

DYNAMIKA ADSORPCIE V KONTINUITNE PRACUJÚCICH KOLÓNACH
PRE AKTÍVNE UHLIE PRVÉHO ŠTRUKTÚRNEHO TYPU

Š. KACHAŇÁK, J. VALTÝNI, J. SZAUDEROVÁ

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predchádzajúcich prácach [1, 2] uviedol sa spôsob chemicko-inžinierskych výpočtov kontinuitne pracujúcich adsorpčných kolón. Odvodili sa všeobecné rovnice pracovnej výšky vrstvy i materiálovej bilancie procesu a zároveň sa vyjadrili vzťahy, definujúce proces v oblasti platnosti Freundlichovej a Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy. Pretože sa vlastnosti a kvalita aktívneho uhlia i priebeh adsorpčných rovnováh fyzikálnej adsorpcie často vyjadrujú pomocou novej štruktúrnej teórie M. M. Dubinina [3], vyjadrí sa priebeh adsorpcie v kontinuitných kolónach pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia, ktorý je pre priemyselné využitie najdôležitejší.

Teoretická časť

Adsorpčné rovnováhy aktívneho uhlia prvého štruktúrneho typu vyjadruje rovnica

$$a = \frac{W_0}{v} \cdot e^{-B} \cdot \frac{T^2}{\beta_a} \cdot \left(\log \frac{p_s}{p_0} \right)^2, \quad (1)$$

kde W_0 a B = konštanty závislé len od vlastností adsorbenta,

v = molárny objem adsorbátu,

β_a = afinitný koeficient,

$\frac{p_0}{p_s}$ = relatívny tlak adsorbátu pri rovnovážnom nasýtení na hodnotu a .

Pretože rovnovážna koncentrácia sa vyjadruje v tlakoch pár adsorbátu p_0 , upraví sa pre neho i všeobecná rovnica pracovnej výšky vrstvy [1, 4]:

$$\frac{\beta}{w} \cdot L_0 = \int_{p'}^{p_0} \frac{dp}{p - p_x}, \quad (2)$$

kde p = tlak pár adsorbátu v rôznych výškach pracovnej vrstvy L_0 pri nasýtení na hodnotu a ,

p_x = rovnovážny tlak pár adsorbátu vyjadrený pre túto hodnotu,

β = rýchlostná konštanta,

w = fiktívna lineárna rýchlosť adsorbátu v reaktore.

Ako sa už dokázalo [1], ak pri recirkulácii vstupuje do kolóny adsorbent úplne desorbovaný, rovnicu pracovnej čiary vyjadruje výraz

$$x = \frac{x_0}{p_0} \cdot p, \quad (3)$$

pričom x_0 = nasýtenosť adsorbenta pri jeho odbere z kolóny.

Veličina p_x je potom vyjadrená rovnicou [1]:

$$p_x = f\left(a \cdot q \cdot \frac{p}{p_0}\right), \quad (4)$$

kde q = stupeň nasýtenia adsorbenta pri jeho odbere z kolóny ($q = x_0/a$).

Pretože nasýteniu v ľubovoľných výškach pracovnej vrstvy na hodnotu x pri tlaku p zodpovedá rovnovážny tlak p_x [1], vychádzajúc z rovníc (1, 3), musí pre kontinuitnú adsorpčnú vrstvu pracujúcu s aktívnym uhlím prvého štruktúrneho typu platiť rovnosť

$$q \cdot a \cdot \frac{p}{p_0} = \frac{W_0}{v} \cdot e^{-B \cdot \frac{T^2}{\beta_a^2}} \cdot \left(\log \frac{p_s}{p_x}\right)^2 \quad (5)$$

Do tejto rovnice sa za a dosadí výraz z rovnice (1) a vyjadrí sa veličina p_x :

$$p_x = p_s \cdot e^{-\sqrt{\left(\ln \frac{p_s}{p_0}\right)^2 - \frac{5,30 \cdot \beta_a^2}{B \cdot T^2}} \cdot \ln\left(q \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad (6)$$

Do rovnice (2) pre pracovnú výšku vrstvy sa za p_x dosadí výraz z rovnice (6) a zároveň sa zavedie nová premenná $Q = p/p_0$. Pretože veličina Q vyjadruje pomer tlaku pár adsorbátu pri nasýtení na hodnotu x oproti jeho tlaku v pôvodnej zmesi, vyjadruje zároveň stupeň koncentrácie adsorbátu, ktorého hodnota sa po celej dĺžke pracovnej vrstvy mení v rozsahu $0 < Q \leq 1$. Relatívny tlak adsorbátu z pôvodnej zmesi p_0/p_s sa označí p_{r-0} a jeho hodnota sa môže meniť tiež v rozsahu $0 < p_{r-0} \leq 1$. Po týchto úpravách má rovnica pracovnej výšky vrstvy kontinuitne pracujúcich adsorpčných kolón pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia tvar

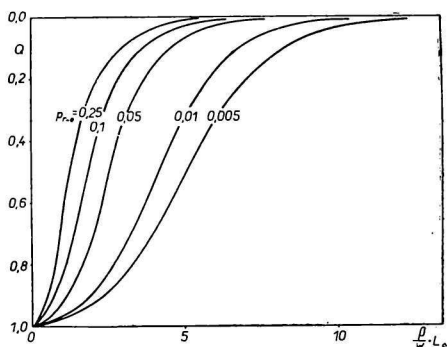
$$\frac{\beta}{w} \cdot L_0 = \int_Q^1 \frac{dQ}{Q - \frac{1}{p_{r-0}} \cdot e^{-\sqrt{\left(\ln p_{r-0}\right)^2 - \frac{5,30 \cdot \beta_a^2}{B \cdot T^2}} \cdot \ln(q \cdot Q)}} \quad (7)$$

Grafickou integráciou tohto výrazu sa vypočíta teoretická krivka závislosti $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ od Q pre pracovné podmienky prevádzky. Hodnotu konštanty B určuje druh a kvalita použitého aktívneho uhlia, afinitný koeficient β_a je špecifický pre adsorbát a stupeň nasýtenia adsorbenta pri jeho odbere z kolóny q stano-

vujú prevádzkové požiadavky. Pomocou týchto údajov sa vypočíta teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy pre celý rozsah hodnôt Q ; $0 < Q \leq 1$, ktorá je špecifická pre pracovnú teplotu T a druh i koncentráciu adsorbátu pôvodnej zmesi, pretože veličina p_{r-0} v rovnici (7) je vyjadrená pomerom p_0/p_s . Hodnota výrazu $\frac{\beta_a^2}{B \cdot T^2}$ a q sa však v prevádzke prakticky nemení, zatiaľ čo koncentrácia

adsorbátu v pôvodnej zmesi, pretože najčastejšie ide o regeneráciu odpadových plynov, má značné výkyvy. Je preto vhodné vyhodnotiť teoretické krivky pre konštantné hodnoty β_a , B , T , q , z ktorých sa prvé dve stanovujú meraním

adsorpčných rovnováh a druhé dve určí prevádzka pre celý prevádzkovo dôležitý rozsah hodnôt p_{r-0} . Tým, že sa zakreslí niekoľko kriviek v tomto rozsahu, je možné z grafov extrapolovať pracovnú výšku vrstvy pre celý rozsah hodnôt stupňa vyčistenia plynu Q a pre rôzne hodnoty relatívnych tlakov pár adsorbátu.



Obr. 1. Teoretické krivky pracovnej výšky vrstvy kontinuítne pracujúciich adsorpčných kolón pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia, vypočítané pre $B = 1,18 \cdot 10^{-6}$ a pre rôzne hodnoty relatívneho tlaku pár adsorbátu.

Na obr. 1 sú zakreslené teoretické krivky pracovnej výšky vrstvy pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon, s ktorým sa urobili merania adsorpčných rovnováh, kinetiky i dynamiky adsorpcie v kontinuítne pracujúcej adsorpč-

nej vrstve [1, 2, 5–8]. Krivky sa uvádzajú pre rozsah $0,005 < p_{r-0} < 0,25$, pretože pri vyšších hodnotách relatívnych tlakov pár adsorbátu sa rovnica adsorpčnej izotermy pre prvý štruktúrny typ neuplatňuje [3]. Konštanta B použitého aktívneho uhlia je $1,18 \cdot 10^{-6}$ [7] a afinitný koeficient β_a pre prácu v dynamických podmienkach [9] je určený hodnotou 0,61. Výpočty sa urobili pre pracovnú teplotu 22°C a pre $q = 0,99$, pretože sa najčastejšie vyžaduje, aby v prevádzke bol stupeň nasýtenia adsorbenta pri jeho odbere z kolóny vyjadrený touto hodnotou. Krivky majú opäť typický S tvar Wickeho adsorpčných izoplán [10, 11], charakteristický pre dynamiku adsorpcie, a obdobný priebeh ako teoretické krivky pracovných výšok vrstvy vyhodnotených pre oblasť platnosti Freundlichovej a Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy [1].

Skôr ako sa pristúpi k dôkazu platnosti rovnice (7) a z nej vyvedených teoretických kriviek pracovných výšok vrstvy, uvedú sa a vysvetlia závery, ktoré pre priebeh dynamiky adsorpcie v kontinuítne pracujúcich kolónach vyplývajú z tejto rovnice. Predovšetkým je potrebné uviesť, že v rovnici (7) nevystupuje

konštanta W_0 , ktorá v rovnici (1) vyjadruje maximálny adsorpčný objem, teda objem prístupný kondenzátu adsorbátu. Je to spôsobené tým, že táto veličina nevlýva na zakrivenie adsorpčnej izotermy, ktoré ako sme už uviedli [1], určuje tvar i dĺžku teoretickej krivky pracovnej výšky vrstvy. Hodnota tejto konštanty vplýva len na rýchlosť postupu adsorbenta cez kontinuálny adsorbér [12]. Čím menšia je jej hodnota, tým rýchlejšie bude pri tej istej pracovnej výške vrstvy adsorbent postupovať cez adsorbér. Preto aj hodnota molárneho objemu v nemôže vplývať na charakter teoretickej krivky pracovnej výšky vrstvy, ale klesaním jej hodnoty za konštantnosti ostatných podmienok bude adsorbent cez kolónu postupovať pomalšie, pretože sa zvyšuje adsorpčná schopnosť adsorbenta. Konštanta B , pretože vystupuje v rovnici (7), vplýva na tvar i dĺžku pracovnej výšky vrstvy. Keďže hodnoty q , Q sa môžu meniť len v rozsahu 0—1, klesaním hodnoty konštanty B sa pri konštantnom p_{r-0} ,

Q znižuje hodnota $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$. Je to v zhode s teóriou adsorpčných rovnováh pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia [3], podľa ktorej sa s poklesom hodnoty konštanty B zvyšuje zakrivenie adsorpčnej izotermy. Obdobne vplýva na hodnotu $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ i teplota. Čím vyššia je jej hodnota, tým viac sa predlžuje $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$, pretože jej rast pôsobí proti adsorpčnému procesu. Rastom teploty musí sa teda znižovať zakrivenie adsorpčnej izotermy, čo je v zhode s hodnotami konštanty n Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy [13], ktoré rastom teploty sa zväčšujú. Opačne pôsobí na hodnotu pracovnej výšky vrstvy afinitný koeficient β_a , pretože rastom jeho hodnoty sa zvyšuje zakrivenie adsorpčnej izotermy.

Pozoruhodný je vplyv relatívneho tlaku pár adsorbátu p_{r-0} na hodnotu $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$. Zatiaľ čo rastom hodnoty p_{r-0} , vystupujúcej v menovateli pred exponenciálnym výrazom v rovnici (7), hodnota $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ sa znižuje, rastom tej istej hodnoty p_{r-0} , vystupujúcej v exponente toho istého výrazu, hodnota $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ sa zväčšuje. Teda zmenou koncentrácie adsorbátu v pôvodnej zmesi pri konštantnosti ostatných pracovných podmienok sa mení aj hodnota pracovnej výšky vrstvy, pričom na jej veľkosť pôsobia protichodne dva vplyvy. Vysvetľuje sa to tým, že rastom koncentrácie a teda i hodnoty p_{r-0} sa zväčšuje koncentračný spád a teda hnacia sila procesu a pod týmto vplyvom sa musí pracovná výška vrstvy rastom koncentrácie znižovať. Na druhej strane však, pretože proces neprebíha v diferenciálnej vrstve adsorbenta [14], ale v náloží, musí sa pri vzraste koncentrácie, ak neberieme do úvahy vplyv

zvýšenej hnacej sily, pracovná výška vrstvy predlžovať, pretože plyn treba čistiť v širšom koncentračnom rozsahu.

Dôležité je všimnúť si aj vplyv hodnoty p_{r-0} pri konštantnej koncentrácii a rôznych teplotách na hodnotu pracovnej výšky vrstvy. Ako sme už dokázali, rastom teploty zväčšuje sa hodnota $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$. Pri vzraste teploty a konštantnej koncentrácii sa však zároveň znižuje hodnota p_{r-0} , čo okrem vlastnej hodnoty T v rovnici (7) vplýva na veľkosť výrazu $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$. Pretože znižovaním hodnoty p_{r-0} sa hodnota $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ zväčšuje (obr. 1), musí sa pri raste teploty a konštantnej koncentrácii vplyvom zmenšenia hodnoty p_{r-0} zväčšovať aj hodnota $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$.

Obdobne ako pri aktívnom uhlí prvého štruktúrneho typu vplyv pôvodnej koncentrácie adsorbátu v nosnom plyne na veličinu $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ vyjadruje hodnota p_{r-0} , v oblasti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy tento vplyv charakterizuje hodnota konštanty m [1], ktorá je definovaná pomerom a/a_m . Pretože rastom koncentrácie zvyšuje sa rovnovážne nasýtenie a a hodnota a_m sa nemení, musí sa jej rastom zvyšovať i hodnota konštanty m a teda znižovať hodnota $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$, čo sa už dokázalo [1]. V oboch prípadoch sa teda rastom koncentrácie teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy skraca. V rovnici pracovnej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy, ktorá bola už uverejnená [1], napísanej v tvare obdobnom rovnici (7), vystupujú zasa dvakrát hodnoty konštanty m . Rastom koncentrácie opäť dochádza k protichodnému vplyvu ich hodnôt na veličinu $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$, takisto ako pôsobia hodnoty p_{r-0} na veličinu $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ v rovnici (7). Na druhej strane však teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy [1] i pre druhý štruktúrny typ aktívneho uhlia nezávisí od pôvodnej koncentrácie adsorbátu v nosnom plyne, teda hodnota $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ má pre dané Q pri rôznych koncentráciách konštantnú hodnotu. Je to spôsobené tým, že v tomto prípade sa pri odvodení rovnice teoretickej krivky pracovnej výšky vrstvy veličina C_0 , teda i protichodný vplyv vyššie uvedených faktorov na veľkosť pracovnej výšky vrstvy vylučuje.

To však neznamená, že by pracovná výška vrstvy v oblasti platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy a pre druhý štruktúrny typ aktív-

neho uhlia nezávisela od pôvodnej koncentrácie adsorbátu v čistenej zmesi. Nezávislá od nej je len bezrozmerná veličina $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$, teda teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy. V bezrozmernom výraze $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ vystupuje rýchlostná konštanta β , ktorej hodnota závisí od koncentrácie. Pretože veličina β je funkčne zviazaná s výrazom v rovnici (7) a jej stanovenie doteraz používanými spôsobmi je zdĺhavé a pre použitie v dynamických podmienkach málo presné, uvedie sa nový spôsob vyjadrenia rýchlostnej konštanty pre definovanie procesu prebiehajúceho v dynamických podmienkach, pričom sa bude vychádzať z materiálovej bilancie procesu a z teórie dynamiky adsorpcie v kontinuálnych kolónach [1, 2, 15].

Nech do kontinuálne pracujúcej adsorpčnej kolóny o priereze S vchádza lineárnou rýchlosťou w plyná zmes, v ktorej adsorbát má koncentráciu C_0 . V priebehu sýtenia sa bude postupne zvyšovať stupeň nasýtenia vrstvy na dne kolóny q a zároveň predlžovať pracovná výška vrstvy L_0 pre prevádzkou požadovaný stupeň vyčistenia plynnej zmesi Q . V čase t , v ktorom sa dosiahne prevádzkou predpísané nasýtenie adsorbenta na dne kolóny na hodnotu q , začne sa s pravidelným odberom adsorbenta. Aby sa zaistil pravidelný kontinuálny režim prevádzky, musí sa množstvo adsorbovaného adsorbátu odobraného z kolóny rovnať množstvu, ktoré sa za ten istý čas do kolóny dostalo. Množstvo adsorbátu odobrané z kolóny za jednotku času je potom vyjadrené rovnicou

$$m_1 = \frac{S \cdot w \cdot C_0}{q \cdot a_v}, \quad (8)$$

kde a_v = rovnovážne nasýtenie objemovej jednotky adsorbenta.

Ak je však splnená podmienka rovnice (8), nemení sa v celom priebehu kontinuálne vedenej prevádzky i hodnota pracovnej výšky vrstvy L_0 . Nasýtenosť pracovnej výšky, ktorá je teda konštantnou, stanoví sa z materiálovej bilancie procesu. Množstvo m_2 , ktoré za čas t pracovná výška vrstvy adsorbuje, vyjadruje výraz

$$m_2 = S \cdot q \cdot a_v \cdot (L_0 - h_v + h_a), \quad (9)$$

kde h_v a h_a = stratové výšky vrstvy a adsorbátu [2].

Od množstva, ktoré je potrebné na nasýtenie pracovnej výšky vrstvy na hodnotu $S \cdot q \cdot a_v \cdot L_0$, treba odpočítať množstvo $S \cdot q \cdot a_v \cdot h_v$, ktoré je potrebné ešte do vrstvy dodať, aby celá vrstva bola nasýtená na túto hodnotu, a pripočítať množstvo $S \cdot q \cdot a_v \cdot h_a$, ktoré cez pracovnú výšku vrstvy pri prevádzkou predpísanom Q už za čas t preniklo.

Veličiny h_v , h_a možno vyjadriť ako funkcie L_0 a Q [2]:

$$h_v = (1 - Q) \cdot L_0 - \int_Q^1 L_0 dQ \quad (10)$$

$$h_a = \int_0^Q L_0 dQ - Q \cdot L_0 \quad (11)$$

Po dosadení týchto výrazov do rovnice (9) vychádza:

$$m_2 = S \cdot q \cdot a_v \int_0^1 L_0 dQ \quad (12)$$

To isté množstvo adsorbátu musí sa však za čas t do kolóny dodať:

$$m_2 = S \cdot w \cdot C_0 \cdot t \quad (13)$$

Z rovnosti rovníc (12, 13) vychádza:

$$w \cdot C_0 \cdot t = q \cdot a_v \int_0^1 L_0 dQ \quad (14)$$

Do tejto rovnice sa za L_0 dosadí výraz pre pracovnú výšku vrstvy v oblasti platnosti príslušnej rovnice adsorpčnej izotermy. Vo všeobecnosti sa môže písať:

$$L_0 = \frac{w}{\beta} \cdot f(Q) \quad (15)$$

Po dosadení za L_0 do rovnice (14) a po úprave vychádza:

$$\frac{\beta}{A} \cdot t = q \int_0^1 f(Q) dQ \quad (16)$$

Konštanta A je Henryho koeficient, ktorý vyjadruje podiel a_v/C_0 . Výraz $q \int_0^1 f(Q) dQ$ nazveme kritériom dynamiky adsorpcie, pretože je bezrozmernou a konštantnou veličinou charakterizujúcou proces v kontinuálnych kolónach.

Pomocou rovnice (16) sa vypočítajú teoretické krivky závislosti $\frac{\beta}{A} \cdot t$ od q , ktoré umožňujú vypočítať rýchlostnú konštantu pre dynamické podmienky procesu. Treba iba experimentálne stanoviť čas t potrebný na nasýtenie diferenciálnej vrstvy adsorbenta na hodnotu q , ktorú predpíše prevádzka. Pretože konštantu A určujú pracovné podmienky pokusu, po dosadení hodnoty kritéria dynamiky adsorpcie sa vypočíta rýchlostná konštantna.

Vychádzajúc z platnosti rovníc (7, 16), rýchlostná konštantna pre dynamiku adsorpcie vo vrstve aktívneho uhlia prvého štruktúrneho typu sa vypočíta

$$\beta = \frac{A}{t} \cdot q \cdot \int_0^1 \left[\int_Q^1 \frac{dQ}{Q - \frac{1}{p_{r-0}} \cdot e^{-\sqrt{(\ln p_{r-0})^2 - \frac{5,30 \cdot \beta_a^2}{B \cdot T^2} \cdot \ln(q \cdot Q)}}} \right] dQ \quad (17)$$

Uvádzaný integrál sa vypočíta grafickou integráciou z krivky pracovnej výšky vrstvy, vypočítanej pomocou rovnice (7), a experimentálne sa stanoví čas t , potrebný na nasýtenie adsorbenta na dne kolóny na hodnotu q . Pretože integrál v rovnici (17) alebo v rovnici (16) sa rieši v hraniciach 0—1, jeho riešením sa vylúči premenná Q a výsledná rovnica bude vyjadrovať závislosť $\frac{\beta}{A} \cdot t$ od q , teda rýchlosť procesu prebiehajúceho v kinetických podmienkach na dne kontinuálne pracujúcej adsorpčnej kolóny.

Experimentálna časť a výsledky

Sledovala sa dynamika adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon hrušovskej výroby pri 22 °C. Fyzikálne vlastnosti tohto aktívneho uhlia sme už opísali [13]. Na ňom sa pri 0, 22, 30 a 40 °C stanovili adsorpčné izotermy sírouhlika. Výsledky sa vyjadrili rovnicou adsorpčnej izotermy pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia:

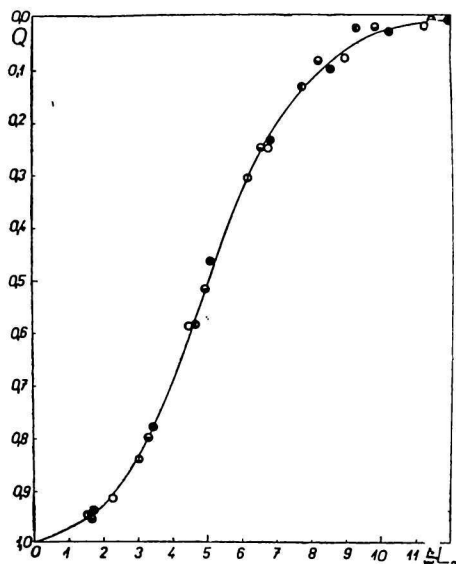
$$a = \frac{0,482}{v} \cdot e^{-1,18 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{T^2}{0,372} \cdot \left(\log \frac{p_s}{p_0}\right)^2} \quad (18)$$

Rovnovážna hodnota a je vyjadrená v móloch na jeden gram a tlak pár sírouhlika v mm Hg. Nad adsorpčným objemom 0,213 cm³/g, čo pri pracovnej teplote 22 °C zodpovedá rovnovážnemu tlaku $p > 5,8$ a rovnovážnej koncentrácii $C_0 > 24,0$, táto rovnica veľmi dobre vyjadruje adsorpčné rovnováhy sírouhlika [12]. Pretože pri nižších koncentráciách dochádza k odklonu od experimentálne stanovených hodnôt, ktoré sú vyššie, a dynamika adsorpcie sa merala i pri týchto koncentráciách, stanoví sa aj vplyv týchto rozdielov na teoretickú krivku pracovnej výšky vrstvy. Keďže však Freundlichova rovnica adsorpčnej izotermy, ktorú sme už uviedli [13], veľmi presne vyjadruje adsorpčné rovnováhy sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon v celom použitom koncentračnom rozsahu, vyjadria sa ňou pri výpočte Henryho koeficienta rovnovážnej hodnoty.

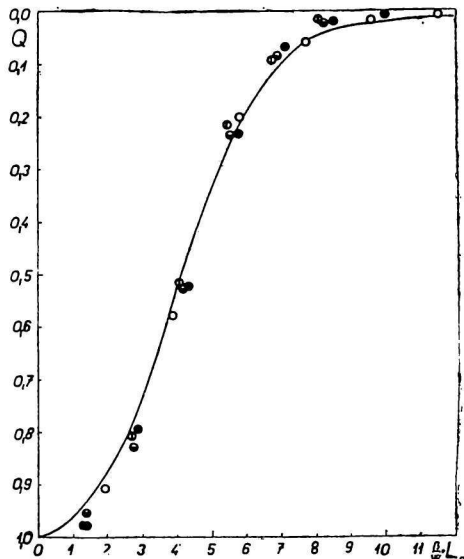
Metodiku, ako aj experimentálnu techniku stanovenia adsorpčných rovnováh [13, 16, 17], kinetiky [8] i vlastné merania dynamiky adsorpcie [1, 2, 12], pri ktorých sa použila nová metóda na stanovenie adsorpčných izochrón, sme už opísali. Takisto sa už opísal spôsob vyjadrenia príslušných veličín dynamiky adsorpcie z experimentálne zistených výsledkov [1, 2, 15]. Uvedú sa preto len výsledky a porovnajú sa s teoretickými krivkami, ktoré predpisuje teória uvedená v teoretickej časti.

Pokusy sa vykonali v širokom koncentračnom a rýchlostnom rozsahu, aby sa platnosť rovníc (7, 17) preverila v širokej oblasti. Fiktívne lineárne rýchlosti plynnej zmesi v adsorpčných kolónach boli 15,5; 26,4; 36,0; 49,8 cm/s. Pri každej z týchto rýchlostí sa stanovila krivka pracovnej výšky vrstvy pre koncentrácie sírouhlika v zmesi so vzduchom 6,5; 11,0; 20,1; 29,4; 40,1; 56,6 g/m³. Pretože pre rôzne rýchlosti nebolo možné úplne presne nastaviť koncentráciu, uvádzané hodnoty koncentrácií udávajú ich aritmetický priemer. Pomocou konštant z rovnice adsorpčnej izotermy (18) sa pre príslušnú koncentráciu

grafickou integráciou (7) vypočítali hodnoty $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ pre celý rozsah hodnôt Q . Vypočítali sa pre $q = 0,99$, pretože pri tomto stupni nasýtenia sa najčastejšie odoberá adsorbent z kontinuitnej kolóny a pri tomto nasýtení sa vykonali i vlastné pokusy [12]. Teoretické krivky pracovnej výšky vrstvy vypočítané pre vyššie uvedené koncentrácie sú zakreslené na obr. 2—7.



Obr. 2. Teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy pre adsorpciu sírouhľíka na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítaná podľa rovnice (7) pre $C_0 = 6,5$. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri uvádzanej koncentrácii a pri rôznych lineárnych rýchlostiach: $w = 15,5$; $w = 26,4$; $w = 36,0$; $w = 49,8$.



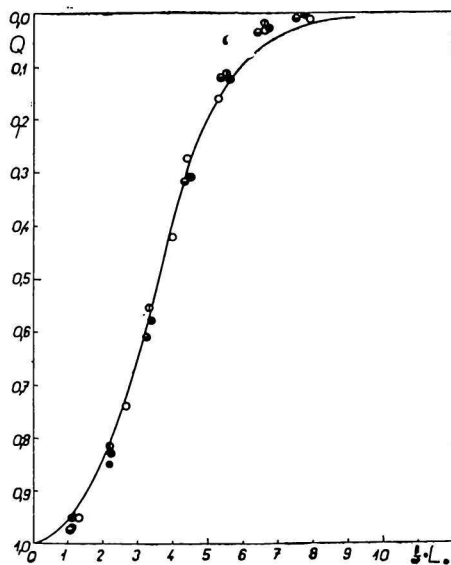
Obr. 3. Teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy pre adsorpciu sírouhľíka na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítaná podľa rovnice (7) pre $C_0 = 11,0$. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri uvádzanej koncentrácii a pri rôznych lineárnych rýchlostiach: $w = 15,5$; $w = 26,4$; $w = 36,0$; $w = 49,8$.

Na dôkaz platnosti rovnice (7) je potrebné porovnať hodnoty $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$, ktoré udáva teoretická krivka, s hodnotami $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ experimentálne stanovenými pre príslušné Q .

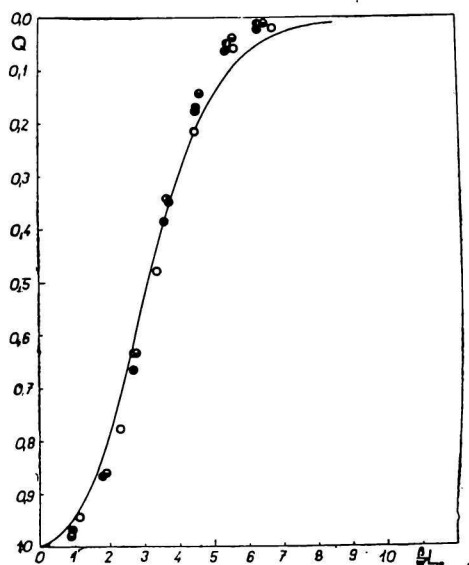
Postupom už uvedeným [1] stanovili sa hodnoty stupňa koncentrácie Q v rôznych výškach pracovnej vrstvy L_0 . Pretože hodnotu w udávajú pracovné podmienky, na vyjadrenie výrazu $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ je potrebné ešte stanoviť rýchlostnú konštantu, ktorá sa vyjadří

pomocou kritéria dynamiky adsorpcie. Ako je zřejmé z rovnice (16), dvojnásobný integrál výrazu v rovnici (17) sa vypočíta grafickou integráciou teoretických kriviek pracovnej výšky vrstvy, ktoré pre rôzne koncentrácie sú zakreslené na obr. 2—7. Okrem hodnoty získanej grafickou integráciou sa do rovnice (17) dosadí za q hodnota 0,99 a za Henryho koeficient A pomer a_v/C_0 . Rovnovážne nasýtenie objemovej jednotky adsorbenta a_v sa vypočíta pomocou jeho gravimetrickej špecifickej váhy [13] z rovnice adsorpčnej izotermy pri 22 °C vyjadrenej podľa Freundlicha [13], pričom sa musí vyjadriť v tých istých jednotkách ako pôvodná koncentrácia sírouhľíka v plynnej zmesi C_0 . Na stanovenie

rýchlostnej konštanty treba určiť ešte čas t , ktorý je potrebný na nasýtenie adsorbenta v kinetických podmienkach na hodnotu q 0,99. Čas t sa stanovil pokusne [12]. Hodnoty rýchlostných konštant vypočítaných pomocou kritéria dynamiky adsorpcie (17) pre koncentrácie a lineárne rýchlosti plynnej zmesi, pri ktorých sa vykonali pokusy, uvádzajú sa v tab. 1. Tak ako predpokladá teória, rastom lineárnej rýchlosti plynnej zmesi a klesaním koncentrácie sa jej hodnoty zväčšujú.



Obr. 4. Teoretická krivka pracovnej vrstvy pre adsorpciu sírouhľíka na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítaná podľa rovnice (7) pre $C_0 = 20,1$. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri uvádzanej koncentrácii a pri rôznych lineárnych rýchlostiach: $w = 15,5$; $w = 26,4$; $w = 36,0$; $w = 49,8$.



Obr. 5. Teoretická krivka pracovnej vrstvy pre adsorpciu sírouhľíka na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítaná podľa rovnice (7) pre $C_0 = 29,4$. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri uvádzanej koncentrácii a pri rôznych lineárnych rýchlostiach: $w = 15,5$; $w = 26,4$; $w = 36,0$; $w = 49,8$.

Taľka 1

C_0	β			
	$w = 15,5$	$w = 26,4$	$w = 36,0$	$w = 49,8$
6,5	29,0	33,4	35,8	39,5
11,0	22,0	25,0	27,4	31,8
20,1	17,1	19,6	21,5	26,1
29,4	14,4	15,8	18,4	21,3
40,1	12,2	14,6	16,1	—
56,6	10,5	12,6	13,8	—

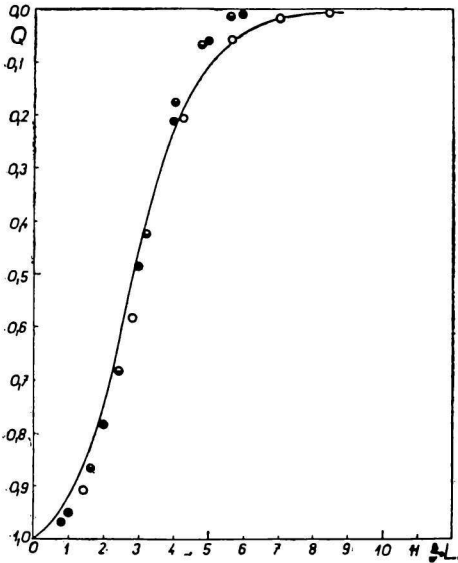
Hodnoty rýchlostných konštant pre adsorpciu sírouhľíka na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítané pomocou kritéria dynamiky adsorpcie pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhľia.

β rýchlostná konštantá v s^{-1} ,

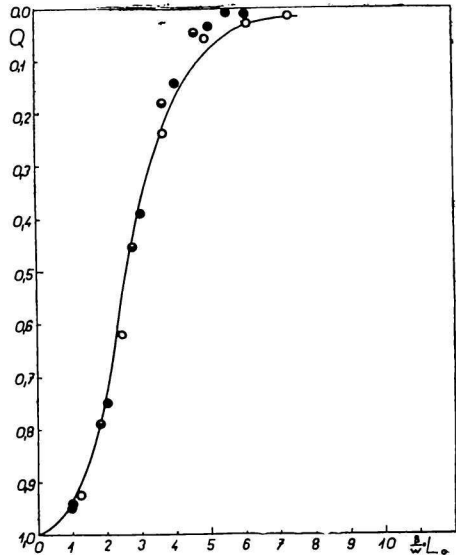
C_0 koncentrácia sírouhľíka v plynnej zmesi v g/m^3 ,

w fiktívna lineárna rýchlosť plynnej zmesi v adsorbéri v cm/s .

Z porovnania hodnôt takto stanovených rýchlostných konštánt s ich hodnotami, stanovenými podľa kritéria dynamiky adsorpcie pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy [12], alebo s ich hodnotami, stanovenými kinetickými meraniami [12], však vyplýva, že zatiaľ čo hodnoty stanovené dvoma posledne uvedenými spôsobmi sa prakticky navzájom rovnajú, rýchlostné konštanty vypočítané podľa rovnice (17) majú pri nižších koncentráciách podstatne vyššie hodnoty. Je to spôsobené



Obr. 6. Teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy pre adsorpciu sírouhľíka na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítaná podľa rovnice (7) pre $C_0 = 40,1$. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri uvádzanej koncentrácii a pri rôznych lineárnych rýchlostiach: $w = 15,5$; $w = 26,4$; $w = 36,0$; $w = 49,8$.



Obr. 7. Teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy pre adsorpciu sírouhľíka na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítaná podľa rovnice (7) pre $C_0 = 56,6$. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri uvádzanej koncentrácii a pri rôznych lineárnych rýchlostiach: $w = 15,5$; $w = 26,4$; $w = 36,0$; $w = 49,8$.

tým, že skutočné rovnovážne nasýtenie, ako sme už uviedli, je v oblasti nízkych koncentrácií vyššie, než predpisuje rovnica (18), teda i zakrivenie adsorpčnej izotermy je väčšie. To však znamená, že pod týmto vplyvom i zakrivenie teoretickej krivky pracovnej výšky vrstvy musí byť v uvedenej oblasti väčšie, ako predpokladá rovnica (7). Pretože kritérium dynamiky adsorpcie určuje súčin stupňa nasýtenia q s plochou, ktorú vymedzuje teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy a os Q v rozsahu od 0 do 1, musí sa vplyvom predĺženia teoretickej krivky pracovnej výšky vrstvy, spôsobeného rovnicou (18), zvýšiť jeho hodnota. Pretože veličiny t , q v rovnici (17) sa stanovili experimentálne a Henryho koeficient sa vypočítal pomocou Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy [13], ktorá vyjadruje presne experimentálne stanovené adsorpčné rovnováhy, musí sa vplyvom zväčšenia hodnoty kritéria dynamiky adsorpcie zvýšiť i hodnota rýchlostnej konštanty, pretože je mu priamo úmerná. Rastom koncentrácie, keďže sa prichádza do oblasti platnosti rovnice (18), rozdiely medzi hodnotami rýchlostných konštánt stanovených uvádzanými spôsobmi sa znižujú, až ich hodnoty sú prakticky navzájom rovné

Je to spôsobené tým, že vplyv uvádzaných rozdielov v oblasti nízkych koncentrácií na zakrivenie adsorpčnej izotermy sa rastom koncentrácie stále znižuje.

Je ešte potrebné porovnať experimentálne stanovené hodnoty s ich hodnotami danými teoretickými krivkami a tým stanoviť, s akou presnosťou rovnice (7, 17) vyjadrujú proces dynamiky adsorpcie v študovanej koncentračnej a rýchlostnej oblasti. Pomocou hodnôt rýchlostnej konštanty vypočítanej vyššie uvádzaným spôsobom sa vyjadrili hodnoty

$\frac{\beta}{w} \cdot L_0$, experimentálne stanovené pre rôzne Q . Zakreslili sa na obr. 2—7 pre každú

lineárnu rýchlosť plynnej zmesi rôzne označenými bodmi, spolu s ich zodpovedajúcimi teoretickými krivkami. Výsledky so zreteľom na všeobecné vyjadrenie procesu sú veľmi dobré. Dôležité je, že i v oblasti nízkych koncentrácií experimentálne stanovené hodnoty veľmi dobre spadajú do oblasti príslušnej teoretickej krivky. Vysvetľuje sa to tým, že zvýšenie zakrivenia adsorpčnej izotermy v tejto oblasti oproti priebehu danému rovnicou (18) sa odrazí iba vo zvýšení hodnoty rýchlostnej konštanty, pretože sa vypočítala pomocou experimentálne stanovených hodnôt z kritéria dynamiky adsorpcie (17), ktorému je priamo úmerná. I keď teoretické krivky pracovných výšok vrstvy a im zodpovedajúce

experimentálne stanovené hodnoty $\frac{\beta}{w} \cdot L_0$ v oblasti platnosti Freundlichovej rovnice

adsorpčnej izotermy [1, 12] a v oblasti platnosti rovníc (7, 17) majú rozdielny priebeh, z nich vyjadrené hodnoty pracovnej výšky vrstvy L_0 , ktoré sa vypočítali pomocou rýchlostných konštant z im zodpovedajúcich kritérií dynamiky adsorpcie, majú prakticky zhodnú hodnotu, veľmi blízku alebo rovnú experimentálne stanovenej hodnote. Rozdiely vo vyjadrení adsorpčných rovnováh rovnicou (18) oproti ich vyjadreniu podľa Freundlicha [13] sa teda prejavujú len v zmene hodnoty rýchlostnej konštanty, stanovenej z kritéria dynamiky adsorpcie, čo takisto poukazuje na vhodnosť jej stanovenia touto metódou.

Z obr. 2—7 je zrejmé, že rozptyl bodov v oblasti teoretických kriviek v takej širokej rýchlostnej oblasti nie je veľký a mnohé priam prechádzajú cez teoretickú krivku, čo poukazuje na vhodnosť použitia uvádzanej teórie v praxi.

Symbody

- a — rovnovážne nasýtenie váhovej jednotky adsorbenta
- a_m — maximálne nasýtenie adsorbenta podľa Langmuirovej teórie
- a_v — rovnovážne nasýtenie objemovej jednotky adsorbenta
- A — Henryho koeficient
- B — Dubininova konštantka pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia
- C_0 — pôvodná koncentrácia adsorbátu v nosnom plyne v g/m^3
- h_a — stratová výška adsorbátu
- h_v — stratová výška vrstvy
- L_0 — pracovná výška vrstvy v cm
- m — konštantka v rovnici pracovnej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy
- m_1 — množstvo adsorbátu, ktoré sa odoberá z kolóny za jednotku času
- m_2 — množstvo adsorbátu dodané do kolóny za čas t
- p — tlak pár adsorbátu v nosnom plyne v rôznych výškach pracovnej vrstvy v mm Hg
- p_0 — pôvodný tlak adsorbátu v nosnom plyne v mm Hg
- p_{r-0} — pôvodný relatívny tlak pár adsorbátu v nosnom plyne
- p_s — tlak nasýtených pár adsorbátu pri pracovnej teplote v mm Hg

- p_x — rovnovážny tlak pár adsorbátu v rôznych výškach pracovnej vrstvy v mm Hg, zodpovedajúci nasýteniu na hodnotu x
 q — stupeň nasýtenia adsorbenta na dne kontinuitne pracujúcej kolóny
 Q — stupeň koncentrácie v rôznych výškach pracovnej vrstvy
 S — prierez kolóny
 t — čas potrebný na nasýtenie adsorbenta v diferenciálnej vrstve na dne kolóny na hodnotu q
 v — molárny objem adsorbátu
 w — fiktívna lineárna rýchlosť plynnej zmesi v kolóne v cm/s
 W_0 — Dubininova konštanta pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia
 x — množstvo adsorbované v čase t v rôznych výškach pracovnej vrstvy
 x_0 — množstvo adsorbované v čase t na dne adsorpčnej kolóny
 β — rýchlostná konštanta v s^{-1}
 β_n — afinitný koeficient

Сúhrn

Odvodila sa rovnica pracovnej výšky vrstvy kontinuitne pracujúcich adsorpčných kolón pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia a vysvetlil sa vplyv veličín vystupujúcich v tejto rovnici na hodnotu pracovnej výšky vrstvy. Grafickou integráciou rovnice pracovnej výšky vrstvy sa vypočítali teoretické krivky pracovnej výšky vrstvy, ktoré sú podkladom pre materiálovú bilanciu procesu. Vychádzajúc z teórie dynamiky adsorpcie v kontinuitne pracujúcich kolónach a z materiálovej bilancie procesu, odvodilo sa kritérium dynamiky adsorpcie, ktoré charakterizuje proces dynamiky adsorpcie a umožňuje jednoduché stanovenie rýchlostnej konštanty. Platnosť odvodených rovníc sa dokázala na experimentálnom materiáli. Všetky veličiny, ktoré sa namerali v širokej koncentračnej a rýchlostnej oblasti, po prevedení na bezrozmerný tvar veľmi dobre spadajú do oblasti im zodpovedajúcej teoretickej krivky, čo poukazuje na vhodnosť použitia uvedenej teórie v praxi.

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ В НЕПРЕРЫВНО РАБОТАЮЩИХ КОЛОННАХ ДЛЯ АКТИВНОГО УГЛЯ ПЕРВОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА

Ш. КАХАНЯК, Я. ВАЛТИНИ, Ю. САУДЕРОВА

Кафедра неорганической технологии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Отвелось уравнение рабочей высоты слоя, непрерывно работающих адсорбционных колонн для активного угля первого структурного типа. Объяснилось влияние данных, находящихся в этом уравнении на величину рабочей высоты слоя. Графическим интегрированием уравнения рабочей высоты были вычислены теоретические кривые рабочей высоты слоя, которые бывают основой для вещественного баланса этого процесса. Выходя из теории динамики адсорбции в непрерывно работающих колоннах и из вещественного баланса процесса, отвелась критерия динамики адсорбции и таким образом позволяет простое определение константы скорости. Действие отведенных

уравнений было доказано на экспериментальном материале. Все величины, измерены в широкой концентрационной и скоростной областях после переведения на безразмерную форму очень хорошо легли в область им соответствующей теоретической кривой, что показывает на применимость приведенной теории в практике.

Поступило в редакцию 19. 12. 1961 г.

ADSORPTIONSDYNAMIK IN KONTINUIERLICH ARBEITENDEN KOLONNEN FÜR AKTIVKOHLE DES ERSTEN STRUKTURTYP

Š. KACHAŇÁK, J. VALTÝNI, J. SZAUDEROVÁ

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Es wurde die Gleichung der Arbeitshöhe der Schicht kontinuierlich arbeitender Adsorptionskolonnen für Aktivkohle des ersten Strukturtyps abgeleitet und der Einfluss der Grössen, welche in dieser Gleichung auftreten, auf den Wert der Arbeitshöhe der Schicht erklärt. Durch eine graphische Integration der Gleichung der Arbeitshöhe der Schicht wurden die theoretischen Kurven der Arbeitshöhe der Schicht berechnet, welche die Grundlage für die Materialbilanz des Prozesses bilden. Ausgehend von der Theorie der Adsorptionsdynamik in kontinuierlich arbeitenden Kolonnen und von der Materialbilanz des Prozesses wird das Kriterium der Adsorptionsdynamik abgeleitet, welches den Prozess der Adsorptionsdynamik charakterisiert und eine einfache Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante ermöglicht. Die Gültigkeit der abgeleiteten Gleichungen wurde auf experimentellem Material nachgewiesen. Alle Grössen, welche in einem breiten Konzentrations- und Geschwindigkeitsbereich nach der Überführung in eine dimensionslose Form gemessen wurden, fallen gut in den Bereich der ihnen entsprechenden theoretischen Kurve, ein Umstand, der auf die Eignung der Anwendung der angeführten Theorie in der Praxis hinweist.

In die Redaktion eingelangt den 19. 12. 1961

LITERATÚRA

1. Kachaňák Š., Chem. zvesti 15, 575 (1961). — 2. Kachaňák Š., Chem. zvesti 15, 590 (1961). — 3. Dubinin M. M., *Forschungen auf dem Gebiet der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Kohlenstoffadsorbenten*, Moskva 1956. — 4. Serpionova E. N., *Promyšlennaja adsorbicija gazov i parov*, Moskva 1956. — 5. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 8 (1960). — 6. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 85 (1960). — 7. Kachaňák Š., *Sborník prác o aktívnom uhli*, Praha 1960, 186. — 8. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 334 (1960). — 9. Kachaňák Š., Gaura K., Szauderová J., Chem. zvesti 16, 20 (1962). — 10. Wicke E., Kolloid-Z. 93, 129 (1940).
11. Wicke E., Kollenbach R., Kolloid-Z. 97, 135 (1941). — 12. Kachaňák Š., *Habilitačná práca*, SVŠT, Bratislava 1960. — 13. Kachaňák Š., Chem. zvesti 13, 791 (1959). — 14. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 247 (1960). — 15. Kachaňák Š., Chem. zvesti 15, 777 (1961). — 16. Kubelka F., Kolloid-Z. 55, 129 (1931). — 17. Rubiňštejn A. M., Zacharov B. A., Dokl. Akad. nauk SSSR 102, 1135 (1955); 103, 83 (1956).

Do redakcie došlo 19. 12. 1961

Adresa autorov:

Doc. inž. Štefan Kachaňák, C. Sc., inž. Ján Valtýni, inž. Júlia Szauderová, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.