperatura,  $\tau$  – czas,  $w$  – prędkość liniowa strumienia gazu w kolumnie w przeliczeniu na przekrój pustego aparatu,  $x$  – odległość od wlotu gazu do kolumny do rozpatrywanego przekroju adsorbera.

Izotermy adsorpcji opisują równania

$$a'_{m,A} = \frac{k_A p_A}{RT} \quad (20.3)$$

$$a'_{m,B} = \frac{k_B p_B}{RT} \quad (20.4)$$

Przy założeniu liniowych izoterm adsorpcji, całkowita wielkość adsorpcji wynosi

$$a'_{m,A} + a'_{m,B} = a'_m \quad (20.5)$$

$$a'_m = \frac{k_A p_A + k_B p_B}{RT} \quad (20.6)$$

Jeżeli założymy, że składnik A łatwiej się adsorbuje, to  $k_A > k_B$ . Indeks A określa składnik cięższy, a B – lżejszy. Następnie po wprowadzeniu ułamków molowych  $y$  dla składnika A do równań (20.1) i (20.2) i zastąpieniu prężności cząstkowej  $p_A$  ciśnieniem całkowitym  $P$  otrzymujemy

$$\frac{\partial P y}{\partial \tau} \left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)k_A}{\varepsilon} \right] + \frac{\partial w P y}{\partial x} = 0 \quad (20.7)$$

Jeżeli przyjmiemy, że

$$\frac{1}{1 + (1-\varepsilon)k_A / \varepsilon} = \beta_A \quad (20.8)$$

to po przekształceniu wyrażenia (20.7) otrzymamy

$$\frac{\partial P y}{\beta_A \partial \tau} + \frac{\partial w P y}{\partial x} = 0 \quad (20.9)$$

Podobnie można przekształcić równanie (20.2) do postaci

$$\frac{1}{\beta_B} \frac{\partial P y}{\partial \tau} + \left[ \frac{1}{\beta_A} - \frac{1}{\beta_B} \right] \frac{\partial P y}{\partial \tau} + \frac{\partial w P}{\partial x} = 0 \quad (20.10)$$

gdzie  $\beta_B$  jest definiowane w podobny sposób co  $\beta_A$ .

Korzystając z równań (20.9) i (20.10) wyznaczono człon  $\partial P y / \partial \tau$ , a następnie przez ich porównanie otrzymano

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial P}{\partial \tau} + [\beta - 1] \frac{\partial w P y}{\tau} + \frac{\partial w P}{\partial x} = 0 \quad (20.11)$$

gdzie  $\beta = \frac{\beta_A}{\beta_B}$  (20.12)

Ponieważ  $k_A > k_B$ , stąd  $0 \leq \beta \leq 1$ . Oznacza to, że równowagowy współczynnik podziału, definiowany jako  $\alpha = k_A / k_B$ , jest odwrotnie proporcjonalny do współczynnika  $\beta$

$$\beta = \frac{1}{\alpha} \quad (20.13)$$

Małe wartości współczynnika  $\beta$  oznaczają duży współczynnik rozdziału i odwrotnie. Pomijając osiowy gradient ciśnienia, otrzymuje się jedynie zależność od czasu wyrażoną w postaci zwykłej pochodnej. Uwzględniając to założenie, po scałkowaniu równania (20.11) otrzymano wyrażenia

a) dla etapu sprężania i wydmuchu

$$w = \frac{-x}{\beta_B [1 + (\beta - 1)y]} \frac{1}{P} \frac{dP}{d\tau} \quad (20.14)$$

b) dla pracy przy stałym ciśnieniu

$$\frac{dP}{d\tau} = 0 \quad (20.15)$$

W przypadku doprowadzenia do kolumny surówki pod wysokim ciśnieniem, stosunek prędkości gazu w dwóch różnych przekrojach złoża wynosi

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{1 + (\beta - 1)y_2}{1 + (\beta - 1)y_1} \quad (20.16)$$

gdzie indeksy 1 i 2 odnoszą się do różnych punktów wewnątrz złoża.

Po wyeliminowaniu wyrażenia  $\partial w / \partial x$  z równań (20.10) i (20.11), uzyskano następującą zależność:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{\beta_A w}{1 + (\beta - 1)y} \frac{\partial y}{\partial x} \equiv \frac{(\beta - 1)(1 - y)y}{1 + (\beta - 1)y} \frac{1}{P} \frac{dP}{d\tau} \quad (20.17)$$

Następnie po zastosowaniu metody charakterystyk równanie (20.17) przekształcono na układ dwóch zwykłych równań różniczkowych

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\beta_A w}{1 + (\beta - 1)y} \quad (20.18)$$

$$\frac{dy}{dP} = \frac{(\beta - 1)(1 - y)y}{1 + (\beta - 1)yP} \quad (20.19)$$

Całkując równanie (20.19) i oznaczając indeksem „0” warunki początkowe otrzymano

$$\frac{y}{y_0} = \left[ \frac{1 - y}{1 - y_0} \right]^\beta \eta^{\beta-1} \quad (20.20)$$

$$\text{gdzie } \eta = \frac{P}{P_0} \quad (20.21)$$



Podstawiając zależność (20.14) do równania (20.19) uzyskano

$$\frac{dx}{x} = \frac{\beta}{1-\beta} \frac{dy}{[1+(\beta-1)y][1-y]y} \quad (20.22)$$

Po scałkowaniu wyrażenia w granicach od  $x_0$  do  $x$  i odpowiadających im punktach oznaczających stężenia  $y$  i  $y_0$  otrzymano

$$\frac{x}{x_0} = \left[ \frac{y_0}{y} \right]^{\frac{\beta}{1-\beta}} \left[ \frac{1-y_0}{1-y} \right]^{\frac{1}{1-\beta}} \left[ \frac{1+(\beta-1)y}{1+(\beta-1)y_0} \right] \quad (20.23)$$

Równania (20.20) i (20.23) stosuje się podczas procesu sprężania i rozprężania gazu w kolumnie. W przypadku procesu zasilania i płukania złoża korzysta się z zależności (20.18) opisującej charakterystykę, dla której skład mieszaniny jest wartością stałą. Analiza charakterystyk wykazała, że w zależności od warunków procesu mogą one być zbieżne lub się rozbiegać, co jest odzwierciedleniem powstawania fal zwykłych lub uderzeniowych. Falę uderzeniową obserwujemy wtedy, kiedy w gazie surowym jest większe stężenie składnika A niż nad złożem adsorbentu w kolumnie adsorpcyjnej. Prędkość przemieszczania się fali uderzeniowej oblicza się ze wzoru

$$w_s = \frac{dx}{d\tau}_s = \frac{w_2 y_2 - w_1 y_1}{y_2 - y_1} \quad (20.24)$$

gdzie: indeksy 1 i 2 oznaczają odpowiednio wielkości  $w$  i  $y$  dla obszaru znajdującego się tuż przed frontem fali uderzeniowej oraz tuż za nią, natomiast indeks  $s$  oznacza falę uderzeniową.

W przypadku, gdy dochodzi do zmiany ciśnienia gazu, wówczas prędkość fali uderzeniowej można wyrazić równaniem

$$w_s = \frac{dx}{d\tau}_s = \frac{-\beta x}{[1+(\beta-1)y_1][1+(\beta-1)y_2]} \frac{1}{P} \frac{dP}{d\tau} \quad (20.25)$$

Natomiast w przypadku prowadzenia procesu pod stałym ciśnieniem, prędkość fali uderzeniowej wyraża się wzorem

$$w_s = \frac{\beta_A w_1}{1+(\beta-1)y_2} = \frac{\beta_A w_2}{1+(\beta-1)y_1} \quad (20.26)$$

Odpowiednikiem fali uderzeniowej jest fala zwykła, powstająca w przypadku, gdy na złożo zawierające gaz wzbogacony podaje się gaz rozcieńczony. Charakterystyki opisane zależnościami (20.18) i (20.19) mają wówczas tendencję do rozbiegania się, ponieważ gaz wzbogacony ma prędkość większą niż rozcieńczony. Otrzymujemy więc wyrażenie

$$y = y_0 \left[ \frac{1+(\beta-1)y x_0}{1+(\beta-1)y_0 x} \eta^{-1/\beta} \right]^{\beta\beta+1} \quad (20.27)$$

Równanie to można zastosować do obliczania rozdzielanej mieszaniny gazowej na różnych wysokościach kolumny adsorpcyjnej dla poszczególnych etapów procesu PSA.

Na rysunku 20.2 przedstawiono rozkład stężenia lepiej adsorbującej się substancji A, wzdłuż bezwymiarowej wysokości kolumny

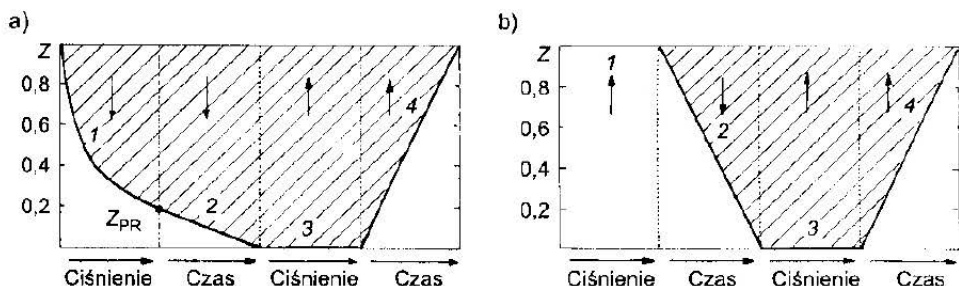
$$z = \frac{x}{x_0}$$

Na podstawie wymienionych zależności przeprowadzono matematyczną symulację procesu rozdzielania mieszaniny gazowej. Obliczenia dotyczą dwóch wariantów procesu. W wariantcie (a) gaz w kolumnie jest sprężany gazem surowym o stężeniu składnika cięższego, równym  $y_F$ . W wariantcie (b) gaz w kolumnie jest sprężany za pomocą gazu oczyszczonego, zawierającego tylko składnik lekki.

Graficzny obraz przebiegu pracy kolumny adsorpcyjnej do rozdzielania dwuskładnikowej mieszaniny gazowej przedstawiono na rys. 20.2a i 20.2b.

Linie najgrubsze na obydwu schematach dzielą kolumnę adsorpcyjną na dwie strefy

- zacięzioną, w której znajdują się obydwa związki, tj. lekki i ciężki,
- niezacięzioną, w której znajduje się tylko czysty, lekki składnik.



RYS. 20.2. Penetracja kolumny przez składniki lekkiej i ciężkiej mieszaniny gazowej w pojedynczym cyklu procesu jej oczyszczania przy użyciu możliwie jak najmniejszej ilości adsorbentu. Obszar zacięziony oznacza występowanie obydwu składników, natomiast obszar niezacięziony – istnienie jedynie składnika lekkiego.

Przypadek a) odnosi się do procesu, w którym w etapie sprężania ciśnienie w kolumnie zwiększane jest za pomocą strumienia surowki.

Przypadek b) odnosi się do procesu, w którym w etapie sprężania ciśnienie w kolumnie podnosi się za pomocą produktu

Obydwa diagramy przedstawiają pełny cykl procesu, a umieszczone na nich linie pionowe oddzielają od siebie jego kolejne etapy.

#### Wariant a

Na początku cyklu kolumna jest całkowicie wolna od składnika ciężkiego. Następnie, w przypadku zwiększania ciśnienia za pomocą surowki, dochodzi do sprężania gazu w kolumnie, czemu towarzyszy powstanie fali uderze-

niowej (krzywa 1), która penetruje złożę z szybkością określaną równaniem (20.25). W następnym etapie podczas zasilania fala uderzeniowa przemieszcza się przez złożę z prędkością opisaną równaniem (20.26). Przebieg zmian stężenia składnika w kolumnie przedstawia krzywa 2. Etap ten kończy się, gdy fala uderzeniowa dotrze do drugiego końca kolumny; w czasie trwania tego etapu czysty składnik lekki jest odprowadzany ze złoża. Następną fazą cyklu jest wydmuch, podczas którego dochodzi do przemieszczania składnika ciężkiego w stronę króćca zasilającego (zmiana kierunku ruchu gazu w kolumnie) w formie zwykłej fali. Zmiany stężenia składnika A w gazie odlotowym z kolumny można obliczać z równania (20.27). Pod koniec tego etapu prędkość gazu spada do zera, a w kolumnie pozostaje część składnika cięższego.

Podczas następnego etapu – płukania kolumny oczyszczonym gazem otrzymanym podczas etapu drugiego – następuje wypieranie z kolumny składnika ciężkiego (krzywa 4) i przygotowanie złoża do następnego cyklu.

**Zwiększanie ciśnienia w kolumnie za pomocą gazu surowego.** Liczbę moli surowki wprowadzonej do kolumny podczas etapu sprężania  $N_{PR}$  definiuje się następującym wyrażeniem:

$$N_{PR} = - \int_0^{\tau_{PR}} w_{PR}^0 \frac{P}{RT} \varepsilon f d\tau \quad (20.28)$$

gdzie  $w_{PR}^0$  oznacza prędkość gazu na wejściu do kolumny, a jej wartość oblicza się z równania (20.14).

Po scałkowaniu równania (20.28) i podstawieniu wyrażenia

$$\frac{\varepsilon f P_L}{\beta_A RT} = \phi \quad (20.29)$$

otrzymujemy

$$N_{PR} = - \frac{\phi \beta \left( \frac{P_H}{P_L} - 1 \right)}{[1 + (\beta - 1)y_F]} \quad (20.30)$$

gdzie:  $P_H$  – ciśnienie gazu podczas zasilania,  $P_L$  – ciśnienie gazu podczas płukania złoża.

$$\text{Jeżeli } P_H/P_L = \eta \quad (20.31)$$

to

$$N_{PR} = - \frac{\phi \beta (\eta - 1)}{[1 + (\beta - 1)y_F]} \quad (20.32)$$

gdzie  $\phi$  odnosi się do jednostki długości złoża.

Dla etapu zasilania liczba moli gazu doprowadzanego do złoża  $N_H$  w czasie  $\tau_H$  jest określana podobną zależnością, w której prędkość gazu  $w_H$  u wejścia do kolumny jest stała

$$N_{II} = -\phi\eta\beta_A w_{II} \tau_{II} \quad (20.33)$$

Podobnie liczba moli gazu  $N_{HP}$  opuszczającego w tym etapie kolumnę adsorpcyjną wynosi

$$N_{HP} = -\phi\eta\beta_A w_{HP} \tau_H \quad (20.34)$$

gdzie prędkość produktu  $w_{HP}$  również pozostaje stała.

Korzystając z równania (20.16) można przekształcić zależność (20.34) do postaci

$$N_{HP} = -\phi\eta\beta[1 + (\beta - 1)y_F]w_{II} \tau_{II} \quad (20.35)$$

W równaniach (20.33) i (20.35)  $\tau_{II}$  oznacza czas trwania etapu zasilania, a tym samym czas, w którym fala uderzeniowa przesuwają się z pozycji  $Z_{PR}$ , na której była pod koniec etapu sprężania, do końca kolumny, z którego odprowadza się produkt (dla którego  $Z = 0$ ). Na rysunku 20.2a punkt  $Z_{PR}$  wyznacza przecięcie się krzywej z linią przerywaną oddzielającą etap sprężania od zasilania.

Liczba moli gazu regenerującego służącego do płukania kolumny zależy od prędkości gazu przy wejściu do złoża  $w_L$  pod ciśnieniem  $P_L$ .

Prędkość ta jest wielkością stałą ( $w_L = \text{const}$ ).

$$N_L = \phi\beta_A w_L \tau_L \quad (20.36)$$

Całkując równanie (20.18) dla warunków panujących podczas etapu płukania można wykazać, że

$$\beta_A w_L \tau_L = 1 \quad (20.37)$$

co oznacza, że iloczyn ( $\beta_A w_L \tau_L$ ) jest równy jednostce długości strefy wymiany masy w złożu, stąd

$$N_L = \phi \quad (20.38)$$

Stosunek krytyczny recyrkulacji dla etapu sprężania definiuje zależność

$$H_{\text{CRIT}} = \frac{N_L}{N_{HP}} \quad (20.39)$$

Podstawiając do niej równania (20.35) i (20.38) otrzymujemy wyrażenie

$$H_{\text{CRIT}} = -\frac{1}{[1 + (\beta - 1)y_F]\beta w_{II} \tau_{II} \eta} \quad (20.40)$$

Stopień odzyskania w jednym cyklu składnika lekkiego B w postaci czystego produktu określany jest stosunkiem ilości uzyskanego, czystego produktu do całkowitej ilości składnika B doprowadzanego do procesu podczas trwania pojedynczego cyklu

$$R_{\text{FEED}} = \frac{N_{HP} - N_L}{(1 - y_F)(N_{PR} + N_{II})} \quad (20.41)$$

Korzystając ze wzorów (20.32) i (20.39) i zastępując występujące w nich wyrażenia odpowiednimi wielkościami otrzymujemy

$$R_{\text{FEED}} = \frac{1 - H_{\text{CRIT}}}{1 + \beta H_{\text{CRIT}} (\eta - 1)} \frac{1 + (\beta - 1)y_F}{1 - y_F} \quad (20.42)$$

Stopień wzbogacenia gazu  $E_{\text{FEED}}$  w składnik A podczas etapu zmniejszania ciśnienia (wydmuchu) i etapu płukania złoża określa zależność

$$E_{\text{FEED}} = \frac{\bar{y}_w}{y_F} = \frac{N_{\text{PR}} + N_{\text{II}}}{N_{\text{PR}} + N_{\text{II}} + N_{\text{L}} - N_{\text{HP}}} \quad (20.43)$$

gdzie:  $\bar{y}_w$  – średnie stężenie składnika A w produkcie,  $y_F$  – stężenie składnika A w surowcu.

Uwzględniając równanie (20.40) otrzymujemy

$$E_{\text{FEED}} = \frac{1}{1 - (1 - y_F)R_{\text{FEED}}} \quad (20.44)$$

### Wariant b

Podczas etapu pierwszego do sprężania gazu w kolumnie stosuje się gaz oczyszczony. W całym tym etapie w kolumnie występuje tylko czysty składnik B. Składnik A pojawia się w kolumnie dopiero w momencie rozpoczęcia etapu zasilania, podczas doprowadzania do aparatu gazu surowego o stężeniu  $y_F$  składnika cięższego. Etap ten kończy się w momencie pojawienia się składnika A u wylotu kolumny.

Wypieranie składnika ciężkiego ze złoża podczas etapu wydmuchu i regeneracji (płukanie kolumny) przebiega w ten sam sposób, jak było to w wariantcie a, w którym do zwiększania ciśnienia na złożu używano surowki.

W obydwu przypadkach stosunek sumy liczby moli produktu używanego w celu regeneracji złoża i zwiększania ciśnienia w kolumnie do całkowitej liczby moli otrzymanego w procesie produktu nazywany jest stosunkiem krytycznym recyrkulacji. Wielkość tę wykorzystuje się do analizy przebiegu rozdziału w procesie PSA podczas cyklicznej pracy instalacji adsorpcyjnej. Obliczenia te wymagają określenia liczby moli gazu wprowadzonego i wyprowadzonego z kolumny podczas poszczególnych etapów procesu.

**Zwiększanie ciśnienia na złożu za pomocą produktu.** W tym przypadku prędkość gazu doprowadzanego do kolumny w etapie sprężania jest definiowana podobnie jak w przypadku zwiększania ciśnienia za pomocą surowki. Należy jednak uwzględnić to, że wprowadzany gaz jest czystym produktem oraz to, że podaje się go z przeciwnej niż poprzednio strony. Obliczając przepływ molowy gazu na podstawie równań (20.14) i (20.28) otrzymujemy wyrażenie

$$N_{\text{PR}} = \varphi \beta (\eta - 1) \quad (20.45)$$

a czas zasilania  $\tau_{\text{II}}$  wynosi

$$\tau_{\text{II}} = \frac{-1}{\beta_{\text{A}} w_{\text{II}}} \quad (20.46)$$

Odpowiednikami równań (20.33) i (20.35) są

$$N_{\text{HIP}} = \phi\eta \quad (20.47)$$

oraz

$$N_{\text{HIP}} = \phi\eta[1 + (\beta - 1)y_F] \quad (20.48)$$

Natomiast liczbę moli  $N_L$  potrzebnych do płukania kolumny oblicza się tak jak poprzednio z równania (20.38). Stosunek krytyczny recyrkulacji dla tego przypadku jest określany jako

$$S_{\text{CRIT}} = \frac{N_L + N_{\text{PR}}}{N_{\text{HIP}}} \quad (20.49)$$

Po uwzględnieniu wcześniejszych równań można otrzymać

$$S_{\text{CRIT}} = \frac{1 + \beta(\eta - 1)}{\eta[1 + (\beta - 1)y_F]} \quad (20.50)$$

Stopień odzysku składnika lekkiego oraz stopień wzbogacenia gazu w składnik ciężki oblicza się podobnie, jak poprzednio, na podstawie równań bilansowych. Uzyskano więc wyrażenie

$$R_{\text{PROD}} = \frac{N_{\text{HIP}} - N_{\text{PR}} - N_L}{(1 - y_F)N_H} \quad (20.51)$$

Po przekształceniu otrzymuje się

$$R_{\text{PROD}} = (1 - \beta) \left[ 1 - \frac{1}{\eta(1 - y_F)} \right] \quad (20.52)$$

Jeżeli do równania (20.52) podstawimy zależności (20.37) i (20.48), to otrzymamy wzór do obliczania stopnia odzysku dla przypadku zwiększenia ciśnienia na złożu za pomocą produktu w postaci

$$E_{\text{PROD}} = \frac{\eta}{\beta\eta + (1 - \beta)(1 + \eta y_F)} \quad (20.53)$$

Po uwzględnieniu w równaniu (20.52) wyrażenia (20.5) można określić stopień wzbogacenia drugiego produktu w składnik ciężki (lepiej się absorbujący).

Powyższe równania zostały wykorzystane przez Knaebela i Hilla [12] do określenia funkcyjnych zależności między stosunkiem krytycznym recyrkulacji, stopniem odzysku składnika lekkiego i stopniem wzbogacenia gazu w składnik ciężki, a wielkościami:  $\beta$ ,  $y_F$  oraz  $\eta$  dla obydwu przypadków prowadzenia procesu.

### 20.2.1. Proces przebiegający przy dużej wartości współczynnika podziału i $\beta = 0,1$

Dla niewielkich stężeń składnika cięższego w surówce ( $y_F$ ) Knaebel i Hill [12] uzyskali doskonałe oczyszczenie gazu dla wszystkich stosunków ciśnień ( $\eta$ ).

W związku z tym, do procesu regeneracji złoża (płukania kolumny) oraz zwiększenia ciśnienia w kolumnie potrzeba niewielkiej ilości oczyszczonego gazu. Dla tego przypadku otrzymuje się małe  $H_{\text{CRIT}}$  i  $S_{\text{CRIT}}$ . Zapotrzebowanie na gaz do płukania kolumny zmniejsza się wraz ze wzrostem  $\eta$ . Dla przypadku, gdy etap sprężania prowadzony jest przy użyciu gazu surowego, ilość zużywanego produktu jest mniejsza niż w przypadku stosowania do tego celu gazu oczyszczonego; jednakże różnica ta jest niewielka i praktycznie niezauważalna. Dla małych wartości  $y_F$  stopień odzysku zwiększa się wraz ze wzrostem stosunku ciśnienia w fazie adsorpcji do ciśnienia podczas desorpcji dobrze adsorbujących się zanieczyszczeń.

W przypadku wzrostu stężenia składnika cięższego w surowcu należy stosować większy stosunek ciśnienia  $\eta$  w celu uzyskania produktu o wysokiej czystości.

### 20.2.2. Proces przebiegający przy małej wartości współczynnika podziału i $\beta = 0,9$

W tym przypadku dokładne oczyszczenie gazu możliwe jest jedynie dla niewielkich stężeń składnika lekkiego w strumieniu gazu surowego ( $y_F$ ) i dla małych wartości stosunku ciśnień. Zarówno stopień odzysku, jak i stopień wzbogacenia gazu przyjmują w tym zakresie niskie wartości. Stopień odzysku nie przekracza 10 %, natomiast stopień wzbogacenia jest mniejszy od 1,1.

W przypadku zwiększania ciśnienia w kolumnie za pomocą surowki, obliczenia stopnia odzysku wskazują na istnienie maksimum, natomiast wtedy, gdy etap sprężania prowadzi się przy użyciu produktu gazowego, wartości  $R_{\text{PROD}}$  rosną monotonicznie wraz ze wzrostem  $\eta$  i  $y_F$ . Ponadto  $R_{\text{PROD}}$  jest zawsze większe niż  $R_{\text{FEED}}$ , a różnica między nimi staje się większa wraz ze wzrostem stosunku ciśnień  $\eta$ .

Przedstawiona metoda modelowania procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej należy do jednej z pierwszych prac poświęconych temu zagadnieniu. Wzrost zainteresowania tą metodą spowodował opracowanie różnych metod modelowania procesu PSA [3], [5], [7], [9], [14], [16], [19], [20], [25], [26], [29]. Czytelnikowi zainteresowanemu rozdzielaniem mieszanin gazowych metodą PSA zalecam korzystanie z podręcznika opracowanego przez Ruthvena, Farooqa i Knabla pt.: „Pressure Swing Adsorption” [18] oraz z podręcznika Yanga pt.: „Gas Separation by Adsorption Processes” [32].



## Literatura

1. Bałys M., Buczek B., Ziętkiewicz J.: *Inż. Chem. i Proc.* 1995. 3, 393.
2. Bird G., Granville W.H.: *Advan. Cryogenic Eng.* 1973. 19, 463.
3. Bossy A., Tondeur D., Jędrzejak A.: *Chem. Eng. J.* 1992. 48, 173.

4. Cassidey R.T., Holmes E.S.: *AIChE. Symposium Series*. 1984, 80, (233), 68.
5. Chiang A.S.T.: *Chem. Eng. Sci.* 1996, 51, (2), 207.
6. Czapliński A., Mroczek A.: *Wiad. Chem.* 1980, 54, 19.
7. Farooq S., Ruthven D.M.: *Chem. Eng. Sci.* 1991, 46, 2213.
8. Gawroński R.: *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej*. 1979, 8, 59.
9. Hassan M.M., Ruthven D.M.: *Chem. Eng. Sci.* 1997, 41, 1333.
10. Horvath G., Kotsis L.: *Inf. Congr. Chem. Eng. Chem. Equip. Proc.* 1975, 5.
11. Jones R.L., Keller G.E., Wells R.C.: *Rapid Pressure Swing Adsorption Process with High Enrichment Factor*. U.S. Patent 1980. 4, 194, 892.
12. Knabel K.S., Hill F.B.: *Chem. Eng. Sci.* 1985, 40, 2351.
13. Lederman P.B.: *Praca doktorska*, Univ. of Michigan, Ann. Arbor 1961.
14. Malek A., Farooq S.: *AIChEJ* 1996, 42 (11), 3191.
15. Paderewska A.: *Rozdzielanie mieszanin gazowych metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej*. *Prace Nauk. Polít. Szczecińskiej* 1988, 352, 83.
16. Raghavan N.S., Hassan M.M., Ruthven D.M.: *AIChEJ* 1995, 31, 385.
17. Richter E., Knoblauch K., Juntgen H.: *GWG – Gas/Evolgas* 1984, 10, 126.
18. Ruthven D.M., Farooq S., Knabel K.S.: *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publishers, Inc. New York 1994.
19. Serbezov A.S., Sotirchos S.V.: *Chem. Eng. Sci.* 1997, 52 (1), 79.
20. Shendalman L.H., Mitchell J.E.: *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 1449.
21. Shirley A.L., Lemcoff N.O.: *AIChEJ* 1997, 43, 419.
22. Sing K., Jones J.: *Chem. Eng. Sci.* 52, (18), 3135.
23. Skarstrom C.W.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1959, 72, 751.
24. Steward H.A., Heck J.L.: *Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption*. CEP, Sept. 1969, s. 78.
25. Sun L.M., Le Quere P.: *Chem. Eng. Sci.* 1996, 51 (24), 5341.
26. Suzuki M.: *AIChE Symp. Ser.* 1988, 84, 119.
27. Tondur D., Wankat P.: *Separ. Purif. Meth.* 1985, 14, 157.
28. Turnock P.H., Kadlec R.H.: *AIChEJ*. 1971, 17, 335.
29. Warmuziński K., Tańczak M.: *Inż. Chem. i Proc.* 1997, 18 (4), 595.
30. Warmuziński K., Tańczak M.: *Chem. Eng. Proc.* 1997, 36, 89.
31. Wilhelm R.H., Rice A.W., Rolke R.W., Sweed N.H.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*. 1968, 7, 337.
32. Yang R.T.: *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworth, Boston 1987.



---

# Literatura uzupełniająca

1. Aris R., Amundson N.R.: *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, 1973, Vol 2. New York, Prentice-Hall.
2. Basmadjian D.: *The Little Adsorption Book. A. Practical Guide for Engineers and Scientists*. Boca Raton, CRC Press 1997.
3. Dubinin M.M.: *Adsorpcja i porowatość* (tłum. z ros.). Skrypt. Warszawa. WAT 1970.
4. Kast W.: *Adsorption aus der Gasphase*. Weinheim (Bundesrepublik Deutschland). VCH 1988.
5. Kielcew N.W.: *Podstawy techniki adsorpcyjnej* (tłum. z ros.). Warszawa. WNT 1980.
6. Kisielw A. W.: *Adsorpcyjna chromatografia gazów* (tłum. z ros.). Warszawa. PWN 1969.
7. Koch R., Kozioł A.: *Dyfuzyjno-ciepłny rozdział substancji*. Warszawa. WNT 1994.
8. Kuropka J.: *Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych* (rozdz. 4.2). Wrocław. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 1996.
9. Ościk J.: *Adsorpcja*. Wyd. II. Warszawa. PWN 1979.
10. Paderewski M.: *Adsorpcja i Adsorbenty*. Szczecin, Wyd. Polit. Szczecińskiej 1982.
11. Planowski A.N., Ramm W.M., Kagan S.Z.: *Procesy i aparaty w technologii chemicznej*, rozdz. 20 (tłum. z ros.). Warszawa. WNT 1974.
12. Ruthven D.M., Farooq Sh., Knaebel K.S.: *Pressure Swing Adsorption*. New York. VCH 1994.
13. Ruthven D.M.: *Principles of Adsorption Processes*. New York. Wiley 1984.
14. Warych J.: *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. Warszawa. WNT 1994.
15. Yang R.T.: *Gas Separation by Adsorption Processes*. Boston, Butterworth. 1987.

# Skorowidz

## Adsorbat(y) 16

–, gęstość 56

## Adsorbent(y) 16, 17

–, powierzchnia właściwa 86

## Adsorbenty węglowe 22

## Adsorbenty z nieruchomym złożem adsorbentu 168

– z ruchomym złożem adsorbentu 188, 195, 198

## Adsorpcja chemiczna 15

– dynamiczna 155

– fizyczna 15

– kapilarna 66

– monomolekularna 18

– polimolekularna 18

– równowagowa 32, 113

– rzeczywista 73

– szczątkowa 156

– użyteczna 156

– zmiennociśnieniowa PSA 290, 295

–, ciepło adiabatyckie 109

–, – całkowite 109, 110

–, – czyste 109

–, – izosteryczne 108

–, – kondensacji 109

–, – równowagowe 105

–, – różniczkowe 108

–, energia charakterystyczna 58, 59

–, front 51, 171

–, histereza 67

–, kondensacja kapilarna 67

## Azeotropia adsorpcyjna 73

## Czas przebiecia złoża 164, 167

– nasycenia złoża 164

– formowania się frontu adsorpcji 164, 166

## Desorpcja gazem inertnym 261

– parą wodną 249

– próżniowa 277

## Dynamika adsorpcji, definicja 160

– z fazy gazowej 167

## Dyfuzja knudsenowska 114 – 117

– molekularna 114, 115

– normalna 115

– stacjonarna 115

## Fala termiczna 212-214

## Gęstość ciała stałego 91

– nasypowa złoża 91, 96, 101

– pozorną ziarna 91, 95

– rzeczywista ziarna 97

– ziarna 101

## Hipersorpcja 194

## Histereza kondensacji kapilarnej 67

## Instalacja(e) adsorpcyjna(e) do desorpcji rozpuszczalników metodą termiczno-próżniową 286, 287

– do oczyszczania gazu ziemnego 261, 262

– do rozdzielania mieszaniny gazów metodą PSA 291

## Izobara(y) adsorpcji 34

## Izostera(y) adsorpcji 36, 107

## Izoterma(y) adsorpcji 33

– BET 41, 45

– Dubinina-Raduszkiewicza 75

– Freundlicha 37, 74

Izoterma adsorpcji Freundlicha-Langmuira 64

- Gibbsa 75
- Huttiga 47
- Henry'ego 75
- Kisarowa 41
- Langmuira 38, 39, 75
- Radkego-Prausnitzu 75
- Redlicha-Patersona 40, 75

**Kinetyka desorpcji** 237

Kondensacja kapilarna 66

Krzywe wyjścia 162, 264

**Makropory** 18, 98

Metoda(y) adsorpcji zmiennociśnieniowej  
PSA 153

- zmiennotemperaturowej TSA 153
- oznaczania powierzchni właściwej ziaren 85
- porozymetrii rtęciowej 98, 99
- termicznej desorpcji 88
- wyznaczania izoterm adsorpcji 77

Mezopory 18, 98

Mikropory 18, 99

Model(e) adsorpcji adiabaticznej uproszczo-  
ny 214

- wieloskładnikowej równowagowej 220
- desorpcji gazem inertym 265
- komórkowy 234
- Lezina 230
- matematyczny procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej 295
- transportu masy 141

Modelowanie dynamiki adsorpcji adiabaticznej 231

**Objętość właściwa porów** 97

Oczyszczanie gazu ziemnego 261, 262

Opory przepływu płynu przez złoża 28

Osuszanie cieczy 148

- dyfuzji powierzchniowej 117

**Parachora(y)** 53, 54

Potencjał adsorpcyjny 48, 51

Powierzchnia właściwa adsorbentów 88

Porowatość ziaren adsorbentu 96

- złoża 28, 96

Przepływ płynu przez złoża 28

**Rozdzielanie mieszanin gazowych** 153, 290

Równanie Leva 29

- Dubinina-Astachowa 59

- Michaelisa 164, 166

- Szilowa 162, 163

- Wickiego 207

- Wilsona 206, 207

- Zaworonkowa 30

**Silikażel** 20

Sita molekularne 23

Strefa wymiany masy 213, 214

Struktura adsorbentów 97

„Suszenie bezcieplne” 290

**Średnice krytyczne cząsteczek związków  
chemicznych** 24

**Teoria adsorpcji BET** 42

- Langmuira 42

Typy dozowników 193, 194

- izoterm adsorpcji gazów i par 33

**Węgle aktywne** *zob.* Adsorbenty węglowe

Wielkość adsorpcji równowagowej 32

Współczynnik dyfuzji molekularnej 122

- efektywny 133

- powierzchniowej 117, 123

- pozorny 119

- kinematyczny 122, 123, 134

- krętości porów 20

Wyznaczanie powierzchni właściwej złoża 89

**Złoża adsorbentów** 94

## W ramach serii ukazały się następujące książki:

- Aksielrud G.A., Altszuler M.A.: *Ruch masy w ciałach porowatych*. Tłum. z ros. 1986.
- Aksielrud G.A., Lysianski W.M.: *Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz*. Tłum. z ros. 1978.
- Amielin A.G.: *Powstawanie mgły przez kondensację pary*. Tłum. z ros. 1968.
- Bennett C.O., Myers J.E.: *Przenoszenie pędu, ciepła i masy*. Tłum. z ang. 1966.
- Bieskow S.D.: *Chemiczne obliczenia technologiczne*. Tłum. z ros. 1967.
- Billet R.: *Oszczędność energii w procesach termicznego rozkładu substancji*. 1992.
- Bretsznajder S.: *Własności gazów i cieczy*. 1962.
- Ciborowski J.: *Podstawy inżynierii chemicznej*. 1965.
- Dyduszyński P.: *Podstawy projektowania reaktorów kontaktowych*. 1967.
- Harriot P.: *Regulacja procesów chemicznych*. Tłum. z ang. 1967.
- Hobler T.: *Dyfuzyjny ruch masy i absorbery*. Wyd. 2. 1976.
- Hobler T.: *Ruch ciepła i wymienniki*. Wyd. 6. 1986.
- Iller E., Thyn J.: *Metody radioizotopowe w praktyce przemysłowej*. 1994.
- Jastrzębski Z.D.: *Własności tworzyw konstrukcyjnych*. Tłum. z ang. 1962.
- Johnstone R.E., Thring M.W.: *Instrukcje doświadczalne, modele i metody powiększania skali*. Tłum. z ang. 1960.
- Kembłowski Z.: *Reometria płynów nienewtonowskich*. 1973.
- Kielcew N.W.: *Podstawy techniki adsorpcyjnej*. Tłum. z ros. 1980.
- Koch R., Koziół A.: *Dyfuzyjno-ciepły rozdział substancji*. 1994.
- Koch R., Noworyta A.: *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. Wyd. 3. 1998.
- Kutakow M.: *Pomiary technologiczne i aparatura kontrolno-pomiarowa w przemyśle chemicznym*. Tłum. z ros. Wyd. 2. 1972.
- Lebediew P.D.: *Wymienniki ciepła, urządzenia suszarnicze i chłodnicze*. Tłum. z ros. Wyd. 2. 1970.
- Lipatow L.N.: *Typowe procesy technologii chemicznej jako obiekty sterowania*. Tłum. z ros. 1977.
- Luyben W.L.: *Modelowanie, symulacja i sterowanie procesów przemysłu chemicznego*. Tłum. z ang. 1976.
- Malinowska T., Kobrinskij I., Kirsanow O., Rejzart W.: *Rozdzielanie zawiesin w przemyśle chemicznym*. Tłum. z ros. 1986.
- Michałowski S., Wańkowicz K.: *Termodynamika procesowa*. Wyd. 2. 1999.
- Myers A.J., Seider W.D.: *Obliczenia komputerowe w inżynierii chemicznej*. Tłum. z ang. 1979.
- Nagy L.: *Regulacja kolumn rektyfikacyjnych*. Tłum. z węg. 1976.

- Ostrowski G.M., Wolin J.M.: *Optymalizacja złożonych systemów technologii chemicznej*. Tłum. z ros. 1974.
- Pawlow K.G., Romankow P.G., Noskow A.A.: *Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej*. Tłum. z ros. Wyd. 5. 1982.
- Planowski A.N., Ramini W.M., Kagan S.Z.: *Procesy i aparaty w technologii chemicznej*. Tłum. z ros. 1974.
- Rant Z.Z.: *Odparowywanie w teorii i praktyce*. Tłum. z niem. 1965.
- Rautenbach R.: *Procesy membranowe*. Tłum. z niem. 1996.
- Razumow I.: *Fluidyzacja i transport pneumatyczny materiałów sypkich*. Tłum. z ros. 1975.
- Rojkowski Z., Synowiec J.: *Krystalizacja i krystalizatory*. 1992.
- Selecki A., Gawroński R.: *Podstawy projektowania wybranych procesów rozdzielania mieszanin*. 1992.
- Stręć F.: *Mieszanie i mieszalniki*. Wyd. 2. 1983.
- Strumillo C.: *Podstawy teorii i techniki suszenia*. Wyd. 2. 1983.
- Szarawara J.: *Termodynamika chemiczna stosowana*. Wyd. 3. 1997.
- Szarawara J., Skrzypek J.: *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*. 1980.
- Tabiś B.: *Teoria i inżynieria obiektów reagujących chemicznie*. 1994.
- Walas S.M.: *Kinetyka reakcji dla inżynierów chemików*. Tłum. z ang. 1963.
- Warych J.: *Odpylanie gazów metodami mokrymi*. 1979.
- Warych J.: *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. Wyd. 2. 1994.
- Wilkinson W.L.: *Ciecze nienewtonowskie*. Tłum. z ang. 1963.
- Zarzycki R., Chacuk A., Starzak K.: *Absorpcja i absorbery*. Wyd. 2. 1995.
- Ziolkowski Z.: *Destylacja i rektyfikacja w przemyśle chemicznym*. Wyd. 2. 1978.
- Ziolkowski Z.: *Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym*. Wyd. 2. 1979.
- Zioło M.: *Instalacje rurociągowe w przemyśle chemicznym*. 1969.
- Zurawski S., Hojareczyk S.: *Piece obrotowe*. 1969.