



Politechnika Wroclawska

Laboratorium technologiczne

Ćw. nr W3

Adsorpcyjne oczyszczanie wody na węglu aktywnym

Kinetyka procesu

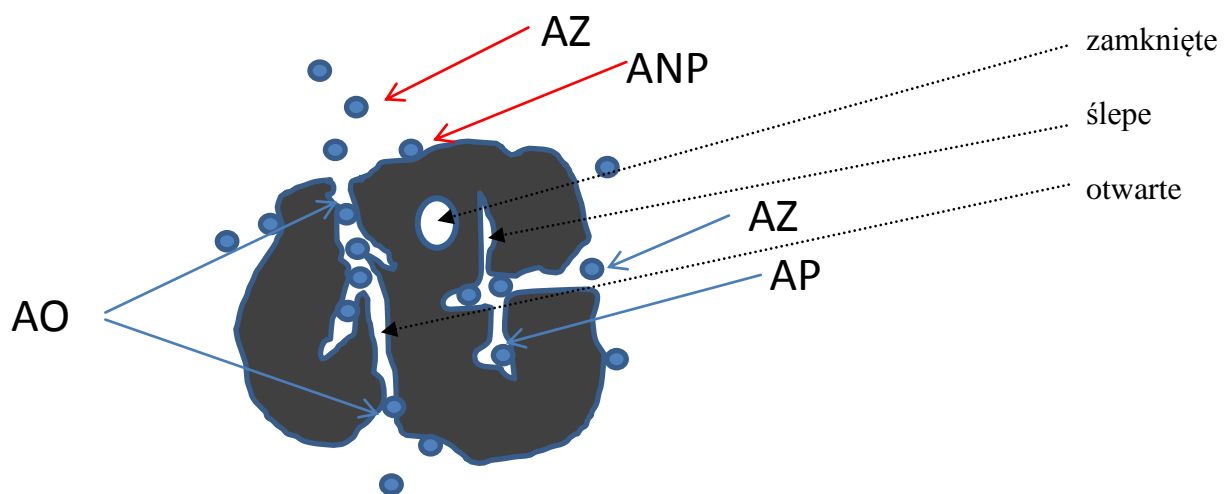
Opracowane przez:
Ewa Lorenc-Grabowska

Wrocław 2020

Uwaga!

Od studenta wymagana jest podstawowa wiedza dotycząca obliczania stężeń roztworów i przeliczania ich na różne jednostki miarowe.

Procesy adsorpcji można zaliczyć do procesów dyfuzyjnych ale w przeciwieństwie do wielu różnych procesów, w których kinetyczne procesy cząstkowe zachodzą w sposób szeregowy w adsorpcji występują procesy szeregowo-równoległe. Gdy roztwór ze składnikiem adsorbowanym (A) dociera do powierzchni zewnętrznej ziarna adsorbentu adsorbuje się na tej powierzchni zewnętrznej (Rys.1. ANP). Duża część tego składnika A, która nie zaadsorbowała się na powierzchni zewnętrznej, równocześnie dyfunduje w głąb objętości porów. Ponieważ w teksturze np. węgla aktywnych spotykamy zarówno pory otwarte, półotwarte tzw. ślepe jak i zamknięte (RYS. 1) mamy do czynienia równocześnie z dyfuzją wewnętrzną występującą z dwóch stron ziarna (pory otwarte, RYS.1.AO) lub z dyfuzją z jednej strony (pory ślepe, Rys.1.AZ). Dodatkowo możemy mieć do czynienia z dyfuzją poprzeczną (Rys.1.AP) jeżeli pory występują w układzie rozgałęzionym.



Rys.1 Schemat modelowy procesu adsorpcji na ziarnie porowatym

Gdy dołączymy do tego zjawisko kondensacji kapilarnej, która może wystąpić w mezoporach i fakt, że procesy te mogą się nakładać i zachodzić równocześnie to kinetyka procesu adsorpcji na materiałach porowatych bardzo się komplikuje i opisanie jej jednym równaniem staje się niemożliwe. Przyjmuje się zatem, że dyfuzja zewnętrzna (AZ + ANP) i dyfuzja wewnętrzna (AO, AP, AZ) to dwa procesy szeregowy, które opisywane są przez dwa współczynniki kinetyczne wyrażone równaniem:



$$dN_A = K_p a_w dm (C_A - C_A^*)$$

gdzie N_A -strumień molowy składnika A,

K_p - zastępczy współczynnik przenikania masy [m/s] jest funkcją zastępczą dla obu względnych współczynników przenikania masy dyfuzji zewnętrznej i wewnętrznej.

m -masa adsorbentu [kg],

a_w -powierzchnia właściwa [m^2/kg],

C_A -stężenie składnika A w rdzeniu płynu [$kmol/m^3$],

C_A^* -równowagowe stężenie składnika A względem stężenia X_A [$kmol/m^3$]

KINETYKA PROCESU ADSORPCJI

Proces adsorpcji z roztworu obejmuje kilka zachodzących po sobie etapów:

- ✓ transport z fazy objętościowej do warstwy granicznej,
- ✓ dyfuzję w filmie granicznym,
- ✓ dyfuzję w strukturze wewnętrznej - dyfuzja porowa lub dyfuzja powierzchniowa,
- ✓ adsorpcję właściwą czyli lokalizację cząsteczek adsorbentu na aktywnych miejscach powierzchni wewnętrznej.

Ten ostatni z etapów adsorpcji zachodzi najszybciej, więc nie limituje kinetyki adsorpcji. O kinetyce decydują procesy najwolniej zachodzące. A zatem, dyfuzja na granicy faz, lub wewnątrz porów, ewentualnie oba te zjawiska wspólnie będą czynnikami limitującymi szybkość adsorpcji w warunkach statycznych.

Wielkość cząsteczki adsorbowanej, stężenie adsorbentu, współczynnik dyfuzji cząsteczek adsorbentu w fazie objętościowej i w porach są głównymi czynnikami limitującymi szybkość adsorpcji. Ponadto powinowactwo adsorbentu do adsorbentu oraz stopień i intensywność mieszania wpływają również na szybkość adsorpcji. Zazwyczaj transport w fazie objętościowej jest głównym czynnikiem decydującym o szybkości adsorpcji w układach, w których jest słabe mieszanie, niskie stężenie adsorbentu, mała wielkość cząsteczki adsorbowanej oraz wysokie powinowactwo adsorbentu do adsorbentu. Natomiast dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa jest głównym czynnikiem wpływającym na szybkość adsorpcji w układach, które charakteryzują się wysokim stężeniem adsorbentu, dobrym mieszaniem, dużymi wymiarami cząsteczek adsorbowanych oraz niskim powinowactwem adsorbentu do adsorbentu.



W procesach, w których zachodzą zjawiska chemisorpcji na powierzchni ciała stałego i nie ma procesów desorpcji, obserwujemy spadek szybkości adsorpcji z czasem w wyniku wzrostu pokrycia powierzchni cząsteczkami adsorbentu.

Do najprostszych i najczęściej stosowanych modeli opisujących kinetykę adsorpcji w warunkach statycznych należą pseudo równanie kinetyczne pierwszego rzędu, nazywane również równaniem Lagergrena, pseudo równanie kinetyczne drugiego rzędu, model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej i równanie Elovicha.

Kinetykę adsorpcji związków organicznych najczęściej opisuje się pseudo równaniami kinetycznymi pierwszego i drugiego rzędu, które łatwo można przedstawić w postaci liniowej. Równanie Lagergrena jest wyrażone następująco:

$$\log(q_{r\text{ eks}}-q_t)=\log q_{r\text{ w}}-k_1 t/2,303$$

natomiast równanie kinetyczne drugiego rzędu ma postać:

$$t/q_t=1/k_2 q_{r\text{ w}}^2+t/q_{r\text{ w}}$$

gdzie t i q_t - odpowiednio czas (min) i ilość zaadsorbowana po czasie t (mg/g), $q_{r\text{ eks}}$ (mg/g) - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi odczytana z danych doświadczalnych, $q_{r\text{ w}}$ (mg/g) - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi wyliczona z równań, k_1 (1/min) i k_2 (g/min mg) - stałe szybkości odpowiednio w równaniu pierwszego i drugiego rzędu.

W układach adsorpcyjnych, w których czynnikami limitującymi kinetykę adsorpcji może być dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa stosuje się model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej zaproponowany przez Webera i Morrisa. Model ten wyrażony jest równaniem:

$$q_t=k_p t^{1/2}$$

gdzie k_p (mg/g min) jest stałą szybkości dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Jeżeli wykres tej funkcji nie jest linią prostą w całym zakresie doświadczalnym to świadczy o tym, że więcej niż jeden proces decyduje o szybkości adsorpcji.

W procesach, w których zachodzą procesy chemisorpcji na powierzchni ciała stałego i nie ma procesów desorpcji, obserwujemy spadek szybkości adsorpcji z czasem w wyniku wzrostu pokrycia powierzchni cząsteczkami adsorbentu. Jeżeli zachodzą procesy chemisorpcji, to do opisu kinetyki można zastosować równanie Elovicha:

$$dq_t/dt=a \exp(-bq_t)$$

gdzie a i b - stałe wyliczone tylko dla jednego eksperymentu. Zakładając, że po czasie $t=0$ nazwanym to ilość zaadsorbowana $q_{t=0}$ oraz, że $t>t_0$, równanie Elovicha sprowadza się do postaci liniowej uproszczonej:



$$q_t = (1/b) \ln(ab) + (1/b) \ln t$$

Uważa się, że stała b wyraża liczbę miejsc adsorpcji dostępnych dla adsorbentu.

Badania własności adsorpcyjnych materiałów węglowych w układach wodnych koncentrują się głównie na statyce adsorpcji. Dynamika adsorpcji poddawana jest analizie w dużo mniejszym stopniu. Do określenia ogólnej charakterystyki adsorbentu wystarczy wyznaczyć izotermę adsorpcji danego układu. W przypadku praktycznego wykorzystania danego adsorbentu wiedza dotycząca badań statycznych jest niewystarczająca i należy wykonać również badania dynamiki układów. Badania dynamiki adsorpcji rozpoczyna się w małej skali a następnie z dość dobrym odwzorowaniem przenosi się badania na dużą skalę. Określa się prędkość przepływu t -ru przez kolumnę, stężenia badanych roztworów, masy zastosowanego adsorbentu wyrażone w jego wysokości w kolumnie adsorpcyjnej. Pozwala to ocenić na ile dany adsorbent może być przydatny do oczyszczania wody czy ścieków.

Adsorbery

W procesach technologicznych w zależności od rodzaju prowadzonych procesów stosuje się różne typy adsorberów.

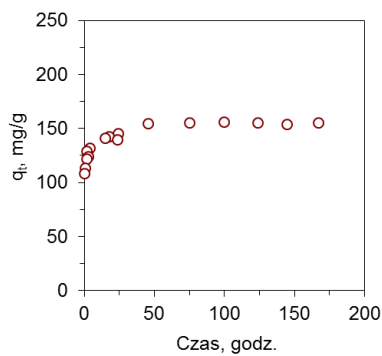
Procesy adsorpcji mogą przebiegać w sposób:

- okresowy,
- półokresowy (półprzepływowy),
- ciągły.

W zależności od sposobu pracy możemy wyróżnić różne adsorbery np.: okresowe, półprzepływowe i przepływowe z przeciwprądziem

Adsorbery okresowe- w tym systemie proces może przebiegać tylko w układzie ciecz – ciało stałe. Zasada polega na wprowadzeniu do zbiornika zawierającego roztwór ze składnikiem A adsorbentu, najczęściej w postaci pylistej i poddaniu układu mieszaniu. Proces adsorpcji zachodzi do momentu osiągnięcia stanu równowagi. Opis szybkości ruchu masy określany jest przez zmianę stężenia składnika A w fazie ciekłej i fazie stałej w funkcji czasu Rys.2. Jest to tzw. adsorpcja statyczna.

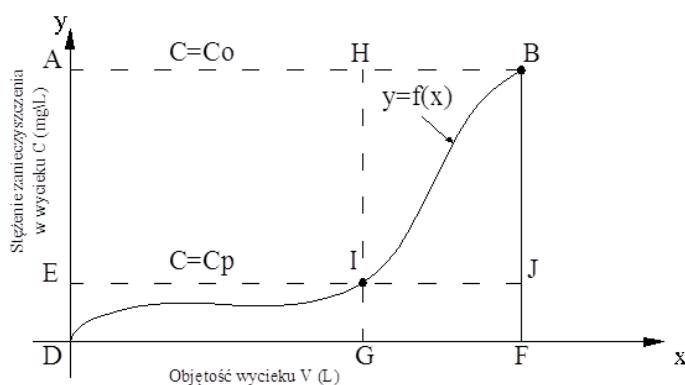
Przykładem technologicznym takich układów adsorberów okresowych są baseny do koagulacji lub sedymentacji w stacjach uzdatniania wody, oczyszczania ścieków, w których aplikuje się pylisty węgiel aktywny. Znajdują się one na początku cyklu uzdatniania wody.



Rys.2. Kinetyka adsorpcji w układzie okresowym. Zmiana wyrażona ilością związku A zaadsorbowaną na jednostkę masy adsorbentu w funkcji czasu.

W procesach technologicznych najczęściej mamy do czynienia z adsorpcją półprzepływową lub ciągłą. W tych przypadkach procesy adsorpcji odbywają się na kolumnach. Adsorbent stosowany w układach musi posiadać postać formowaną (ziarna, granule).

Adsorbery półprzepływowe – są najczęściej występującymi w układach technologicznych. Jest to kolumna wypełniona adsorbentem. Roztwór ze składnikiem adsorbowanym może być podawany zarówno od góry jak i od dołu (przeciwprądowo). W układach takich pojemność złoża ulega częściowemu a potem całkowitemu wysyceniu i adsorber traci zdolność do adsorpcji (następuje wyczerpanie) a w układzie zachodzi zjawiska tzw.: „**PRZEBICIA**” (na wlocie i na wylocie kolumny stężenie roztworu jest takie same). Czas wystąpienia tego zjawiska nazywamy **czasem przebicia złoża**. Rys.3. przedstawia przebieg zmian stężenia w adsorberze półprzepływowym. Wykreślenie krzywej przebicia i czasu przebicia pozwala na optymalne zaprojektowanie kolumny adsorpcyjnej.



Rys.3. Krzywa przebicia. B punkt przebicia.

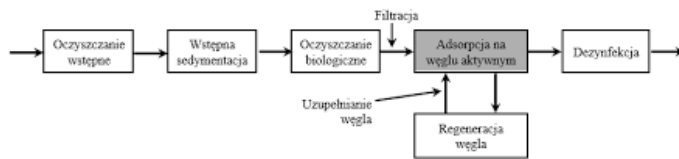
[Inżynieria Ekologiczna / Ecological Engineering Vol. 18 (4), 2017]

Tego typu układy znajdują się na końcu cyklu oczyszczania czy uzdatniania (RYS.4.) wody a adsorbenty stosowane w kolumnach poddaje się procesom regeneracji. Parametrami które charakteryzują pracę złoża są :

- ✓ Czas przebicia złoża,



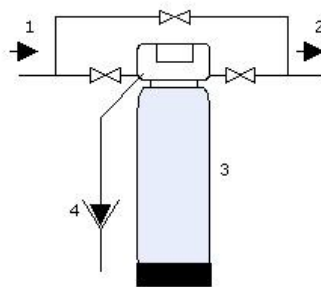
- ✓ Czas wysycenia złoża,
- ✓ Kształt krzywej przebiecia.



Rys.4. Zastosowanie węgla aktywnych w adsorpcji na kolumnach.

Nadmierne zwiększenie strumienia objętości roztworu przepływającego przez kolumnę adsorpcyjną zmniejsza skuteczność usuwania związków wynika to ze zbyt krótkiego czasu kontaktu roztworu z adsorbentem. Natomiast zwiększenie wysokości złoża generalnie zwiększa sprawność adsorpcji. W przypadku adsorbentów o małej powierzchni właściwej zwiększanie wysokości złoża może nie spowodować poprawy wydajności pracy kolumny.

Na Rys.5. przedstawiono kolumnę węglową stosowaną w procesach uzdatniania wody.



Rys. 5. kolumna z wypełnieniem węglowym rzeczywiste, schemat OKTAGON AQUA Sp. z o.o.

Do opisu adsorpcji dynamicznej na porowatych materiałach węglowych można zastosować modele Thomasa:

$$C_t/C_o=1/(1+\exp((k_{Th}q_o m/v)-k_{Th}C_o t))$$

czy Yoona-Nelsona :

$$C_t/C_o=\exp(k_{YN}t - \theta k_{YN})/(1+\exp(k_{YN}t - \theta k_{YN}))$$

gdzie:

C_t – stężenie barwnika w fi tracie po czasie t , mg/cm^3

C_o – początkowe stężenie roztworu barwnika, mg/cm^3

k_{Th} – stała równania Thomasa, $cm^3/(min \cdot mg)$

q_o – adsorpcja dynamiczna, mg/g

m – masa węgla w kolumnie, g

v – strumień objętości roztworu, cm^3/min



k_{YN} – stała równania Yoona-Nelsona, 1/min

θ – czas, po którym wysycenie złoża węglą barwnikiem osiągnęło 50%, min

III. WYKONANIE ĆWICZENIA

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest poznanie mechanizmów kinetyki adsorpcji w warunkach statycznych i dynamicznych.

Sprzęt:

Spektrofotometr na obszar UV-Vis z wyposażeniem. Wstrząsarka mechaniczna na 20 stanowisk. pH metr z elektrodą szklaną do pomiaru pH roztworów wodnych. Waga analityczna z dokładnością 0,0001g. Szkło laboratoryjne miarowe, kolby Erlenmayera 100 cm³ z doszlifowanym korkiem. Kolumny adsorpcyjne do adsorpcji dynamicznej.

Adsorpcja

Statyczna:

Do kolb Erlenmayera zawierających 0,3g naważki adsorbentu wlewamy po 0,10 dm³ roztworu wyjściowego roztworu. Umieszczamy również dodatkową kolbę z roztworem bez adsorbentu (ślepa próba). Wartość stężenia wyjściowego roztworu i jego skład podaje prowadzący. Kolby opatrzone korkiem wytrząsamy na wytrząsarce mechanicznej. W podanych przez prowadzącego odstępach czasu mierzy się stężenie r-ru w kolbach. Stężenie oznaczamy spektrofotometrycznie przy użyciu spektrofotometru UV-VIS przy wyznaczonej długości fali nm. Stosujemy szklane kuwety o grubości 1 cm. Jako odnośnik stosujemy wodę destylowaną.

Na podstawie różnicy stężeń roztworu adsorbentu przed i po adsorpcji określono ilość zaadsorbowanego fenolu według wzoru

$$q = \frac{(c_o - c_r) \times V}{m}$$

gdzie, symbolami c_o i c_r – oznaczono odpowiednio stężenie początkowe roztworu i stężenie roztworu po adsorpcji [mg·dm⁻³], V- to objętość stosowanego roztworu [dm³], m – masa zastosowanego adsorbentu [g] oraz q - ilość zaadsorbowanego adsorbentu [mg·g⁻¹].

Dynamiczna:

W kolumnie adsorpcyjnej umieszcza się odpowiednią zadaną przez prowadzącego ilość adsorbentu. Mierzy się wysokość otrzymanego złoża. Następnie złoże zwilża się wodą destylowaną. Po tym przez warstwę adsorbentu przepuszcza się analizowany roztwór o



stężeniu takim samy jak w adsorpcji statycznej. Szybkość przepuszczania roztworu podaje prowadzący. Roztwór podawany jest od góry. Od dołu odbiera się filtrat w stałej ilości i po stałym czasie (podane przez prowadzącego) a jego stężenie określa się spektrofotometrycznie.

Krzywa kalibracji:

Po nastawieniu prób na określenie pojemności sorpcyjnej należy przystąpić do sporządzenia krzywej wzorcową przedstawiającą zależność **adsorbancji** od stężenia fenolu. Do serii kolb miarowych o pojemności 50 cm³ odmierzamy pipetą kolejno 1, 5, 7, 10, 20, 30, 40 cm³ roztworu wyjściowego. Kolby dopełniamy wodą do kreski, mieszamy a następnie mierzymy absorbancję otrzymanych roztworów przy długości fali $\lambda = 190-900$ nm. Na podstawie wyznaczonego widma wyznaczamy długość fali do odczytu stężeń.

IV. SPRAWOZDANIE

W sprawozdaniu należy umieścić otrzymaną krzywą kalibracji, nazwę stosowanych węgla, wyjściowe stężenie adsorbentu, naważki adsorbentu, czas wytrząsania oraz wyznaczoną zależność $q_t=f(c_t)$, krzywą przebiccia i czas przebiccia.

Otrzymane wyniki opatrzyć odpowiednim komentarzem.

V. LITERATURA

- [1] Jankowska H., Świątkowski A.I, Choma J., Węgiel Aktywny, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
- [2] Ościk J., Adsorpcja, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983.
- [3] Kowalski J. Inżynieria materiałów porowatych, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004.