

VPLYV VONKAJŠEJ A VNÚTORNEJ DIFÚZIE NA RÝCHLOSŤ ADSORPCIE NA AKTÍVOM UHLÍ

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sa odvodili kinetické rovnice adsorpcie pre oblasť platnosti Freundlichovej a Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy a prípad, keď vonkajšia difúzia určuje rýchlosť adsorpcie. Platnosť týchto rovníc budeme študovať na vlastnom experimentálnom materiáli, ktorý sa získal pri meraní kinetiky adsorpcie a adsorpčných rovnováh sírouhlika r a aktívnom uhlí Supersorbon [2—4].

Experimentálna časť

Pokusy sa vykonali s aktívnym uhlím Supersorbon hrušovskej výroby, ktorého fyzikálne vlastnosti sme už opisali [2]. Na tomto aktívnom uhlí sa pri 22 °C stanovila adsorpčná izoterma sírouhlika metódou, ktorá sa tak isto uvádza v citovanej práci. Rovnica adsorpčnej izotermy vyjadrená podľa Freundlicha je:

$$a = 81,4 C_0^{0,356} \quad C_0 < 58 \quad (1)$$

Rovnovážna hodnota a je vyjadrená v mg/g a koncentrácia sírouhlika vo vzduchu C_0 v g/m³. Pri rovnici sa uvádza hranica jej platnosti.

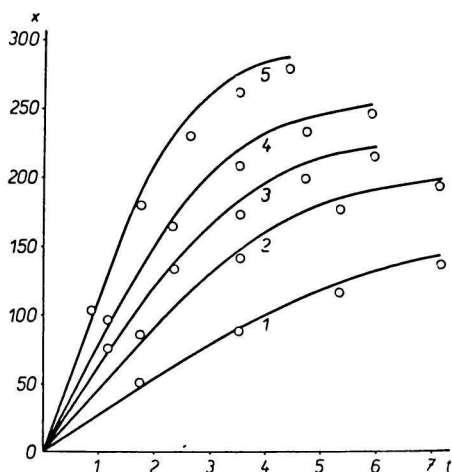
Kinetika adsorpcie sa merala dynamickou metódou [5, 6], ktorá je najbližšia prevádzkovým podmienkam. Použila sa aparátúra, na ktorej sa stanovili adsorpčné rovnováhy. Jej schéma, ako aj pracovný postup boli už uverejnené [2]. Nebudeme preto opisovať pracovný postup merania kinetiky adsorpcie, ale len uvedieme, v čom sa líšil od merania adsorpčných rovnováh. Zatiaľ čo pri meraní adsorpčných rovnováh sa zisťovala rovnovážna hodnota, pri meraní kinetiky adsorpcie sa pokus v pravidelných časových intervaloch prerušoval a vážkove sa zisťovalo množstvo x adsorbované v čase t až do dosiahnutia adsorpčnej rovnováhy. Pomocou takto zistenej rovnovážnej hodnoty a sa z rovnice (1) vypočítala koncentrácia C_0 . Pri kontrolných meraniach sa koncentrácia vypočítala i z celkove dodaného množstva sírouhlika [2]. Na meranie, ktoré sa robilo pri 22 °C, použila sa tenká vrstva aktívneho uhlia frakcie 3—4 mm, vysušeného do konštantnej váhy.

Pracovné podmienky pokusov sa volili tak, aby spadali do oblastí vhodnej pre priemyselné použitie. Pretože hranica výbušnosti zmesi pár sírouhlika so vzduchom je pri 30 g/m³ [7], menila sa koncentrácia sírouhlika vo vzduchu do tejto hodnoty. I keď odvodené kinetické rovnice [1] predpokladajú prvoradý vplyv vonkajšej difúzie na rýchlostný proces, nevolili sa malé lineárne rýchlosti plynnej zmesi, ktoré by zvýraznili tento vplyv. Pracovalo sa v oblasti vyšších lineárnych rýchlostí plynnej zmesi, ktoré umožňujú zintenzívnenie procesu. Táto voľba pracovných podmienok umožňuje vyhodnotiť vplyv vonkajšej difúzie v najdôležitejšej oblasti.

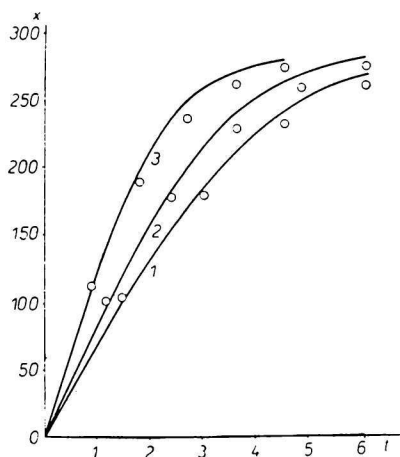
Výsledky a diskusia

Z väčšej série pokusov [3] uvedieme výsledky ôsmich meraní, ktoré sa volili tak, aby bolo možné vyhodnotiť vplyv koncentrácie a lineárnej rýchlosti

plynnej zmesi na rýchlosť adsorpcie. Na obr. 1 je bodmi vyznačené množstvo x adsorbované v čase t , stanovené experimentálne pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7 cm/s a pri koncentráciách v rozsahu 6,1—30,6 g/m³. Z údajov je zrejmé, že so vzrastaním koncentrácie sa rýchlosť adsorpcie zvyšuje. Je to spôsobené rastom koncentračného spádu, teda i hnacej sily procesu. Vplyv lineárnej rýchlosti plynnej zmesi na rýchlosť adsorpcie dokazuje obr. 2, na



Obr. 1.



Obr. 2.

Obr. 1. Kinetické krivky adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7 cm/s, vypočítané podľa rovnice (2). Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne.

1. $c = 6,1$; 2. $c = 11,6$; 3. $c = 15,6$; 4. $c = 20,7$; 5. $c = 30,6$.

x = adsorbované množstvo v mg/g; t = čas v s. 10^2 ; c = koncentrácia v g/m³.

Obr. 2. Kinetické krivky adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí pri rôznych lineárnych rýchlostiach plynnej zmesi, vypočítané podľa rovnice (2). Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne.

1. $v = 15,5$, $c = 28,9$; 2. $v = 26,4$, $c = 29,7$;
3. $v = 79,6$, $c = 28,1$.

x = adsorbované množstvo v mg/g; t = čas v s. 10^2 ;

v = lineárna rýchlosť plynnej zmesi v cm/s; c = koncentrácia v g/m³.

ktorom sú bodmi vyznačené hodnoty x stanovené experimentálne pri rôznych lineárnych rýchlostiach plynnej zmesi a navzájom blízkych koncentráciách. Rastom lineárnej rýchlosti plynnej zmesi sa adsorpčná rýchlosť podstatne zvyšuje, čo dokazuje vplyv vonkajšej difúzie na rýchlosť adsorpcie i v oblasti 15,5—79,6 cm/s. Ak by totiž len vnútorná difúzia určovala rýchlosť adsorpcie, čo sa často predpokladá [8, 9], neoplýval by charakter prúdenia medzi zrnami adsorbenta, teda i lineárna rýchlosť plynnej zmesi, na rýchlosť adsorpcie. Stúpaním lineárnej rýchlosti plynnej zmesi dochádza k intenzívnejšiemu pre-

miešavaní zmesi v priestore medzi zrnami, laminárna vrstva sa zužuje a uľahčuje sa transport adsorbáta k vonkajšiemu povrchu adsorbenta. Tým pokles koncentrácie na vonkajšom povrchu adsorbenta, ktorý je spôsobený vnútorňou difúziou, rýchlejšie sa vyrovnáva. Tento vplyv budeme podrobnejšie hodnotiť pomocou rovníc, ktoré sme odvodili v predchádzajúcej práci [1].

Pretože v študovanej oblasti koncentrácií adsorpčnej rovnováhy veľmi dobre vyjadruje Freundlichova rovnica adsorpčnej izotermy (1) a jej exponent je blízky hodnote 1/3, použijeme kinetickú rovnicu odvodenú pre túto hodnotu [1]:

$$\frac{1}{6} \ln \frac{q^2 + q + 1}{(q-1)^2} + \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\operatorname{arctg} \frac{2q+1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}}{3} \right) = \frac{\beta}{A} t \quad (2)$$

V tejto rovnici q je stupeň nasýtenia adsorbenta v čase $t \left(q = \frac{x}{a} \right)$; β je rýchlostná konštanta a A Henryho koeficient $\left(A = \frac{a}{C_0} \right)$.

Podľa rovnice (2) sa vyhodnotila rýchlosť adsorpcie pre jednotlivé merania. Rýchlostná konštanta β sa vypočítala z prvých dvoch hodnôt x každého pokusu. Vychádzalo sa z koncentrácie C_0 , pomocou ktorej sa z rovnice (1) vypočítala rovnovážna hodnota a . Pomocou hodnôt x , C_0 , a sa vypočítali veličiny q , A . Je potrebné poznamenať, že pri výpočte Henryho koeficienta A sa musí rovnovážna hodnota vzťahovať na objemovú jednotku adsorbenta v tom istom rozmere, ako je vyjadrená koncentrácia C_0 . Sypná váha použitého aktívneho uhlia, ktorej hodnota je potrebná na výpočet, je 0,42 g/cm³. Hodnoty koeficienta A sa pre jednotlivé merania uvádzajú v tab. 1. Po do-

Tabuľka 1

c	v	A	β_1	β_2	β_3	β_4	m	K	$\frac{\beta^2}{A^2 K}$
6,1	43,7	11220	18,0	20,0	20,5	15,4	0,524	$8,8 \cdot 10^{-7}$	3,61
11,6	43,7	7456	16,5	18,4	19,2	15,4	0,542	$1,77 \cdot 10^{-6}$	3,44
15,6	43,7	6191	16,3	18,1	18,3	15,4	0,530	$2,44 \cdot 10^{-6}$	3,50
20,7	43,7	5172	15,7	17,4	18,5	15,4	0,545	$2,99 \cdot 10^{-6}$	3,79
30,6	43,7	4035	15,3	17,2	17,5	15,4	0,512	$4,68 \cdot 10^{-6}$	3,89
28,9	15,5	4185	9,8	11,0	10,9	8,8	0,576	$2,38 \cdot 10^{-6}$	2,90
29,7	26,4	4115	11,6	13,1	12,8	11,7	0,540	$3,30 \cdot 10^{-6}$	3,07
28,1	79,6	4259	18,2	21,1	21,6	21,2	0,470	$5,58 \cdot 10^{-6}$	4,40

c = koncentrácia sírouhlika vo vzduchu v g/m³,

A = Henryho koeficient,

v = lineárna rýchlosť plynnej zmesi v cm/s,

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ = rýchlostné konštanty vypočítané podľa rovníc (2), (3), (4), (6) v s⁻¹,

m = konštanta z rovnice (3),

K = konštanta z rovnice (4) v s⁻².

sadení hodnôt q , A do rovnice (2) sa pre t prvých dvoch experimentálnych hodnôt vypočítala konštanta β . Aritmetický priemer takto stanovených rýchlostných konštánt sa použil na výpočet hodnôt t pre príslušné q , A ďalších experimentálnych bodov uvádzaných meraní.

Týmto spôsobom vypočítané kinetické krivky sú pre jednotlivé pokusy zakreslené na obr. 1 a 2. Z ich porovnania s experimentálnymi bodmi vyplýva, že skutočný priebeh rýchlosti adsorpcie je pomalší, než predpokladá rovnica (2). Pri pracovných podmienkach pokusov musí teda rýchlosť adsorpcie okrem vonkajšej difúzie ovplyvňovať ďalší faktor, ktorým je difúzia pár sírouhlika v póroch adsorbenta, teda vnútorná difúzia. Rastom koncentrácie pár sírouhlika vo vzduchu sa tieto rozdiely zväčšujú. Je to spôsobené tým, že čím väčšia je koncentrácia, tým ľahší je transport pár sírouhlika k vonkajšiemu povrchu adsorbenta a tým viac vystupuje do popredia vplyv vnútornej difúzie na rýchlostný proces. Názorne to dokazujú aj hodnoty kinetických konštánt vypočítané vyššie uvedeným spôsobom podľa rovnice (2), ktoré sa uvádzajú ako β_1 v tab. 1. Pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7 cm/s klesá ich hodnota pri koncentráciách 6,1—30,6 g/m³ od 18,0 do 15,3 s⁻¹.

Vplyv vnútornej difúzie na rýchlosť adsorpcie dokazujú i údaje v tab. 2, kde sa uvádzajú výsledky merania pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7

Tabuľka 2

q	t	t_1	t_2	t_3
0,297	180	187	181	172
0,534	360	349	361	357
0,709	540	492	538	537
0,830	720	636	717	719
0,907	900	792	901	905
0,950	1080	915	1080	1077
0,976	1260	1091	1284	1268

q = stupeň nasýtenia adsorbenta stanovený experimentálne v čase t (s),
 t_1, t_2, t_3 = čas (s), ktorý sa vypočítal podľa rovníc (2), (3), (4) pre príslušné hodnoty q .

cm/s a pri koncentrácii 6,1 g/m³. Hodnoty t , q sa stanovili experimentálne a hodnota t_1 sa vypočítala z rovnice (2). Ak by len vonkajšia difúzia určovala rýchlosť adsorpcie, malo by sa v tomto prípade dosiahnuť 95 % nasýtenie adsorbenta približne za 15 minút. V skutočnosti treba pre nasýtenie na túto hodnotu 18 minút.

Na obr. 2 sú zakreslené kinetické krivky pre vonkajšiu difúziu pri rôznych lineárnych rýchlostiach plynnej zmesi a navzájom blízkych koncentráciách. Čím vyššia je lineárna rýchlosť, tým viac sa odkláňajú od pokusne stanovené-

ho priebehu. Čím väčšia je teda lineárna rýchlosť, tým rýchlejšie prebieha vonkajšia difúzia a jej vplyv na rýchlostný proces sa znižuje. Skutočnosť, že aj v študovanej oblasti lineárnych rýchlostí plynnej zmesi vonkajšia difúzia vplýva na rýchlosť adsorpcie, dokazujú hodnoty β_1 uvedené v tab. 1. V oblasti lineárnych rýchlostí plynnej zmesi 15,5—79,6 cm/s stúpa hodnota rýchlostnej konštanty vypočítanej podľa rovnice (2) od 9,8 do 18,2 s⁻¹.

Ako sme už uviedli [4], adsorpčné rovnováhy sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon môžeme vyjadriť i Langmuirovou rovnicou adsorpčnej izotermy. Budeme preto študovať platnosť kinetickej rovnice, ktorú sme pre tento prípad odvodili v predchádzajúcej práci [1]:

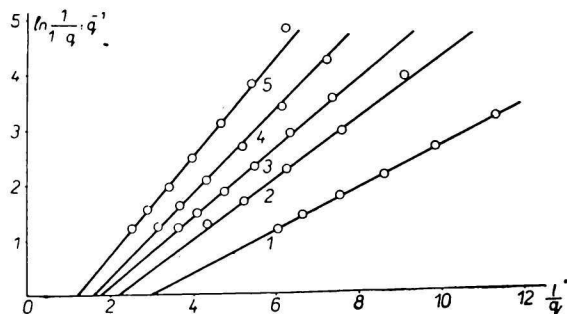
$$(1 - m) \ln \frac{1}{1 - q} + mq = \frac{\beta}{A} t \quad (3)$$

Okrem konštanty m všetky veličiny vystupujúce v tejto rovnici sme definovali pri rovnici (2).

Vhodnosť použitia uvedenej rovnice pri štúdiu vlastného experimentálneho materiálu zdôvodňuje popri jej jednoduchosťi aj to, že na rozdiel od kinetických rovníc pre Freundlichovu rovnicu adsorpčnej izotermy, ktoré platia len pre príslušné hodnoty konštanty n [1], táto rovnica má všeobecnú platnosť. Okrem toho pri podmienkach uvedených nižšie veľmi dobre vyjadruje rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon.

Na dôkaz platnosti rovnice (3) použijeme ten istý experimentálny materiál. Dôkaz sa urobí znázornením experimentálnych hodnôt v súradniciach $\ln \frac{1}{1 - q}/q$ a t/q . V prípade platnosti rovnice (3) dostaneme priamku, ktorej smernica je $\frac{\beta}{A(1 - m)}$ a úsek na osi t/q je mA/β .

Výsledky piatich meraní pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7 cm/s a pri koncentráciách 6,1—30,6 g/m³ sa uvádzajú na obr. 3. V tých istých súradniciach sú na obr. 4 vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri

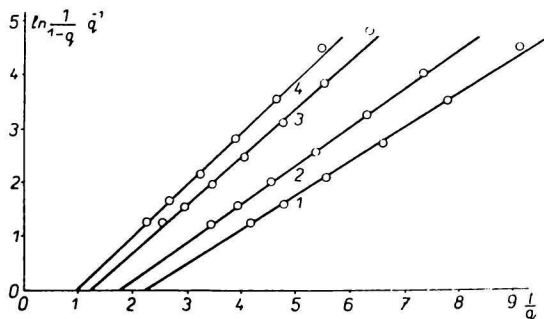


Obr. 3. Rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7 cm/s, vyjadrená podľa rovnice (3).

1. $c = 6,1$; 2. $c = 11,6$; 3. $c = 15,6$; 4. $c = 20,7$; 5. $c = 30,6$.

q = stupeň nasýtenia; t = čas v s. 10²; c = koncentrácia v g/m³.

lineárnych rýchlostiach plynnej zmesi 15,5—79,6 cm/s a navzájom blízkych koncentráciách. Vo všetkých prípadoch body veľmi dobre prekresľujú priamku, čo dokazuje platnosť rovnice (3) pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon. Priamky na týchto obrázkoch sú pre jednotlivé merania ukončené v bodoch, ktoré odpovedajú 99 % nasýteniu adsorbenta. Len priamka pre koncentráciu 6,1 g/m³ na obr. 3 je ukončená v bode pre 96 % nasýtenie adsorbenta.



Obr. 4. Rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí pri rôznych lineárnych rýchlostiach plynnej zmesi, vyjadrená podľa rovnice (3).

1. $v = 15,5$, $c = 28,9$; 2. $v = 26,4$, $c = 29,7$;
3. $v = 43,7$, $c = 30,6$; 4. $v = 79,6$, $c = 28,1$.

q = stupeň nasýtenia; t = čas v s. 10²; v = lineárna rýchlosť plynnej zmesi v cm/s; c = koncentrácia v g/m³.

Z hodnôt smerníc a úsekov na osi t/q sa pre každý pokus vypočítali konštanty β , m . Henryho koeficient A sa vypočítal postupom už uvedeným. Takto vypočítané hodnoty rýchlostnej konštanty sa v tab. 1 uvádzajú ako β_2 . Rastom koncentrácie pri konštantnej lineárnej rýchlosti plynnej zmesi jej hodnota klesá od 20 do 17,2 s⁻¹, čo dokazuje, že so zvyšovaním koncentrácie stúpa vplyv vnútornej difúzie na rýchlosť adsorpcie. Rastom lineárnej rýchlosti plynnej zmesi od 15,5 do 79,6 cm/s stúpa hodnota β_2 od 11,0 do 21,1 s⁻¹, z čoho je zrejмый vplyv vonkajšej difúzie na rýchlosť adsorpcie v študovanej oblasti.

Pomocou takto stanovených hodnôt β_2 a m , ktoré sa tak isto uvádzajú v tab. 1, vypočítali sa z rovnice (3) hodnoty t pre príslušné q všetkých meraní. Výsledky sa dobre zhodujú s hodnotami stanovenými experimentálne a na obr. 1 a 2 sa prakticky kryjú s príslušnými experimentálnymi bodmi. Pre názornosť uvedieme hodnoty vypočítané pre meranie pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7 cm/s a pri koncentrácii 6,1 g/m³. Na obr. 2 sa popri hodnotách t , q stanovených experimentálne uvádzajú hodnoty t_2 , ktoré sa pre príslušné q vypočítali podľa rovnice (3). Zhoda je veľmi dobrá a rozdiely sú minimálne. I keď rovnica (3) veľmi dobre vyjadruje rýchlosť adsorpcie sírouhlika na

aktívnom uhlí Supersorbon, treba poukázať, že tým sa nepotvrduje výlučný vplyv vonkajšej difúzie na rýchlosť adsorpcie. Konštanta m sa totiž stanovila pre každý pokus osobitne a jej hodnota sa nezhoduje s veličinou a/a_m , ako sa predpokladalo pri odvodení rovnice (3) v predchádzajúcej práci [1]. Je však zaujímavé, že vplyv vnútornej difúzie na rýchlosť adsorpcie sa prejaví len v zmene hodnoty tejto konštanty, pričom rovnica (3) nestráca svoju platnosť. Rovnica (3) vyjadruje teda rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon vtedy, keď konštanta m sa stanoví z experimentálnych hodnôt príslušného merania.

V predchádzajúcej práci [10] sme odvodili ďalšiu kinetickú rovnicu pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí. V ďalšom dokážeme jej platnosť na študovanom experimentálnom materiáli. Uvádzaná kinetická rovnica je:

$$\ln \frac{1}{1-q} = \frac{\beta}{A} t + Kt^2 \quad (4)$$

Konštanta K charakterizuje zrýchlenie procesu v priebehu sýtenia a má rozmer s^{-2} . Ostatné veličiny sa definovali pri rovnici (2).

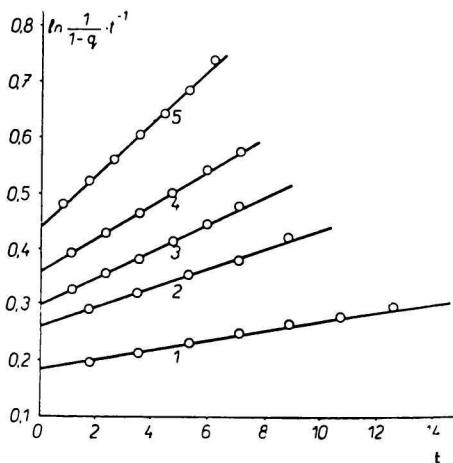
Platnosť tejto rovnice dokážeme znázornením experimentálnych hodnôt v súradniciach $\ln \frac{1}{1-q}/t$ a t . V prípade platnosti rovnice (4) dostaneme priamku, ktorej úsek na osi $\ln \frac{1}{1-q}/t$ je β/A a smernica je K .

Na obr. 5 sa v týchto súradniciach uvádzajú výsledky meraní pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7 cm/s a pri koncentráciách 6,1—30,6 g/m³. V tých istých súradniciach sa na obr. 6 uvádzajú výsledky meraní pri lineárnych rýchlostiach plynnej zmesi 15,5—79,6 cm/s a navzájom blízkych koncentráciách. Vo všetkých prípadoch priebeh znázornených hodnôt je lineárny, čo dokazuje platnosť rovnice (4) pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon. Priamky pre jednotlivé merania sú na týchto obrázkoch ukončené v bodoch, ktoré odpovedajú 99 % nasýteniu adsorbenta.

Z hodnôt úsekov príslušných priamok na osi $\ln \frac{1}{1-q}/t$ sa po dosadení Henryho koeficienta A vypočítala pre jednotlivé merania rýchlostná konštanta. Hodnoty takto vypočítaných rýchlostných konštánt sa uvádzajú v tab. 1 ako β_3 spolu s hodnotami konštanty K , ktoré sa stanovili ako smernice priamok príslušných meraní. Porovnajme v tab. 1 hodnoty β_3 s hodnotami β_2 , ktoré sa vypočítali podľa rovnice (3). I keď sa tieto veličiny vypočítali podľa značne rozdielnych rovníc, z ktorých jedna je kvadratická, ich hodnoty sú veľmi blízke. Tak isto závislosť týchto veličín od koncentrácie a lineárnej rýchlosti plynnej zmesi je obdobná. Zhoda je tým pozoruhodnejšia, že na stanovenie sa použili značne rozdielne a jednoduché grafické metódy.

Nakoľko presne vyjadrujú rovnice (3) a (4) rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon, opäť dokážeme na meraní pri lineárnej rých-

losti plynnej zmesi 43,7 cm/s a pri koncentrácii 6,1 g/m³. Hodnoty konštánt β , A , K , ktoré sú potrebné pre výpočet, uvádzame v tab. 1. Po ich dosadení do rovnice (4) sa pre každú experimentálne stanovenú hodnotu q vypočítal čas t ako kladný koreň kvadratickej rovnice. Výsledky sa uvádzajú v tab. 2 ako t_3 . Ako vidieť, hodnoty t_3 sa prakticky zhodujú s hodnotami t_2 , ktoré sa vypočítali podľa rovnice (3). Tak isto sú hodnoty t_3 veľmi blízke hodnotám t , ktoré sa stanovili experimentálne.

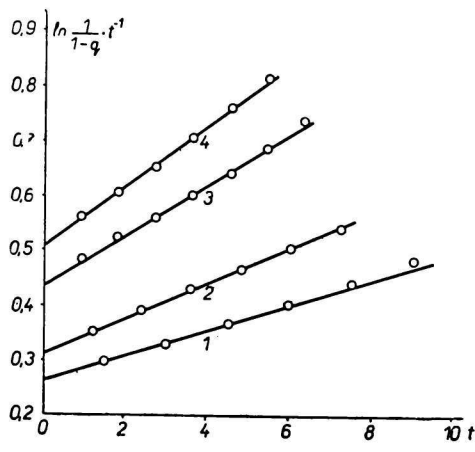


Obr. 5.

Obr. 5. Rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 43,7 cm/s, vyjadrená podľa rovnice (4).

1. $c = 6,1$; 2. $c = 11,6$; 3. $c = 15,6$; 4. $c = 20,7$; 5. $c = 30,6$.

q = stupeň nasýtenia; t = čas v s. 10²; c = koncentrácia v g/m³.



Obr. 6.

Obr. 6. Rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí pri rôznych lineárnych rýchlostiach plynnej zmesi, vyjadrená podľa rovnice (4).

1. $v = 15,5$, $c = 28,9$; 2. $v = 26,4$, $c = 29,7$;

3. $v = 43,7$, $c = 30,6$; 4. $v = 79,6$, $c = 28,1$.

q = stupeň nasýtenia; t = čas v s. 10²; v = lineárna rýchlosť plynnej zmesi v cm/s; c = koncentrácia v g/m³.

V ďalšom dokážeme, prečo rovnice (3) a (4) rovnako dobre vyjadrujú rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbbon. Tieto rovnice sú značne rozdielne, preto je samozrejmé, že nemôžu obidve naraz exaktne vyjadriť adsorpčný proces. Podobne nemôžu spoločne platiť pri ľubovoľných hodnotách m a q . Pôjde nám teda o to, aby sme vymedzili oblasť, v ktorej môžeme s dostatočnou presnosťou použiť obidve rovnice na vyjadrenie rýchlosti adsorpcie. Ako sme už uviedli, z definície bezrozmerných veličín m a q vyplýva, že pri kinetike adsorpcie je veľkosť ich hodnôt vymedzená. Stupeň nasýtenia q sa v priebehu sýtenia mení v rozsahu $0 < q < 1$ a hodnota konštanty m sa môže pri jednotlivých meraniach meniť v tej istej oblasti. Budeme

teda zisťovať oblasť, v ktorej pri konštantnej hodnote m sa v uvádzanom rozsahu hodnôt q menia hodnoty konštant v rovnici (4) len natoľko, že pri vyhodnotení experimentálneho materiálu sa tieto rozdiely prakticky neprejavajú. Za tým účelom sa z rovníc (3) a (4) vyjadří veličina t , pričom v rovnici (4) sa vyjadří ako kladný koreň kvadratickej rovnice. Vychádzajúc z rovnosti týchto rovníc, po úprave dospejeme k výslednému vzťahu:

$$\frac{1}{m} \frac{\left(\ln \frac{1}{1-q} \right)^2}{\ln \frac{1}{1-q} - q} + (m-2) \ln \frac{1}{1-q} - mq = \frac{\beta^2}{A^2K} \quad (5)$$

Rovnica (5) vyjadruje závislosť stupňa nasýtenia q od konštant v rovniciach (3), (4) a vystupuje v nej ďalšia bezrozmerná veličina β^2/A^2K . Budú sa do nej dosadzovať rôzne hodnoty q v celom vyššie uvádzanom rozsahu a zisťovať, ako sa pri konštantnej hodnote m mení veličina β^2/A^2K . Keby ostala konštantnou, veľkosť konštant v rovnici (4) by sa v celom rozsahu hodnôt q nemenila, tak ako sa nemení hodnota konštanty m v rovnici (3), a teda exaktne platia obidve rovnice. So zreteľom na rozdielny charakter rovníc (3), (4) tento prípad nemôže nastať. Výpočtami uvádzaným spôsobom sa však zistilo, že v rozsahu hodnôt m od 0,4 do 0,6 sa hodnota veličiny β^2/A^2K v celej oblasti hodnôt q mení len natoľko, že obidve rovnice (3), (4) dostatočne presne vyjadrujú ten istý experimentálny materiál. Rastom konštanty m od 0,4 do 0,6 klesá hodnota β^2/A^2K v rozsahu 5—2,8. Porovnajme údaje o hodnotách m a β^2/A^2K jednotlivých meraní v tab. 1. Hodnota m sa mení od 0,470 do 0,576 a hodnota β^2/A^2K od 2,9 do 4. Všetky merania spadajú do uvádzanej oblasti, a preto rovnice (3), (4) spoločne vyjadrujú rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon.

Porovnajme ešte hodnoty rýchlostných konštant (tab. 1), ktoré sa vypočítali podľa rovníc (2), (3), (4), s výsledkami iných autorov. J. L. Za bežinskij a spolupracovníci [11] uvádzajú rovnicu na výpočet rýchlostnej konštanty pre adsorpciu pár na aktívnom uhlí:

$$\beta = 1,6 \frac{Dv^{0,54}}{\nu^{0,54}d^{1,46}} \quad (6)$$

Vzťah sa stanovil experimentálne pri adsorpcii etylalkoholu na aktívnom uhlí vo vrstve. V tejto rovnici D je difúzny koeficient adsorbovanej pary v nosnom plyne, v lineárna rýchlosť plynnej zmesi, ν jej kinetická viskozita a d priemer zrn adsorbenta. Z rovnice (6) sa pomocou údajov o pracovných podmienkach jednotlivých pokusov vypočítali hodnoty rýchlostných konštant, ktoré sa uvádzajú v tab. 1 ako β_4 . Pretože merania sa vykonali pri veľmi nízkych koncentráciách sírouhlika vo vzduchu, do rovnice (6) sa dosadila priamo

viskozita vzduchu. I keď sa pokusy urobili pri iných pracovných podmienkach, s inou parou a s iným aktívnym uhlím, hodnoty β_1 , β_2 , β_3 , ktoré sa vypočítali podľa nových kinetických rovníc (2), (3), (4), spadajú do tej istej oblasti ako hodnoty β_4 vypočítané podľa rovnice (6).

Súhrn

Študoval sa vplyv vonkajšej a vnútornej difúzie na rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí. Na vyhodnotenie sa použili kinetické rovnice vonkajšej difúzie, ktoré sa odvodili pre oblasť platnosti Freundlichovej a Langmuirevej rovnice adsorpčnej izotermy. Dokázalo sa, že v oblasti lineárnych rýchlostí zmesi sírouhlika so vzduchom a v oblasti koncentrácií, ktoré sú vhodné pre praktické použitie, vplýva na rýchlosť adsorpcie okrem vonkajšej difúzie i vnútorná difúzia. Zároveň sa dokázala platnosť nových kinetických rovníc pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon a vymedzili sa hranice ich platnosti.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ НА СКОРОСТЬ АДСОРБЦИИ НА АКТИВНОМ УГЛЕ

ШТЕФАН КАХАНЯК

Кафедра химической технологии неорганических веществ Словацкой высшей
технической школы в Братиславе

Выводы

Изучено влияние внешней и внутренней диффузии на скорость адсорбции сероуглерода на активном угле. При этом применялись кинетические уравнения внешней диффузии выведенные для диапазона действительности уравнений изотермы адсорбции Фрейндлиха и Лангмюра. Показано, что в области линейных скоростей адсорбции смеси сероуглерода с воздухом, при практически встречающихся концентрациях, на скорость адсорбции кроме внешней диффузии оказывает влияние тоже внутренняя диффузия. Одновременно показана применимость новых кинетических уравнений для адсорбции сероуглерода на активном угле Суперсорбон и определен диапазон их действительности.

Поступило в редакцию 9. 12. 1959 г.

EINFLUSS DER ÄUSSEREN UND INNEREN DIFFUSION AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER ADSORPTION AUF AKTIVKOHLE

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss der äusseren und inneren Diffusion auf die Geschwindigkeit der Adsorption von Schwefelkohlenstoff auf Aktivkohle studiert. Zur Auswertung wurden die kinetischen Gleichungen der äusseren Diffusion benützt, welche für das Gebiet der Gültigkeit der von Freundlich und Langmuir aufgestellten Gleichungen der Adsorptionsisotherme abgeleitet wurden. Es wurde nachgewiesen, dass im Gebiete linearer Geschwindigkeiten einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Luft und in einer Konzentration, welche für die praktische Verwendung geeignet sind, auf die Adsorptionsgeschwindigkeit ausser der äusseren auch die innere Diffusion einwirkt. Gleichzeitig wurde die Gültigkeit der neuen kinetischen Gleichungen für die Adsorption von Schwefelkohlenstoff auf Aktivkohle Supersorbon nachgewiesen und die Grenzen deren Gültigkeit festgelegt.

In die Redaktion eingelangt den 9. 12. 1959

LITERATÚRA

1. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 247 (1960). — 2. Kachaňák Š., Chem. zvesti 13, 791 (1959). — 3. Kachaňák Š., Kandidátska dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1958. — 4. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 85 (1960). — 5. Rubinštejn A. M., Kulikov S. C., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk 587 (1956). — 6. Rubinštejn A. M., Afanasjev V. A., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk 1294 (1956). — 7. Bratzler K., *Adsorption von Gasen und Dämpfen*, Dresden 1954, 115. — 8. Damköhler G., Z. Elektrochem. 44, 193 (1938); 44, 240 (1938). — 9. Wicke E., Kolloid-Z. 86, 167 (1939); 86, 295 (1939). — 10. Kachaňák Š., Sborník II. vedeckej konferencie Chemickej fakulty v Bratislave 1959 (v tlači). — 11. Zabežinskij J. L., Žuchovickij A. A., Tichonov A. N., Ž. fiz. chim. 23, 192 (1949).

Do redakcie došlo 9. 12. 1959

Adresa autora:

Inž. Štefan Kachaňák, kandidát technických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2,
Chemický pavilón SVŠT.