

KRZYSZTOF KUPIEC*, ANDREAS GEORGIU**, PAUL CHRISTODOULIDES***,
AGNIESZKA KUBALA***ADSORPCJA NIEIZOTERMICZNA
W ZIARNIE KULISTYM****Oznaczenia**

Bi	– masowa liczba Biota	
c_g	– ciepło właściwe gazu	[J/(kg·K)]
c_p	– ciepło właściwe ziarna	[J/(kg·K)]
C_b	– stężenie składnika w rdzeniu fazy gazowej	[kg/m ³]
D_p	– efektywny współczynnik dyfuzji w porach	[m ² /s]
ΔH	– ciepło adsorpcji	[J/kg]
k_g	– współczynnik wnikania masy	[m/s]
q_m	– zawartość składnika adsorpcyjnie czynnego w ziarnie	[kg/kg]
q_{mb}	– zawartość składnika w ziarnie równowagowa do C_b	[kg/kg]
R_p	– promień ziarna	[m]
t	– czas	[s]
T	– temperatura ziarna	[K]
T_0	– początkowa temperatura ziarna	[K]
ρ_g	– gęstość gazu	[kg/m ³]
ρ_p	– gęstość ziarna	[kg/m ³]
ν	– wykładnik w równaniu Freundlicha	
θ	– bezwymiarowa temperatura	
τ	– bezwymiarowy czas	

1. Wstęp

Gdy efekty termiczne adsorpcji nie mogą być pominięte, modelowanie procesu adsorpcji znacznie się komplikuje. Istotną więc staje się ocena, kiedy można przyjąć, że adsorpcja jest izotermiczna.

* Dr hab. inż. Krzysztof Kupiec, prof. PK, mgr inż. Agnieszka Kubala, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

** Dr inż. Andreas Georgiou, Frederick Institute of Technology, Limassol, Cypr.

*** Dr Paul Christodoulides, Higher Technical Institute, General Studies Department, Nicosia, Cypr.

Podczas adsorpcji składnika w ziarnie wydziela się ciepło. Część tego ciepła jest odbierana przez strumień gazu, zaś reszta akumuluje się w ziarnie, powodując początkowo wzrost jego temperatury. Aby wyznaczyć krzywe temperaturowe adsorpcji w ziarnie niezbędne jest stosowanie metod obliczeniowych opartych na modelach teoretycznych procesu. Modele te wymagają przyjęcia pewnych założeń upraszczających. W literaturze można spotkać wiele rozmaitych kombinacji takich założeń. Powszechnie zakładana jest liniowość izotermy adsorpcyjnej [1, 2] oraz brak oporu cieplnego w ziarnie adsorbentu. Z innych założeń należy wymienić brak wpływu temperatury na stałą równowagi adsorpcyjnej. Ponadto przy modelowaniu adsorpcji nieizotermicznej w ziarnie zakładano brak zewnętrznego oporu dyfuzyjnego oraz niezależność współczynników dyfuzji w ziarnie od temperatury i stężenia.

Odrębnym problemem, nie analizowanym dotąd, jest uwzględnienie w modelu matematycznym faktu, że ciepło adsorpcji zmienia się wraz z zawartością składnika w ziarnie. Model adsorpcji nieizotermicznej dla stałego ciepła adsorpcji przedstawiono w pracy [3]. We wspomnianej pracy dokonano też analizy maksymalnej temperatury osiągananej przez ziarno oraz porównano wyniki otrzymane z rozwiązania równania modelu z wynikami eksperymentalnymi.

W niniejszym artykule przedstawiono nowy model matematyczny procesu adsorpcji nieizotermicznej w ziarnie kulistym. Rozpatrzono układ z nieliniową równowagą adsorpcyjną, przy czym uwzględniono zewnętrzny opór przenoszenia masy. Przyjęto, że ciepło adsorpcji zmienia się liniowo wraz z zawartością składnika w ziarnie. Równanie modelu rozwiązano analitycznie. Na podstawie rozwiązania zbadano jak wpływają na krzywe temperaturowe:

- nieliniowość izotermy adsorpcyjnej,
- wielkość oporu przenoszenia masy w płynie,
- zmienność ciepła adsorpcji w zależności od zawartości składnika w ziarnie.

Założono brak wpływu temperatury na równowagę adsorpcyjną. Jest to założenie kontrowersyjne, chociaż często stosowane. Dla układów adsorpcyjnych o silnie nieliniowej równowadze (które rozważa się w tej pracy) wpływ temperatury na równowagę jest mniejszy niż dla układów liniowych. Dla izotermy prostokątnej wpływ ten w ogóle zanika. Ponadto, jak wykazano w pracy [2], dla umiarkowanych efektów termicznych (różnica temperatur do 10 K) założenie to nie prowadzi do istotnych błędów.

2. Równanie kinetyczne dla układów z izotermą Freundlicha

W modelu adsorpcji nieizotermicznej, rozpatrywanym w tym artykule, należało dobrać odpowiednie równanie kinetyki adsorpcji. Równanie, które zastosowano spełnia następujące warunki:

- dotyczy nieliniowej równowagi adsorpcyjnej,
- uwzględnia opory przenoszenia masy zarówno w ziarnie, jak i w otaczającym płynie,
- ma postać odpowiadającą uproszczonym równaniom kinetycznym, tzn. nie zawiera zmiennej czasowej jako argumentu funkcji określającej szybkość procesu.

Równanie to, przedstawione w pracach [4, 5], dotyczy układów adsorpcyjnych z równowagą Freundlicha; w formie bezwymiarowej ma ono postać

$$\frac{d\bar{Y}}{d\tau} = \frac{3}{\beta\bar{Y} + \frac{\gamma}{\text{Bi}}} \quad (1)$$

przy czym \bar{Y} jest bezwymiarowym średnim stężeniem w ziarnie

$$\bar{Y} = \frac{\bar{q}_m}{q_{mb}} \quad (2)$$

Bezwymiarowy czas jest zdefiniowany następująco

$$\tau = \frac{D_p t}{\lambda R_p^2} \quad (3)$$

zaś masową liczbę Biota określa zależność

$$\text{Bi} = \frac{k_s R_p}{D_p} \quad (4)$$

Parametr równowagi adsorpcyjnej λ wynosi

$$\lambda = \frac{q_{mb} \rho_p}{C_b} \quad (5)$$

Równanie (1) jest słuszne tylko dla krótkich czasów nasycania ziaren. Ograniczeniem jego stosowalności jest $\bar{Y} < 0,5$. Wielkości β i γ są następującymi liniowymi funkcjami wykładnika w równaniu Freundlicha

$$\beta = \frac{1}{3} + 0,351 v \quad (6)$$

$$\gamma = 1 + 0,143 v \quad (7)$$

Ograniczenie dotyczące krótkich czasów adsorpcji nie powoduje komplikacji, ponieważ przeprowadzona dalej analiza efektów termicznych w ziarnie dotyczy początkowego okresu nasycania ziarna. Wtedy bowiem efekty termiczne adsorpcji są najbardziej istotne. W wyniku scałkowania równania (1) z warunkiem $\tau = 0$, $\bar{Y} = 0$ otrzymuje się

$$\tau = \frac{1}{6} \left(\beta \bar{Y}^2 + \frac{2\gamma \bar{Y}}{\text{Bi}} \right) \quad (8)$$

skąd wynika, że (dla $\bar{Y} > 0$)

$$\bar{Y} = \frac{\gamma}{\beta \text{Bi}} \left(\sqrt{1 + \delta \tau} - 1 \right) \quad (9)$$

70

gdzie

$$\delta = \frac{6\beta \text{Bi}^2}{\gamma^2} \quad (10)$$

Powyższe wzory są ważne dla $\tau < \tau_{\max}$, przy czym

$$\tau_{\max} = \frac{1}{6} \left(\frac{\beta}{4} + \frac{\gamma}{\text{Bi}} \right) \quad (11)$$

co wynika z podstawienia $\bar{Y} = 0,5$ do wzoru (8).

Równanie (1), podobnie jak równanie w postaci scałkowanej (9), jest w przybliżeniu słuszne w całym zakresie wartości wykładnika w równaniu Freundlicha ($0 < \nu < 1$) oraz w całym zakresie masowych liczb Biota ($0 < \text{Bi} < \infty$).

3. Model adsorpcji nieizotermicznej

Przedstawiony model adsorpcji nieizotermicznej w ziarnie kulistym opiera się na następujących założeniach:

- opór przenoszenia ciepła w ziarnie adsorbentu jest zanedbywalnie mały,
- zmiany temperatury ziarna mają znikomy wpływ na równowagę adsorpcyjną opisaną równaniem Freundlicha,
- ciepło adsorpcji zmienia się liniowo wraz z zawartością składnika w ziarnie,
- wewnętrzny transport masy odbywa się przez dyfuzję w porach, a szybkość tego transportu opisuje równanie (1),
- współczynnik dyfuzji nie zmienia się wraz z temperaturą i stężeniem,
- zachodzi analogia wnikania ciepła i masy Chiltona-Colburna.

Część ciepła wydzielonego przy adsorpcji jest przez ziarno tracona (wnikanie ciepła od powierzchni ziarna do płynu), zaś reszta jest akumulowana w ziarnie. Bilans cieplny ma postać

$$\frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_p \Delta H \frac{d\bar{q}_m}{dt} = 4\pi R_p^2 h (T - T_b) + \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_p c_p \frac{dT}{dt} \quad (12)$$

Zgodnie z analogią Chiltona-Colburna zachodzi równość czynników wnikania ciepła i wnikania masy: $j_H = j_D$. Po uwzględnieniu definicji czynników j_H i j_D otrzymuje się

$$\frac{h}{u \rho_g c_g} \text{Pr}^{2/3} = \frac{k_g}{u} \text{Sc}^{2/3} \quad (13)$$

skąd wynika, że

$$\frac{h}{k_g} = \rho_g c_g \Psi \quad (14)$$

gdzie

$$\psi = \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \quad (15)$$

W niniejszym opracowaniu rozważono przypadek, gdy ciepło adsorpcji zmienia się liniowo wraz z zawartością składnika w ziarnie q_m [6]

$$\Delta H = \Delta H_0 (1 - r_q q_m) \quad (16)$$

gdzie $\Delta H_0, r_q$ – stałe.

Równanie bilansu cieplnego można teraz przedstawić w następującej, bezwymiarowej postaci

$$\zeta_0 (1 - \kappa \bar{Y}) \frac{d\bar{Y}}{d\tau} = 3Bi \psi (\theta - \theta_b) + \frac{1}{\sigma} \frac{d\theta}{d\tau} \quad (17)$$

przy czym wprowadzono bezwymiarową temperaturę ziarna

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_0} \quad (18)$$

oraz bezwymiarowe stałe

$$\zeta_0 = \frac{\Delta H_0 \cdot C_b}{\rho_g c_g T_0} \quad (19)$$

$$\sigma = \frac{\rho_g c_g \lambda}{\rho_p c_p} \quad (20)$$

$$\theta_b = \frac{T_b - T_0}{T_0} \quad (21)$$

$$\kappa = q_{mb} r_q \quad (22)$$

Do równania bilansu cieplnego (17) podstawiono zależności (1) i (9) dotyczące kinetyki adsorpcji. Otrzymano

$$\zeta_0 \left[1 - \frac{\kappa \gamma}{Bi \beta} (\sqrt{1 + \delta \tau} - 1) \right] \frac{3Bi}{\gamma \sqrt{1 + \delta \tau}} = 3Bi \psi (\theta - \theta_b) + \frac{1}{\sigma} \frac{d\theta}{d\tau} \quad (23)$$

Warunek początkowy jest następujący

$$\tau = 0, \quad \theta = 0 \quad (24)$$

W celu otrzymania analitycznego rozwiązania zagadnienia równanie (23) obustronnie pomnożono przez $\sigma \cdot \exp(\text{Bi} \cdot \sigma \psi \tau)$ i przekształcono do postaci

$$\frac{3\text{Bi}\sigma\zeta_0 \exp(3\text{Bi}\sigma\psi\tau)}{\gamma\sqrt{1+\delta\tau}} \left[1 - \frac{\kappa\gamma}{\text{Bi}\beta} (\sqrt{1+\delta\tau}-1) \right] = \frac{d}{d\tau} [(\theta - \theta_b) \exp(3\text{Bi}\sigma\psi\tau)] \quad (25)$$

Obydwie strony równania (25) scałkowano względem czasu z uwzględnieniem warunku początkowego (24). Otrzymano

$$-\frac{3\sigma\zeta_0\kappa}{\beta} I_1 + 3\sigma\zeta_0 \left(\frac{\text{Bi}}{\gamma} + \frac{\kappa}{\beta} \right) I_2 = (\theta - \theta_b) \exp(3\text{Bi}\sigma\psi\tau) + \theta_b \quad (26)$$

Po rozwiązaniu całek otrzymano

$$I_1 = \int_0^\tau \exp(3\text{Bi}\sigma\psi\tau) d\tau = \frac{1}{3\text{Bi}\sigma\psi} [\exp(3\text{Bi}\sigma\psi\tau) - 1] \quad (27)$$

$$I_2 = \int_0^\tau \frac{\exp(3\text{Bi}\sigma\psi\tau)}{\sqrt{1+\delta\tau}} d\tau = \frac{2\sqrt{\eta}}{\delta\eta \exp(\eta)} \int_{\sqrt{\eta}}^{\sqrt{z}} \exp(z^2) dz \quad (28)$$

przy czym

$$\eta = \frac{3\text{Bi}\sigma\psi}{\delta} \quad (29)$$

Do rozwiązania całki I_2 zastosowano podstawienie

$$Z = \sqrt{\eta(1+\delta\tau)} \quad (30)$$

Uwzględniając rozwiązania całek (27) i (28) w zależności (26), otrzymuje się

$$\theta = \theta_b + \frac{\frac{2\zeta_0\sqrt{\eta}}{\gamma\psi \exp(\eta)} (1+P) \int_{\sqrt{\eta}}^{\sqrt{z}} \exp(z^2) dz - \frac{\zeta_0}{\gamma\psi} P [\exp(\eta\delta\psi\tau) - 1] - \theta_b}{\exp(\eta\delta\psi\tau)} \quad (31)$$

gdzie podstawiono

$$P = \frac{\kappa\gamma}{\text{Bi}\beta} \quad (32)$$

Zależność (31) w szczególnych przypadkach może zostać uproszczona:

- Gdy ciepło adsorpcji jest stałe, wtedy $\Delta H_0 = \Delta H$ oraz $r_g = 0$. Stąd wynika, że $\zeta_0 = \zeta = \Delta H \cdot C_b / (\rho_g c_g T_0)$ oraz $\kappa = 0$, a zatem $P = 0$. Zamiast rozwiązania (31) obowiązuje wtedy

$$\theta = \theta_b + \frac{2\zeta\sqrt{\eta}}{\gamma\psi\exp(\eta)} \frac{\int_{\sqrt{\eta}}^{\sqrt{z}} \exp(z^2) dz - \theta_b}{\exp(\eta\delta\psi\tau)} \quad (33)$$

Tę postać rozwiązania wyprowadzono w pracy [3].

- Gdy temperatura początkowa ziarna T_0 jest równa temperaturze otoczenia T_b , wtedy $\theta_b = 0$. Przyjmując dodatkowo, że wartości liczb Prandtla i Schmidta są sobie równe ($Pr = Sc$), co jest słuszne dla układu powietrze–para wodna, rozwiązanie ma postać

$$\theta = \frac{\zeta_0}{\gamma\exp(Z)} \left\{ 2\sqrt{\eta}(1+P) \int_{\sqrt{\eta}}^{\sqrt{z}} \exp(z^2) dz - P[\exp(Z) - \exp(\eta)] \right\} \quad (34)$$

Tę postać rozwiązania przedstawiono w pracy [7].

Całka w równaniach (31), (33) i (34) jest nieelementarna. Można ją obliczyć przez rozwinięcie funkcji podcałkowej w szereg i scałkowanie „wyraz po wyrazie”

$$\int \exp(x^2) dx = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2k+1}}{(2k+1)k!} \quad (35)$$

4. Analiza wyników obliczeń

Równanie (31) określa krzywe temperaturowe adsorpcji, tj. zależności temperatury ziarna od czasu. Jak wynika z rozwiązania modelu matematycznego procesu, krzywe temperaturowe można wyznaczyć, gdy znane są wartości następujących parametrów procesu: wykładnik w równaniu Freundlicha – ν , liczba Biota – Bi oraz parametry σ , κ , ψ , ζ_0 i θ_b .

Wykładnik w równaniu Freundlicha cechuje nieliniowość równowagi adsorpcyjnej. W formie bezwymiarowej równanie ma postać

$$Y = X^\nu \quad (36)$$

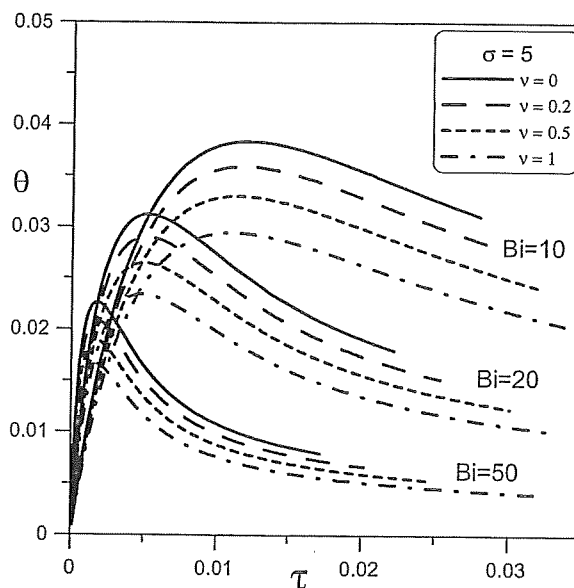
Dla adsorbentów mających największe praktyczne znaczenie izoterma adsorpcji ma kształt wypukły ($0 < \nu < 1$) i w skrajnych przypadkach staje się izotermą prostokątną lub liniową.

Masowa liczba Biota charakteryzuje relację pomiędzy wewnętrznym i zewnętrznym oporem przenoszenia masy. Dla określonego układu adsorpcyjnego oraz rozmiaru ziarna liczba Biota rośnie wraz ze wzrostem współczynnika zewnętrznego wnikania masy, który zależy od prędkości przepływu gazu.

Należy zaznaczyć, że zgodnie z założeniem o braku oporu cieplnego w ziarnie, cieplna liczba Biota jest równa zero i nie występuje w modelu. Niezerowa wartość masowej liczby Biota i zerowa wartość cieplnej liczby Biota są często występującym przypadkiem w procesach jednoczesnego ruchu ciepła i masy w porowatym ziarnie, bowiem masowa liczba Biota jest z reguły o kilka rzędów wielkości większa od liczby cieplnej.

Parametr σ charakteryzuje relację pomiędzy pojemnościami cieplnymi i masowymi obydwu faz układu. Stosunek pojemności masowych ziarna i fazy gazowej wynosi λ , zaś stosunek pojemności cieplnych $c_p \rho_p / (c_g \rho_g)$. Wielkość σ jest ilorazem tych wyrażen. Na ogół $\sigma \gg 1$. Dla układów z izotermą liniową parametr σ ma wartość stałą, zaś dla układów z izotermą prostokątną parametr σ jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia składnika w fazie gazowej.

Parametr ζ jest wprost proporcjonalny do ciepła adsorpcji. Na rycinach 1 i 2 przedstawiono wygenerowane numerycznie krzywe temperaturowe w postaci zależności bezwymiarowej temperatury θ od bezwymiarowego czasu adsorpcji τ dla różnych wartości ν i Bi. W obliczeniach przyjęto $\kappa = 0$, $\psi = 1$, $\zeta = 0,071$ oraz $\theta_b = 0$.



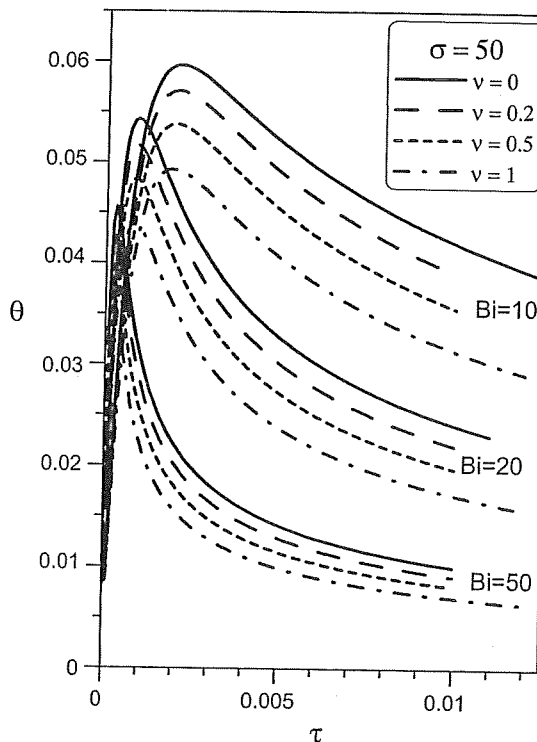
Ryc. 1. Krzywe temperaturowe dla $\sigma = 5$ i różnych wartości ν i Bi

Fig. 1. Temperature uptake curves for $\sigma = 5$ and different values of ν and Bi

Im większa nieliniowość izotermy (tj. im mniejsze ν), tym większe są efekty termiczne adsorpcji. Można to uzasadnić tym, że wraz z nieliniowością izotermy rośnie szybkość adsorpcji, czyli również szybkość generacji ciepła w układzie.

Silny wpływ na przebieg krzywych temperaturowych ma liczba Biota. Im większa jest wartość liczby Biota, tym efekty termiczne są mniejsze. Wy tłumaczenie tej prawidłowości jest następujące. Jak wspomniano wyżej, wzrost liczby Biota należy utożsamiać ze wzrostem współczynnika wnikania masy. Zmniejszenie sumarycznego oporu dyfuzyjnego nie powoduje jednak zwiększonych efektów termicznych; jednocześnie bowiem zwiększa się szybkość ruchu ciepła, zgodnie z analogią wnikania ciepła i masy. Wzrost intensywności ruchu ciepła jest przy tym większy niż ruchu masy, ponieważ przy przenoszeniu ciepła nie występują opory w ziarnie. Duża intensywność ruchu ciepła, występująca dla dużych war-

tości masowych liczb Biota, powoduje, że wraz ze wzrostem Bi zmniejsza się czas, po którym ziarno osiąga maksimum temperatury. Jest to wyraźnie widoczne na ryc. 1 i 2.



Ryc. 2. Krzywe temperaturowe dla $\sigma = 50$ i różnych wartości ν i Bi

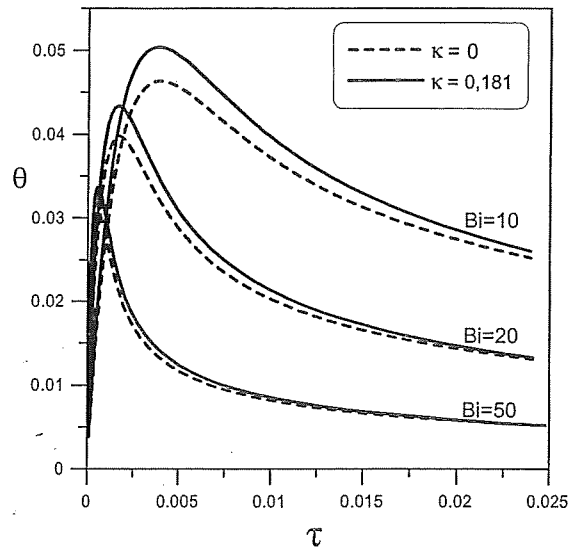
Fig. 2. Temperature uptake curves for $\sigma = 50$ and different values of ν and Bi

Wraz ze zwiększaniem liczby Biota wpływ nieliniowości izotermy adsorpcyjnej na przebieg krzywych temperaturowych jest coraz mniejszy. Wynika to stąd, że dla dużych liczb Biota opór dyfuzyjny jest skoncentrowany w ziarnie, co z kolei powoduje, że równowaga adsorpcyjna przestaje mieć wpływ na szybkość przenoszenia masy.

Z porównania ryc. 1 i 2 wynika, że efekty termiczne są tym większe, im jest większy parametr σ .

Na rycinie 3 przedstawiono wpływ zmienności ciepła adsorpcji wraz z zawartością składnika w ziarnie na krzywe temperaturowe. Obliczenia przeprowadzono dla $\nu = 0,5$, $\sigma = 20$, $\psi = 1$ oraz $\theta_b = 0$. Linie przerywane dotyczą stałego ciepła adsorpcji, czyli $\kappa = 0$. Przyjęto $\zeta = 0,071$. Linie ciągłe dotyczą ciepła adsorpcji zmniejszającego się liniowo wraz z zawartością składnika w ziarnie. Dla tego przypadku przyjęto $\kappa = 0,181$, a wartość ζ_0 obliczono według wzoru (podstawiając $\bar{Y} = 0,5$)

$$\zeta_0 = \frac{\zeta}{1 - \kappa \bar{Y}} \quad (37)$$

Ryc. 3. Krzywe temperaturowe dla różnych wartości κ i BiFig. 3. Temperature uptake curves for different values of κ and Bi

będącego bezwymiarową formą zależności (16). Jak widać na ryc. 3, nieuwzględnienie zmienności ciepła adsorpcji prowadzi do wyznaczenia zaniżonych wartości temperatur ziarna w początkowym okresie. Wynika to stąd, że ciepło adsorpcji maleje wraz ze wzrostem zawartości składnika w ziarnie. A więc w początkowym okresie (w którym temperatura ziarna osiąga maksimum) ciepło adsorpcji jest w rzeczywistości większe od wartości średniej, a zatem daje większe efekty termiczne.

5. Ciepło adsorpcji

W niniejszym opracowaniu rozważane są układy adsorpcyjne, których równowagę można opisać równaniem Freundlicha. W postaci wymiarowej równanie ma postać

$$q_m = K_F p^v \quad (38)$$

Według D.D. Do [8] wielkości K_F i v są funkcjami temperatury zgodnie z następującymi zależnościami

$$K_F = K_0 \exp\left(-\frac{ART}{E_0}\right) \quad (39)$$

$$v = \frac{RT}{E_0} \quad (40)$$

przy czym A jest stałą w równaniu określającym zależność ciśnienia pary nasyconej składnika od temperatury $\ln p_s = A - B/T$. Z powyższych wzorów wynika, że

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = -\frac{E_0}{RT^2} \cdot \ln \frac{q_m}{K_0} \quad (41)$$

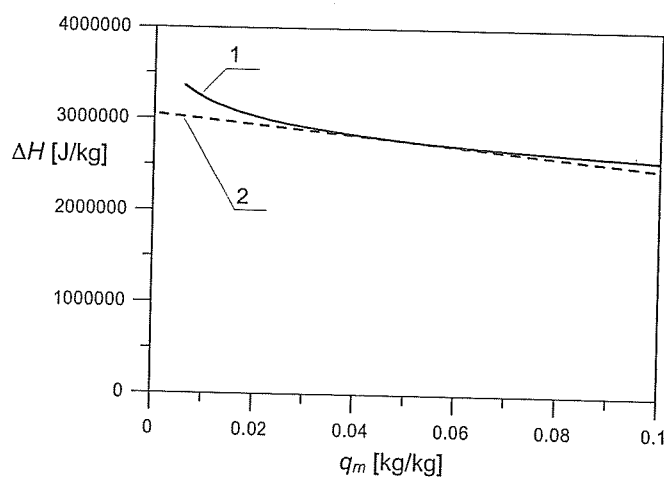
Uwzględniając równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta H \cdot M}{RT^2} \quad (42)$$

otrzymano zależność pomiędzy ciepłem adsorpcji a zawartością składnika w ziarnie w postaci

$$\Delta H = -\frac{E_0}{M} \cdot \ln \frac{q_m}{K_0} \quad (43)$$

Jak łatwo zauważyć, ciepło adsorpcji maleje wraz ze wzrostem zawartości składnika w ziarnie.



Ryc. 4. Zależność ciepła adsorpcji od zawartości składnika w ziarnie

Fig. 4. Dependence between heat of adsorption and component concentration in the pellet

W celu znalezienia realnej wartości parametru κ , charakteryzującego zmienność ciepła adsorpcji wraz z zawartością składnika w ziarnie, rozważono konkretny układ adsorpcyjny opisany w literaturze. W pracy [3] podano wartości stałych w równaniu Freundlicha dotyczące adsorpcji pary wodnej na aktywnym tlenku glinu dla temp. 30°C i wilgotności względnej powietrza mniejszej od 50%: $K_F = 0,002636$, $\nu = 0,5064$. Na podstawie tych danych wyznaczono wartości stałych: $K_0 = 1152$ oraz $E_0 = 4975$ J/mol. Graficzne odwzwiedlenie zależności (43) dla rozważanego układu przedstawiono na ryc. 4 jako linia 1. Tę

linię aproksymowano prostą (linia 2) odpowiadającą równaniu (16). Parametry prostej wyznaczono tak, aby zależności aproksymująca i aproksymowana dawały tę samą wartość funkcji oraz wartość pochodnej dla $\bar{Y} = 0,5$. Wyznaczone numerycznie wartości stałych w równaniu (16) wynoszą: $r_q = 1,84$ i $\Delta H_0 = 3\ 057\ 000$ J/kg.

Dla temperatury 30°C prężność nasyconej pary wodnej wynosi 4241 Pa, a ciepło kondensacji – 2 430 000 J/kg. Dla równowagowej zawartości adsorbowanego składnika, ciepło adsorpcji winno osiągać wartość ciepła kondensacji. Równowagowa zawartość wody w ziarnie obliczona według zależności (38) dla wilgotności względnej powietrza 29,9% wynosi:

$$q_{ms} = 0,002636 \cdot (4241 \cdot 0,299)^{0,5064} = 0,0982 \text{ kg/kg}$$

Jest to zgodne z wartościami przedstawionymi na ryc. 4, bowiem dla wartości $q_m = 0,0982$ kg/kg ciepło adsorpcji jest zbliżone do przytoczonego wyżej ciepła kondensacji pary wodnej.

Ostatecznie wyznaczono wartość parametru $\kappa = 0,0982 \cdot 1,84 = 0,181$.

6. Wnioski

1. Zastosowanie równania kinetycznego (1), dotyczącego równowagi adsorpcyjnej Freundlicha i istnienia oporów ruchu masy w obydwu fazach układu, w modelu adsorpcji nieizotermicznej prowadzi do równania różniczkowego dającego się rozwiązać analitycznie.
2. Do wyznaczenia krzywej temperaturowej, a zatem do oceny efektów termicznych w ziarnie adsorbentu, można stosować równanie (31), dotyczące początkowego okresu adsorpcji.
3. Dla wypukłych izoterm adsorpcyjnych ($\nu < 1$) efekty termiczne są większe niż dla izoterm liniowych ($\nu = 1$). Dlatego też przy analizie efektów termicznych w ziarnie adsorbentu należy uwzględniać wpływ nieliniowości równowagi adsorpcyjnej.
4. Znaczny wpływ na przebieg krzywych temperaturowych ma liczba Biota. Im większa jest wartość liczby Biota, tym efekty termiczne są mniejsze.
5. Nieuwzględnienie zmienności ciepła adsorpcji powoduje, że przebiegi temperaturowe w okresie, w którym występuje maksimum temperatury, są zaniżone.

Literatura

- [1] Ruthven D.M., Lee L.-K., Yucel H., *Kinetics of Non-isothermal Sorption in Molecular Sieve Crystals*, AIChE Journal, Vol. 26, 1980, 16-23.
- [2] Hills J.H., *Non-isothermal Adsorption in a Pellet*, Chemical Engineering Science, Vol. 46, 1991, 69-74.
- [3] Kupiec K., Georgiou A., *Analysis of thermal effects in a spherical adsorbent pellet*, Int. Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 48, 2005, 5047-5057.

- [4] Kupiec K., *Szybkość ruchu masy przy adsorpcji z uwzględnieniem oporów zewnętrznego wnikania. Nieliniowe układy adsorpcyjne*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, Vol. 18, 1997, 289-307.
- [5] Kupiec K., *Problemy kinetyczne w modelowaniu adsorberów*, Monografia nr 228, Politechnika Krakowska, 1998.
- [6] Kupiec K., Georgiou A., *Efekty termiczne adsorpcji adiabatycznej w złożu stacjonarnym*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, Vol. 15, 1994, 437-457.
- [7] Kupiec K., Georgiou A., Christodoulides P., Kubala A., *Efekty termiczne adsorpcji dla układów z nieliniową równowagą*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna (w druku).
- [8] Do D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, 1998.

Streszczenie

Opracowano model adsorpcji nieizotermicznej w kulistym ziarnie, który dotyczy nieliniowych układów adsorpcyjnych. Uwzględniono występowanie oporów ruchu masy w obydwu fazach układu, przy czym opory przenoszenia masy w ziarnie są kontrolowane przez dyfuzję w porach. Przyjęto, że ciepło adsorpcji zależy od zawartości składnika w ziarnie. Równanie modelu rozwiązano analitycznie. Przeanalizowano wpływ różnych parametrów na krzywe temperaturowe adsorpcji.

Słowa kluczowe: adsorpcja nieizotermiczna, efekty termiczne

Abstract

A new model of nonisothermal adsorption in a spherical pellet is presented. The model is applicable to systems with nonlinear adsorption isotherm. Both intraparticle and film mass transfer resistances are accounted in the model with the intraparticle mass-transfer rate being controlled by pore diffusion. The heat of adsorption is assumed coverage dependent. An analytical solution of the model equations has been developed. An analysis has shown the influence of various parameters on the temperature uptake curves.

Keywords: nonisothermal adsorption, thermal effects