

ROZBOR DYNAMIKY ADSORPCIE V KONTINUITNE PRACUJÚCICH KOLÓNACH ZO STANOVISKA ROVNÍC PRACOVNEJ VÝŠKY VRSTVY

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sa odvodili rovnice pracovnej výšky vrstvy kontinuitne pracujúcich adsorpčných kolón. V tejto stati sa zameriame na rozbor procesu, ktorý prebieha po celej dĺžke pracovnej vrstvy. Vyjadria sa rovnice, ktorými sa stanoví, v akom štádiu je v rôznych výškach vrstvy sorpčný proces. Tento rozbor a uvedené rovnice nielenže podrobne zhodnotia priebeh sýtenia v kontinuitne pracujúcej adsorpčnej vrstve, ale zároveň dajú podklad pre výpočet nielen kontinuitne, ale aj staticky pracujúcich adsorpčných kolón.

Teoretická časť

Ako sme už dokázali [1], pracovná výška vrstvy je pre každý typ adsorpčnej izotermy vyjadrená osobitnou rovnicou. V uvádzanej práci sme odvodili rovnice pre oblasť platnosti Freundlichovej a Langmuirevej rovnice adsorpčnej izotermy. Rovnica pracovnej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy je:

$$\frac{\beta}{w} L_0 = \frac{n}{1-n} \ln \frac{1 - q^n \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}}{\frac{1}{(1-q^n) \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}}} \quad (1)$$

Rovnica pracovnej výšky pre oblasť platnosti Langmuirevej rovnice adsorpčnej izotermy je:

$$\frac{\beta}{w} L_0 = \frac{1-m}{1-q \cdot (1-m)} \ln \frac{(1-q + m \cdot q - m \cdot q \cdot Q)^q}{\frac{1}{(1-q)^q \cdot Q^{1-m}}} \quad (2)$$

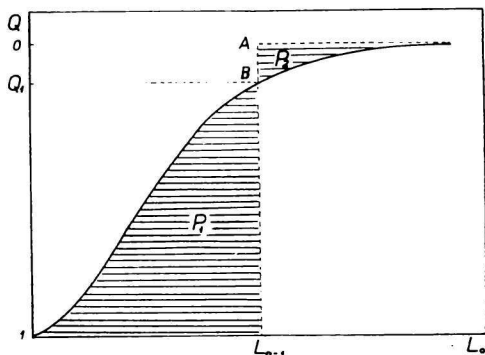
Pretože okrem L_0 a Q všetky veličiny vystupujúce v týchto rovniciach sú pre dané pracovné podmienky konštantami, rovnice priamo vyjadrujú závislosť stupňa koncentrácie od výšky po celej dĺžke pracovnej vrstvy. Táto skutočnosť umožňuje urobiť rozbor práce adsorpčnej vrstvy v celom rozsahu hodnôt Q . Zatiaľ čo na dne vrstvy je vždy $Q = 1$, druhú hraničnú podmienku musia vymedziť prevádzkové požiadavky, pretože ako vyplýva z rovníc kinetiky adsorpcie a z rovníc (1, 2), pri $Q = 0$ je $L_0 = \infty$. Zo stanoviska materiálnej bilancie procesu je dôležité určiť, ako sa v uvádzanom rozsahu hodnôt Q , teda po celej dĺžke vrstvy mení nasýtenosť adsorbenta a aká časť z množstva adsorbátu celkove dodaného do systému sa v jednotlivých výškach vrstvy a v rôznych hodnotách Q zachytí. Pretože v priebehu kontinuitne vedenej

prevádzky sa hodnota pracovnej výšky vrstvy nemení [2], tento rozbor umožňuje vykonať celkovú bilanciu procesu i stanovenie jeho optimálnych podmienok.

Nasýtenosť vrstvy v jej rôznych výškach budeme vyjadrovať stupňom nasýtenia vrstvy δ_v a vzťahovať na nasýtenosť adsorbenta na dne adsorpčnej kolóny, ktorá je predpísaná prevádzkou a v celom jej priebehu je konštantná. Stupeň nasýtenia vrstvy je definovaný pomerom množstva, ktoré vrstva v danej výške a jej prislúchajúcej hodnote Q adsorbovala, k množstvu, ktoré je potrebné na jej nasýtenie pri odbere z kontinuítne pracujúcej kolóny. Táto bezrozmerná veličina bude na dne vrstvy vyjadrená hodnotou 1 a po dĺžke vrstvy s poklesom hodnoty Q bude sa i jej hodnota zmenšovať. Množstvo, ktoré adsorbuje objemová jednotka adsorbenta pri jej odbere z kontinuítne pracujúcej kolóny, vyjadríme súčinom $q \cdot a_v$, kde a_v je rovnovážne nasýtenie objemovej jednotky adsorbenta, ktoré sa vyhodnotí z merania adsorpčných rovnováh, a q je prevádzkou predpísaný stupeň nasýtenia adsorbenta, ktorý v rovnicach (1, 2) vystupuje ako konštanta. Na nasýtenie vrstvy o výške L_0 , v ktorej stupeň koncentrácie má ľubovoľnú hodnotu v rozsahu $1 > Q > 0$, na hodnotu $q \cdot a_v$ je potrebné množstvo $q \cdot a_v \cdot S \cdot L_0$, kde S je prierez vrstvy. Pretože táto maximálna nasýtenosť vrstvy sa dosiahne len na dne kolóny, skutočná nasýtenosť vrstvy je menšia. Uvádzané množstvo dostačuje len na maximálne nasýtenie vrstvy o výške $L_0 - h_v$ a celkové množstvo, ktoré vrstva skutočne adsorbovala, vyjadruje výraz $q \cdot a_v \cdot S \cdot (L_0 - h_v)$. Toto množstvo sa nazýva dynamickou aktivitou vrstvy a označuje sa a_D . Veličinu h_v nazveme stratovou výškou vrstvy. Predstavuje výšku vrstvy, ktorá sa na hodnotu $q \cdot a_v$ nasýti množstvom, ktoré je potrebné ešte do systému dodať, aby celá vrstva bola nasýtená na túto hodnotu. Ináč povedané, keby sme množstvo, ktoré vrstva pri daných pracovných podmienkach adsorbovala, prepočítali na nasýtenosť na dne kolóny, takto nasýtený adsorbent by predstavoval vrstvu o výške L_0 zmenšenú o hodnotu h_v . Z uvedeného vyplýva, že stupeň nasýtenia vrstvy je vyjadrený rovnicou

$$\delta_v = \frac{L_0 - h_v}{L_0} \quad (3)$$

Táto rovnica nepostačuje na vyjadrenie stupňa nasýtenia vrstvy, pretože v nej vystupuje neznáma veličina h_v , ktorú zatiaľ môžeme pokladať za fiktívnu. Je obdobou stratovej výšky N. A. Šilova a W. Mecklenburga [3, 4], i keď nie je s ňou totožná. Na všeobecné vyjadrenie veličiny δ_v treba stratovú výšku h_v vyjadriť ako funkciu veličín q , Q ktoré predpisuje prevádzka. Pri riešení tohto problému budeme vychádzať zo schémy na obr. 1, kde je v súradniciach L_0 , Q zakreslená krivka pracovnej výšky vrstvy. Hoci rovnice tejto krivky poznáme, budeme zatiaľ uvažovať všeobecne. Nech za výškou L_{0-1} je plyn vyčistený na ľubovoľnú hodnotu Q_1 . Pretože Q sa mení v rozsahu 0 — 1,



Obr. 1. Schéma materiálovej bilancie kontinuitne pracujúcej adsorpčnej vrstvy.

výšku L_{0-1} vyjadruje zároveň plocha $OIL_{0-1}A$. Z uvedeného vyplýva, že veličinu $L_{0-1} - h_v$ vyjadruje plocha $OIAB$ a veličinu h_v plocha P_1 . Stratovú výšku vrstvy môžeme teda vo všeobecnosti vyjadriť rovnicou

$$h_v = \int_0^{L_0} (1 - Q) dL_0 \quad (4)$$

Ako je zrejmé zo schémy na obr. 1, môžeme stratovú výšku vrstvy vyjadriť aj rovnicou

$$h_v = (1 - Q) \cdot L_0 - \int_0^1 L_0 dQ \quad (5)$$

Rovnice (4, 5) umožňujú vyjadriť rovnice stratovej výšky vrstvy pomocou veličín predpísaných prevádzkou. Zameriame sa na ich vyjadrenie pre oblasť platnosti dvoch najdôležitejších typov adsorpčných izoteriem, a to Langmuirovu a Freundlichovu.

Pri riešení pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy možno použiť obidve rovnice, pričom rovnica (5) umožňuje zväčša jednoduchší postup. Pri použití rovnice (4) sa za Q dosadí príslušný výraz z rovnice (1):

$$h_v = \int_0^{L_0} 1 - \left[(1 - q^n) \cdot e^{\frac{1-n}{n} \cdot \frac{\beta}{w} \cdot L_0} + q^n \right]^{\frac{n}{n-1}} dL_0 \quad (6)$$

Po vyriešení rovnice sa za L_0 opäť dosadí výraz z rovnice (1), čím veličina h_v je takisto ako L_0 vyjadrená ako funkcia Q .

Pri použití rovnice (5) sa táto pomocou rovnice (1) upraví na tvar

$$\frac{1-n}{n} \cdot \frac{\beta}{w} \cdot h_v = (1-Q) \cdot \ln \frac{1 - q^n \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}}{(1 - q^n) \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}} - \int_0^1 \ln \frac{1 - q^n \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}}{(1 - q^n) \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}} dQ \quad (7)$$

Na výpočet stratovej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Langmuirevej rovnice adsorpčnej izotermy je možné použiť len rovnicu (5). Rovnica (4) je riešiteľná iba pre $m = 0,5$ [5], pričom je potrebné uplatniť niektoré zjednodušenia, čo je na úkor presnosti. Po dosadení za L_0 z rovnice (2) do rovnice (5) vychádza:

$$\frac{1-q \cdot (1-m)}{1-m} \cdot \frac{\beta}{w} \cdot h_v = (1-Q) \cdot \ln \frac{(1-q+m \cdot q-m \cdot q \cdot Q)^q}{(1-q)^q \cdot Q^{\frac{1}{1-m}}} - \int_Q^1 \ln \frac{(1-q+m \cdot q-m \cdot q \cdot Q)^q}{(1-q)^q \cdot Q^{\frac{1}{1-m}}} dQ \quad (8)$$

Tým sú rovnice stratových výšok vrstvy jednoznačne určené ako funkcie stupňa koncentrácie Q v celom jeho rozsahu $1 > Q > 0$, pretože veličiny q , n , m , w , β vystupujúce v týchto rovniciach stanovujú prevádzkové podmienky. Okrem lineárnej rýchlosti plynnej zmesi w prevádzka predpíše požadovaný stupeň nasýtenia pri odbere z kolóny q , ktorý je v priebehu celej prevádzky konštantný. Konštanty n , m , ktoré vyjadrujú zakrivenie adsorpčnej izotermy, a rýchlostná konštanta β sú špecifické pre použitý druh adsorbenta a adsorbátu a vyhodnotia sa z merania kinetiky adsorpcie a adsorpčných rovnováh [6].

Rovnice (6, 7) pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy sú riešiteľné len pre každú hodnotu konštanty n osobitne. Z uvedených dôvodov táto rovnica adsorpčnej izotermy, ktorá v prípade pórovitých adsorbentov a pri nízkych tlakoch pár adsorbátu je najvhodnejšia, a preto v praxi veľmi zaužívaná, pri rozbere problému dynamiky adsorpcie sa zatiaľ neuplatňuje [2]. Tento problém sa dá vyriešiť tak, že hodnota konštanty n sa v praxi mení v pomerne úzkej oblasti 0,2—1 [7], a keď vyriešime sústavu pre päť, šesť hodnôt tejto konštanty, je možné hodnoty ležiace medzi jednotlivými stanovenými údajmi pomerne presne extrapolovať z grafov teoretických kriviek. Rovnice (6, 7) sa riešili pre 6 hodnôt konštanty n ležiacich v uvádzanom rozsahu. Rovnice sú:

$$n = \frac{1}{4}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_v = \frac{1}{3} \ln \frac{1-q^4 \cdot Q^3}{(1-q^4) \cdot Q^3} + \frac{1}{6q^{\frac{4}{3}}} \ln \frac{(q^{\frac{8}{3}} \cdot Q^2 + q^{\frac{4}{3}} \cdot Q + 1) \cdot (1-Q^{\frac{4}{3}})^2}{(q^{\frac{8}{3}} + q^{\frac{4}{3}} + 1) \cdot (1-q^{\frac{4}{3}} \cdot Q)^2} - \frac{1}{\sqrt[3]{3} q^{\frac{4}{3}}} \cdot \left(\arctg \frac{2 + q^{\frac{4}{3}} \cdot Q}{\sqrt[3]{3} q^{\frac{4}{3}} \cdot Q} - \arctg \frac{2 + q^{\frac{4}{3}}}{\sqrt[3]{3} q^{\frac{4}{3}}} \right) \quad (9)$$

$$n = \frac{1}{3}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_v = \frac{1}{2} \ln \frac{1-q^3 \cdot Q^2}{(1-q^3) \cdot Q^2} + \frac{1}{2q^{\frac{3}{2}}} \ln \frac{(1-q^{\frac{3}{2}}) \cdot (1+q^{\frac{3}{2}} \cdot Q)}{(1+q^{\frac{3}{2}}) \cdot (1-q^{\frac{3}{2}} \cdot Q)} \quad (10)$$

$$n = \frac{1}{2}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_v = \ln \frac{1-q^2 \cdot Q}{(1-q^2) \cdot Q} + \frac{1}{q^2} \cdot \ln \frac{1-q^2}{1-q^2 \cdot Q} \quad (11)$$

$$n = \frac{2}{3}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_v = 2 \ln \frac{1-q^{\frac{3}{2}} \cdot Q^{\frac{1}{2}}}{(1-q^{\frac{3}{2}}) \cdot Q^{\frac{1}{2}}} - \frac{2}{q^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(\ln \frac{1-q^{\frac{3}{2}} \cdot Q^{\frac{1}{2}}}{1-q^{\frac{3}{2}}} + q^{\frac{3}{2}} \cdot Q^{\frac{1}{2}} - q^{\frac{3}{2}} \right) \quad (12)$$

$$n = \frac{3}{4}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_v = 3 \ln \frac{1 - q^{\frac{4}{3}} \cdot Q^{\frac{1}{3}}}{(1 - q^{\frac{4}{3}}) \cdot Q^{\frac{1}{3}}} - \frac{3}{q^{\frac{4}{3}}} \cdot \left(\ln \frac{1 - q^{\frac{4}{3}} \cdot Q^{\frac{1}{3}}}{1 - q^{\frac{4}{3}}} + \right. \\ \left. + q^{\frac{4}{3}} \cdot Q^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{2} q^{\frac{8}{3}} \cdot Q^{\frac{2}{3}} - q^{\frac{4}{3}} - \frac{1}{2} q^{\frac{8}{3}} \right) \quad (13)$$

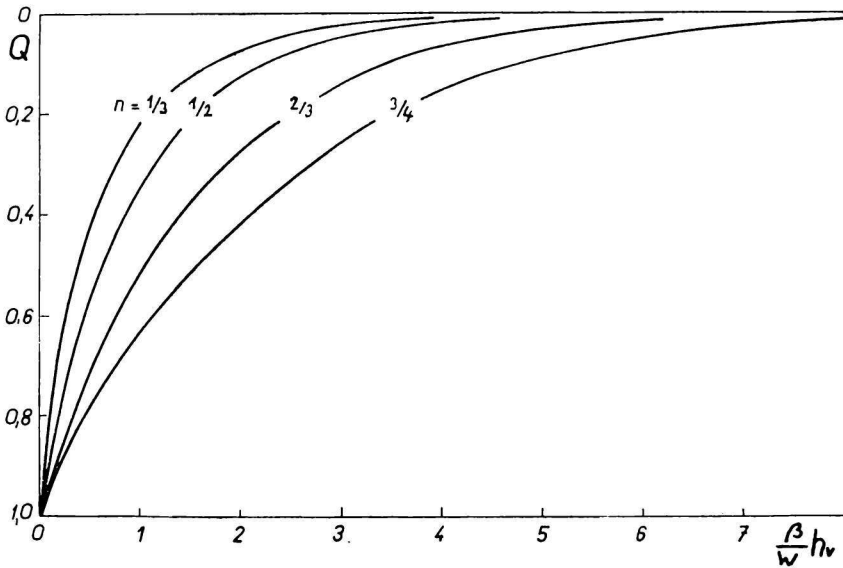
$$n = \frac{4}{5}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_v = 4 \ln \frac{1 - q^{\frac{5}{4}} \cdot Q^{\frac{1}{4}}}{(1 - q^{\frac{5}{4}}) \cdot Q^{\frac{1}{4}}} - \frac{4}{q^{\frac{5}{4}}} \cdot \left[\ln \frac{1 - q^{\frac{5}{4}} \cdot Q^{\frac{1}{4}}}{1 - q^{\frac{5}{4}}} + \right. \\ \left. + q^{\frac{5}{4}} \cdot (Q^{\frac{1}{4}} - 1) + \frac{q^{\frac{5}{2}}}{2} \cdot (Q^{\frac{1}{2}} - 1) + \frac{q^{\frac{15}{4}}}{3} \cdot (Q^{\frac{3}{4}} - 1) \right] \quad (14)$$

Matematickým rozborom problému [6] sa odvodila všeobecná rovnica na výpočet stratových výšok vrstvy, ktorá platí pre širokú priemyselne dôležitú oblasť hodnôt konštanty n od 0,5 do 1. Vo všeobecnosti platná rovnica stratovej výšky vrstvy pre túto oblasť je:

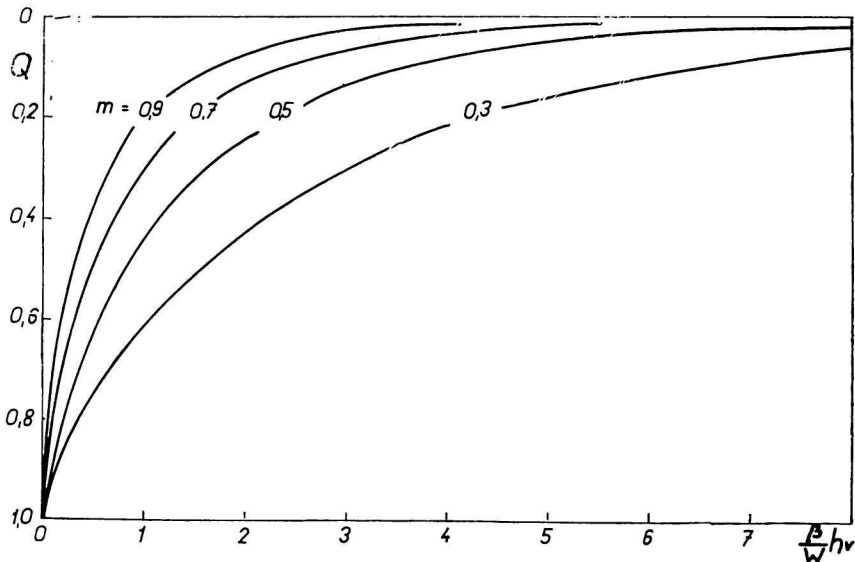
$$\frac{\beta}{w} \cdot h_v = \frac{n}{1-n} \ln \frac{1 - q^{\frac{1}{n}} \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}}{(1 - q^{\frac{1}{n}}) \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}} - \frac{n \cdot q^{n-1}}{1-n} \left[\ln \frac{1 - q^{\frac{1}{n}} \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}}{1 - q^{\frac{1}{n}}} + \right. \\ \left. + \sum_{x=1}^{\frac{2n-1}{1-n}} \frac{q^x}{x} \cdot (Q^{\frac{(1-n) \cdot x}{n}} - 1) \right] \quad (15)$$

V rovnici (15) vystupuje rad, do ktorého sa dosadia hodnoty 1, 2, 3 atď., až do hranice, ktorú určuje výraz $\frac{2n-1}{1-n}$. Ak sa pomocou tejto rovnice vypočíta stratová výška vrstvy napríklad pre $n = 1/2$; $2/3$; $3/4$; $4/5$, dospejeme k rovniciam (11–14), ktoré sa predtým riešili zložitou integráciou. Rovnica (15) umožňuje teda jednoduchý výpočet stratovej výšky vrstvy pre rozsah hodnôt konštanty n od 0,5–1.

Pretože rovnice (9–14) sú bezrozmerné a veličina q je konštantou, ktorú predpíšu prevádzkové požiadavky, je možné pomocou nich zostrojiť teoretické krivky závislosti $\frac{\beta}{w} \cdot h_v$ od Q po celej dĺžke pracovnej vrstvy. Na obr. 2 sú tieto krivky zakreslené pre rôzne hodnoty konštanty n a $q = 0,99$. Na dne vrstvy, kde $Q = 1$, je $h_v = 0$, pretože stupeň nasýtenia adsorbenta pri jeho odbere z kolóny sa rovná q . Po celej dĺžke vrstvy sa hodnota h_v zväčšuje, až pri $Q = 0$ dosahuje hodnotu ∞ , pretože podľa rovníc kinetiky adsorpcie takéto vyčistenie plynu sa dosiahne len pri $t = \infty$. Vzrastom hodnoty konštanty n sa hodnota pracovnej výšky vrstvy pri konštantnom Q predlžuje, pretože v tom istom smere sa znižuje zakrivenie adsorpčnej izotermy, hnacia sila procesu sa znižuje a teda stratová výška vrstvy sa musí predlžovať.



Obr. 2. Teoretické krivky stratovej výšky vrstvy vypočítané pre rôzne hodnoty konštanty n Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy a pre $q = 0,99$.



Obr. 3. Teoretické krivky stratovej výšky vrstvy vypočítané pre rôzne hodnoty konštanty m Langmuirevej rovnice adsorpčnej izotermy a pre $q = 0,99$.

Riešením rovnice (8) sa dospelo k rovnici pracovnej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy:

$$\frac{\beta}{w} \cdot h_v = \frac{1}{1-q \cdot (1-m)} \cdot \left[\frac{1-m}{m} \cdot (m \cdot Q - m \cdot q \cdot Q + q - 1) \ln \frac{1-q + m \cdot q \cdot (1-Q)}{1-q} - \ln Q + Q + q \cdot (1-m) \cdot (1-Q) - 1 \right] \quad (16)$$

Na rozdiel od rovníc (9—14) je teda v oblasti platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy stratová výška vrstvy určená pre celý rozsah hodnôt konštanty m jednou rovnicou. Hodnota tejto konštanty [5] sa môže meniť od 0 do 1. Na obr. 3 sú zakreslené teoretické krivky stratovej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy, pre rôzne hodnoty konštanty m a $q = 0,99$. I keď sa rovnice (16) a (9—14) podstatne od seba líšia, priebeh ich teoretických kriviek je veľmi podobný. Rastom hodnoty konštanty m sa pri tom istom Q stratová výška vrstvy znižuje, pretože v tom istom zmysle sa zvyšuje zakrivenie adsorpčnej izotermy [5].

Tým, že stratová výška vrstvy sa vyjadřila ako funkcia jednej premennej Q , ktorú predpisujú prevádzkové podmienky, je stupeň nasýtenia vrstvy v jej rôznych výškach podľa rovnice (3) jednoznačne určený. Po dosadení L_0 z rovníc (1, 2) do tejto rovnice možno takisto vyhodnotiť teoretické krivky závislosti stupňa nasýtenia vrstvy od Q v celom jej rozsahu. Keďže sa však v praxi vyhodnocuje Q pre predtým predpísané L_0 , stačí stanoviť iba hodnotu h_v a spolu s ňou dosadiť do rovnice (3) príslušnú výšku L_0 .

Podobne je vhodné zostrojiť nomogram závislosti δ_v od L_0 pre rôzne hodnoty Q . Vychádza sa z rovníc (9—16), ktoré môžeme vo všeobecnosti vyjadriť rovnicou

$$h_v = \frac{w}{\beta} \cdot f(Q) \quad (17)$$

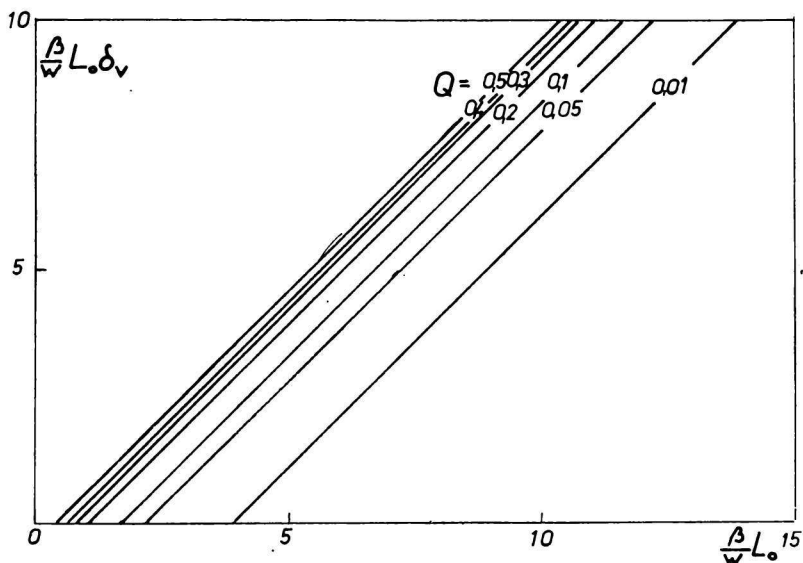
Po dosadení tejto veličiny do rovnice (3) a po úprave vychádza:

$$\frac{\beta}{w} \cdot L_0 \cdot \delta_v = \frac{\beta}{w} \cdot L_0 - f(Q) \quad (18)$$

Pomocou tejto rovnice sa zostrojí nomogram v súradniciach $\frac{\beta}{w} L_0 \delta_v$, $\frac{\beta}{w} L_0$, do ktorého sa zakreslia priamky pre rôzne hodnoty stupňa koncentrácie Q . Funkcia $f(Q)$ sa pre dané Q vypočíta z rovníc (9—16). Pre hodnoty L_0 , Q , ktoré sú dané prevádzkovými podmienkami, odčíta sa z nomogramu veličina $\frac{\beta}{w} L_0 \delta_v$, z ktorej sa vypočíta stupeň nasýtenia vrstvy. Na obr. 4 sa uvádza nomogram pre $q = 0,99$ a $n = 1/3$. Za týchto podmienok sa robili aj vlastné pokusy.

Pre materiálóvu bilanciu procesu je rovnako dôležité stanoviť využitie adsorbátu v celom rozsahu hodnôt Q pracovnej výšky vrstvy. Budeme ho

vyjadrovať stupňom využitia adsorbátu, ktorý je definovaný pomerom množstva, ktoré vrstva v danej výške a jej prislúchajúcej hodnote Q adsorbovala, k množstvu celkove dodanému do systému. Ako sme už uviedli, množstvo, ktoré adsorbuje vrstva, vyjadruje výraz $q \cdot a_v \cdot S \cdot (L_0 - h_v)$. Množstvo celkove dodané do systému je potom definované súčinom $q \cdot a_v \cdot S \cdot (L_0 - h_v + h_a)$. K množstvu, ktoré vrstva adsorbovala, treba pripočítať množstvo $q \cdot a_v \cdot S \cdot h_a$, ktoré cez vrstvu preniklo. Veličinu h_a nazveme stratovou výškou adsor-



Obr. 4. Nomogram na výpočet stupňa nasýtenia kontinuítne pracujúcej adsorpčnej vrstvy, zostrojený pre rôzne hodnoty stupňa nasýtenia Q pri $q = 0,99$ a $n = 1/3$.

bátu. Predstavuje výšku vrstvy, ktorá sa nasýti na hodnotu $q \cdot a_v$ množstvom preniknutým cez vrstvu pri príslušnom vyčistení na hodnotu Q . Stupeň využitia adsorbátu je teda vyjadrený rovnicou

$$\delta_a = \frac{L_0 - h_v}{L_0 - h_v + h_a} \quad (19)$$

Veličiny L_0 , h_v sú definované vyššie uvedenými rovnicami; je potrebné stanoviť teda len stratovú výšku h_a . Pretože Q sa mení v rozsahu 0 — 1, veličinu $L_0 - h_v$ určuje na obr. 1 plocha $IOAB$ a stratovú výšku adsorbátu plocha P_2 . Potom platí:

$$h_a = \int_0^Q L_0 dQ - Q \cdot L_0 \quad (20)$$

Rovnica (20) sa opäť riešila pre rôzne hodnoty konštanty n v celom ich dôležitom rozsahu [6]. Výsledné rovnice sú:

$$n = \frac{1}{4}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_a = \frac{1}{3} \cdot \left[\frac{1}{q^{\frac{4}{3}}} \ln \frac{(q^{\frac{8}{3}} \cdot Q^2 + q^{\frac{4}{3}} \cdot Q + 1)^{\frac{1}{2}}}{1 - q^{\frac{4}{3}} \cdot Q} - 2q^{\frac{4}{3}} + 2 + \right. \\ \left. + \sqrt{3} \cdot \left(\operatorname{arctg} \frac{1 + 2q^{\frac{4}{3}}}{\sqrt{3} q^{\frac{4}{3}}} + \operatorname{arctg} \frac{1 + 2q^{\frac{4}{3}}}{\sqrt{3}} - \frac{1}{q^{\frac{4}{3}}} \operatorname{arctg} \frac{2 + q^{\frac{4}{3}} \cdot Q}{\sqrt{3} q^{\frac{4}{3}} \cdot Q} - \operatorname{arctg} \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} \right) \right] \quad (21)$$

$$n = \frac{1}{3}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_a = -\frac{1}{3} \ln \frac{1 + q^{\frac{3}{2}} \cdot Q}{2q^{\frac{3}{2}} \cdot Q} \quad (22)$$

$$n = \frac{1}{2}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_a = \frac{1}{q^2} \ln \frac{1}{1 - q^2 \cdot Q} \quad (23)$$

$$n = \frac{2}{3}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_a = \frac{2}{q^3} \ln \frac{1}{1 - q^2 \cdot Q^{\frac{1}{2}}} - \frac{2}{q^2} \cdot Q^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

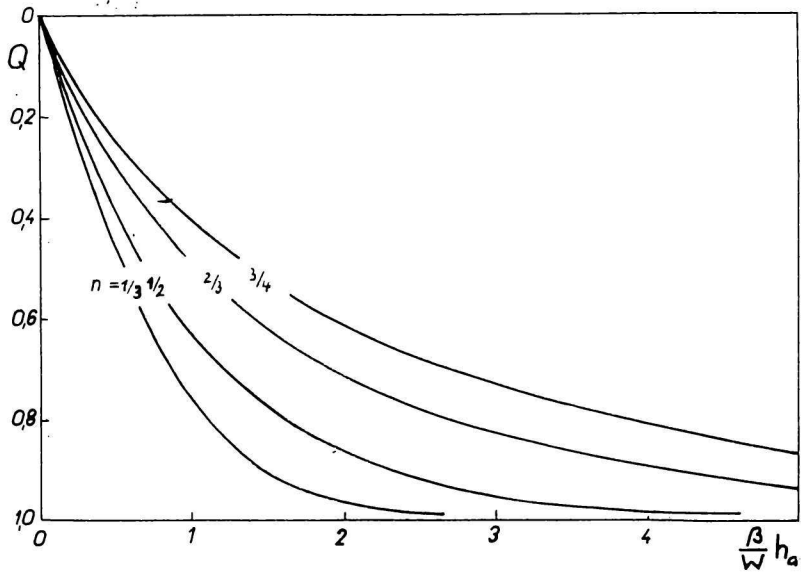
$$n = \frac{3}{4}; \quad \frac{\beta}{w} \cdot h_a = \frac{3}{q^4} \ln \frac{1}{1 - q^{\frac{4}{3}} \cdot Q^{\frac{1}{3}}} - \frac{3}{q^3} \left(q^{\frac{1}{3}} \cdot Q^{\frac{1}{3}} + \frac{q^{\frac{5}{3}} \cdot Q^{\frac{2}{3}}}{2} \right) + \\ + \frac{5}{2q^3} \left(q^{\frac{5}{3}} - q^{\frac{4}{3}} - q^{\frac{1}{3}} + 1 \right) \quad (25)$$

Pomocou týchto rovníc sa zostrojili teoretické krivky závislosti $\frac{\beta}{w} h_a$ od Q pre rôzne hodnoty konštanty n a $q = 1$ (obr. 5). Na dne vrstvy, kde $Q = 1$, limituje veličina h_a k nekonečnu, lebo stupeň využitia adsorbátu na dne kolóny sa rovná nule. Po dĺžke vrstvy sa hodnota h_a znižuje, až pri $Q = 0$ je $h_a = 0$ a stupeň využitia adsorbátu je $\delta_a = 1$, pretože nedochádza k preniku adsorbátu za vrstvu. Rastom hodnoty konštanty n sa pri tom istom Q hodnota h_a zväčšuje, pretože v tom istom zmysle klesá zakrivenie adsorpčnej izotermy.

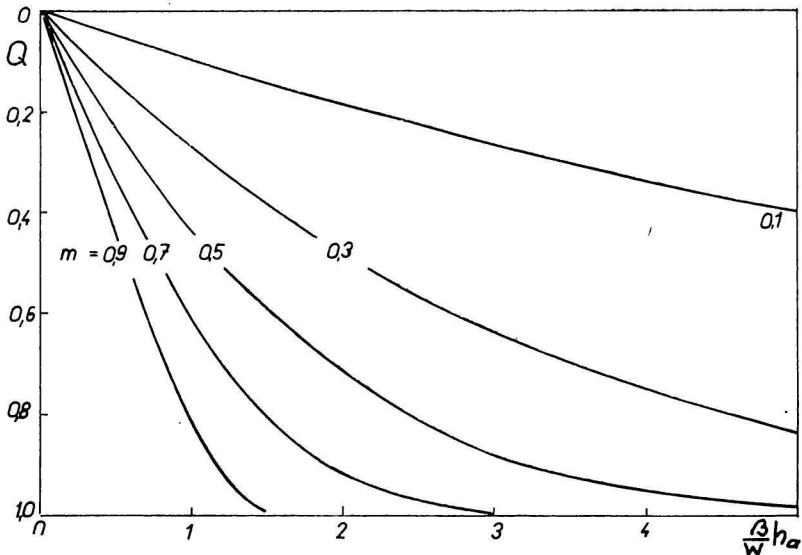
Výsledná rovnica stratovej výšky adsorbátu pre oblasť platnosti Langmuirevej rovnice adsorpčnej izotermy, ktorá sa vypočítala pomocou rovníc (2, 20), je:

$$\frac{\beta}{w} \cdot h_a = \frac{1 - m}{m \cdot (1 - m + m \cdot q)} \cdot \left[(q - m \cdot q \cdot Q - 1) \cdot \ln \frac{1 - q + m \cdot q \cdot (1 - Q)}{1 - q} + \right. \\ \left. + (1 + q + m \cdot q) \cdot \ln \frac{1 - q + m \cdot q}{1 - q} \right] + Q \quad (26)$$

Opäť platí pre celý rozsah hodnôt konštanty m . Na obr. 6 sú zakreslené teoretické krivky závislosti $\frac{\beta}{w} h_a$ od Q , vypočítané pre rôzne hodnoty konštanty m a $q = 1$. I keď rovnice (21–25) a (26) sa navzájom značne líšia, priebeh ich teoretických kriviek je opäť veľmi podobný. Rastom konštanty



Obr. 5. Teoretické krivky stratovej výšky adsorbátu vypočítané pre rôzne hodnoty konštanty n Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy a pre $q = 1$.



Obr. 6. Teoretické krivky stratovej výšky adsorbátu vypočítané pre rôzne hodnoty konštanty m Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy a pre $q = 1$.

m sa pre príslušné Q stratová výška adsorbátu znovu znižuje, pretože v tom istom zmysle sa zvyšuje koncentračný spád. Keďže všetky veličiny vystupujúce v rovnici (19) sme už definovali ako funkcie stupňa koncentrácie Q , môžeme pomocou nich zostrojiť teoretické krivky závislosti δ_a od Q .

Vyššie načrtnutá teória umožňuje urobiť materiálovú bilanciu procesu zo stanoviska využitia adsorbenta i adsorbátu po celej dĺžke pracovnej výšky vrstvy. Hodnotia ho dva proti sebe pôsobiace faktory δ_v , δ_a . Čím vyššia je hodnota stupňa nasýtenia adsorbenta, tým nižšia je v tom istom štádiu procesu hodnota stupňa využitia adsorbátu. Je to prirodzené, pretože čím viac chceme využiť adsorbent, tým menšie požiadavky musíme klásť na vyčistenie plynu. Pre ich vzájomný súvis z rovníc (3, 19) vychádza:

$$\delta_v = \frac{h_a}{L_0} \cdot \frac{\delta_a}{1 - \delta_a} \quad (27)$$

Experimentálna časť

Sledovala sa adsorpcia sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon hrušovskej výroby. Metodiku, ako aj experimentálnu techniku stanovenia adsorpčných rovnováh [8], kinetiky [9] i vlastné merania dynamiky adsorpcie, pri ktorých sa použila nová metóda na stanovenie adsorpčných izochrón, sme už opísali [1]. Uvedieme preto len spôsob vyhodnotenia veličín odvodených v teoretickej časti a výsledky.

Pokus sa robil [1] na dvakrát s tou istou vrstvou adsorbenta, ktorá sa rozvrstvila do ôsmich za sebou zaradených kolón, v úzkom časovom rozpätí času t , ktorý je potrebný na nasýtenie adsorbenta na dne vrstvy na hodnotu q . Čas prvého sýtenia t_1 je vyjadrený rozdielom $t - \Delta t$ a čas druhého sýtenia t_2 hodnotou $t + \Delta t$. Množstvo adsorbátu, ktoré vrstva adsorbovala v jednotlivých výškach, označíme pre čas t_1 veličinou a_1 a pre čas t_2 veličinou a_2 . Množstvo, ktoré adsorbovala v čase t_1 celá vrstva, označíme a_{1m} a v čase t_2 a_{2m} .

Ak pripustíme zjednodušenie, že v úzkom časovom rozpätí $2\Delta t$ rastie množstvo adsorbované v rôznych výškach vrstvy lineárne s časom, bude stupeň koncentrácie v rôznych výškach vrstvy vyjadrený rovnicou

$$Q = 1 - \frac{a_2 - a_1}{a_{2m} - a_{1m}} \quad (28)$$

Dynamická aktivita vrstvy a_D , ktorá je totožná s veličinou $q \cdot a_v \cdot S \cdot (L_0 - h_v)$ uvedenou v teoretickej časti, je potom definovaná:

$$a_D = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (29)$$

Množstvo, ktoré adsorbovala celá vrstva adsorbenta v čase t , vyjadruje výraz

$$a_{Dm} = \frac{a_{1m} + a_{2m}}{2} \quad (30)$$

Stupeň nasýtenia vrstvy v jej rôznych výškach je potom daný pomerom

$$\delta_v = \frac{a_D}{q \cdot a_v \cdot S \cdot L_0} \quad (31)$$

Z rovníc (3, 31) pre stratovú výšku vrstvy vychádza:

$$h_v = L_0 - \frac{a_D}{q \cdot a_v \cdot S} \quad (32)$$

Stupeň využitia adsorbátu v rôznych výškach vrstvy vyjadruje pomer

$$\delta_a = \frac{a_D}{a_{Dm}} \quad (33)$$

Pre stratovú výšku adsorbátu z rovníc (19, 32, 33) vychádza:

$$h_a = \frac{a_{Dm} - a_D}{q \cdot a_v \cdot S} \quad (34)$$

Pokusy sa vykonali pri 22 °C. Rýchlostné i koncentračné podmienky pokusov, ktorých podrobné výsledky uvádzame v [6], volili sa tak, aby pojali celú priemyselne dôležitú oblasť. Koncentrácia sírouhlika vo vzduchu sa menila od 6 do 58 g/m³ a lineárna rýchlosť plynnej zmesi od 15,5 do 49,8 cm/s. Pomocou rovníc (28—34) sa z experimentálne stanovených hodnôt vypočítali veličiny Q , h_v , δ_v , h_a , δ_a . Veličina a_v sa vyhodnotila pomocou adsorpčnej izotermy a sypnej váhy adsorbenta a za q sa dosadzovala hodnota 0,99, pretože pri všetkých pokusoch bola nasýtenosť adsorbenta na dne vrstvy 99 %. Pomocou výsledkov získaných pri meraní kinetiky adsorpcie sa stratové výšky h_v , h_a previedli na bezrozmerné argumenty $\frac{\beta}{w} h_v$, $\frac{\beta}{w} h_a$. Podrobné údaje uvádzame v [6].

Pomocou rovníc odvodených v teoretickej časti sa vyjadrili rovnice teoretických kriviek uvádzaných veličín pre použité pracovné podmienky. Pretože adsorpčné rovnováhy sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon dobre vyjadruje Freundlichova rovnica adsorpčnej izotermy a hodnota konštanty n bola 0,366 [1] (táto hodnota je blízka jednej tretine), na výpočet stratovej výšky vrstvy použijeme rovnicu (10). Po úprave vychádza:

$$\frac{\beta}{w} \cdot h_v = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - 0,970 Q^2}{0,030 Q^2} + 0,508 \ln \frac{1 + 0,985 Q}{1 - 0,985 Q} - 2,480 \quad (35)$$

Po dosadení za L_0 a h_v do rovnice (3) je rovnica teoretickej krivky stupňa využitia adsorbátu vyjadrená rovnicou

$$\delta_v = \frac{4,959 - 1,015 \ln \frac{1 + 0,985 Q}{1 - 0,985 Q}}{\ln \frac{1 - 0,970 Q^2}{0,030 Q^2}} \quad (36)$$

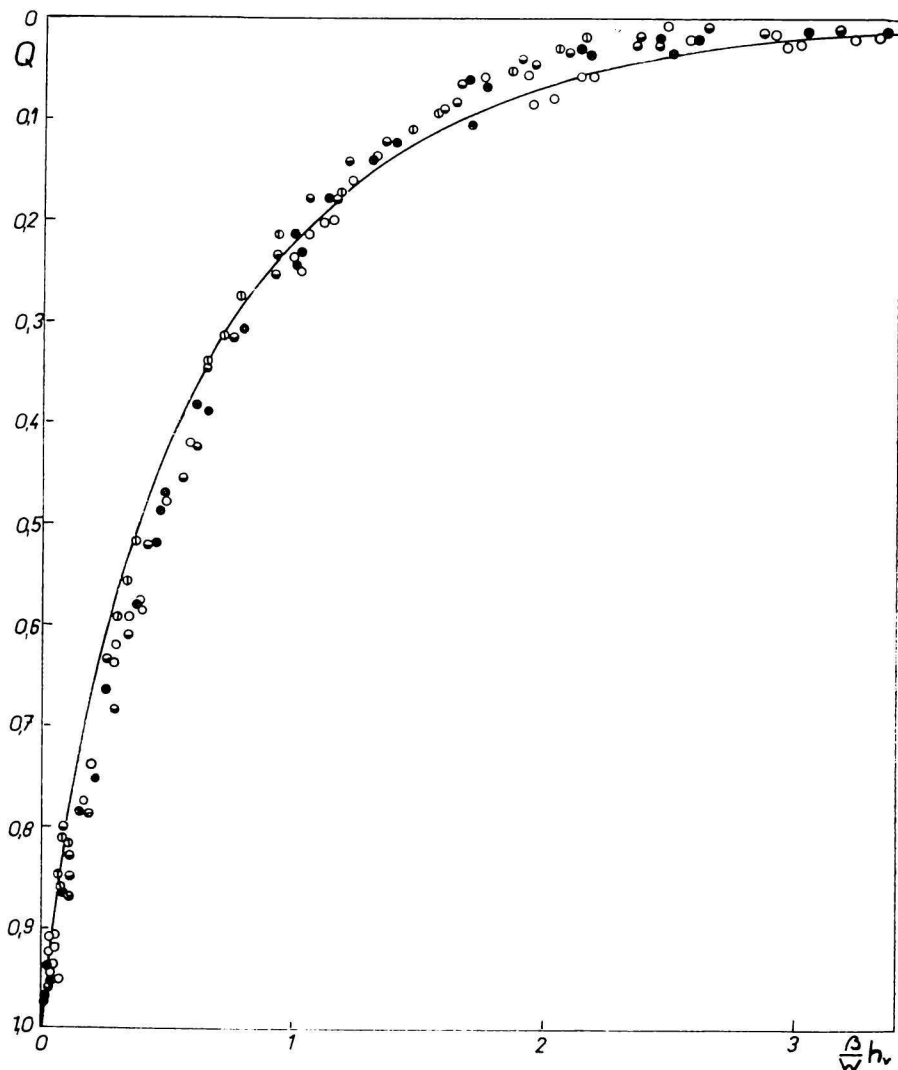
Pre stratovú výšku adsorbátu z rovnice (22) vychádza:

$$\frac{\beta}{w} \cdot h_a = 0,508 \ln \frac{1 + 0,985 Q}{1 - 0,985 Q} \quad (37)$$

Rovnica stupňa využitia adsorbátu pre uvádzané pracovné podmienky sa vyjadrila pomocou rovníc (1, 19, 35, 37):

$$\delta_a + 1 - 0,205 \ln \frac{1 + 0,985 Q}{1 - 0,985 Q} \quad (38)$$

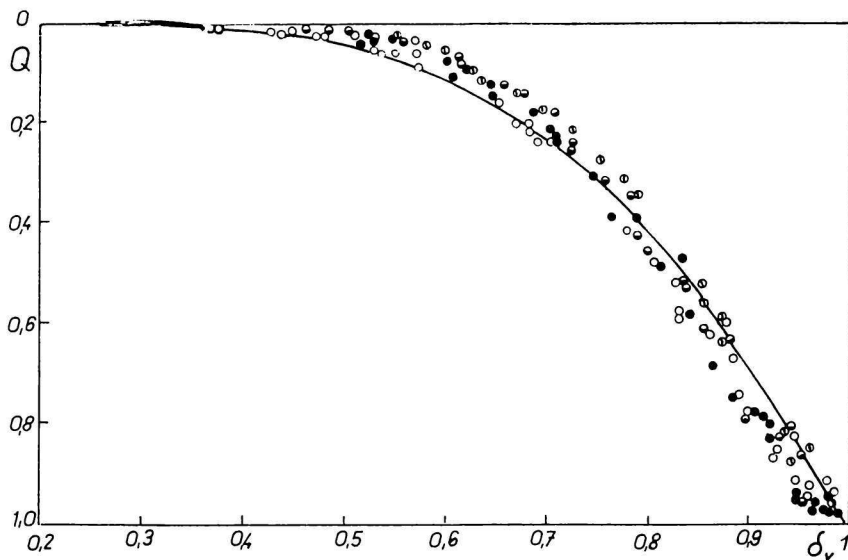
Pomocou týchto rovníc sa zostrojili teoretické krivky závislosti $\frac{\beta}{w} h_v$, δ_v , $\frac{\beta}{w} h_a$, δ_a od stupňa koncentrácie Q v celom jeho rozsahu (obr. 7—10). Do grafov sa zakreslili experimentálne stanovené hodnoty týchto veličín, ktoré sa vypočítali pomocou rovníc (28—34) [6]. Body sú pre každú lineárnu rýchlosť plynnej zmesi rôzne označené. Všetky spoločne spadajú do oblasti teoretických kriviek a mnohé z nich, najmä pri vysokých



Obr. 7. Teoretická krivka stratovej výšky vrstvy pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri rôznych koncentráciách a lineárnych rýchlostiach.

| w | |
|--------|--------|
| ○ 15,5 | ◐ 36,0 |
| ● 26,4 | ◑ 49,8 |

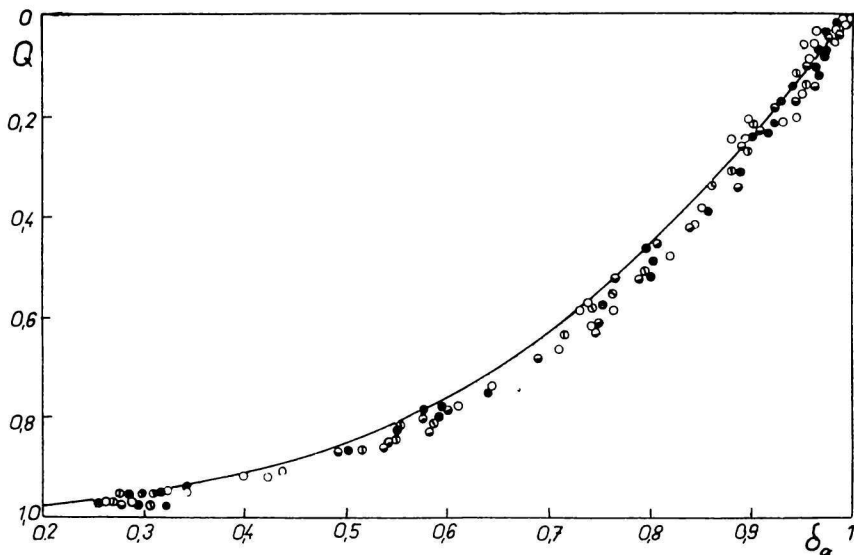
hodnotách Q , na to isté miesto, takže ich nebolo možné všetky vyznačiť. Výsledky so zreteľom na všeobecné vyjadrenie procesu sú veľmi dobré. Rozptyl bodov v oblasti teoretických kriviek v takej širokej koncentračnej a rýchlostnej oblasti nie je veľký a mnohé priamo prechádzajú cez teoretickú čiaru, čo potvrdzuje správnosť predloženej teórie a vhodnosť jej použitia pre prax.



Obr. 8. Teoretická krivka stupňa nasýtenia vrstvy pre adsorpciu sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri rôznych koncentráciách a lineárnych rýchlostiach.

w

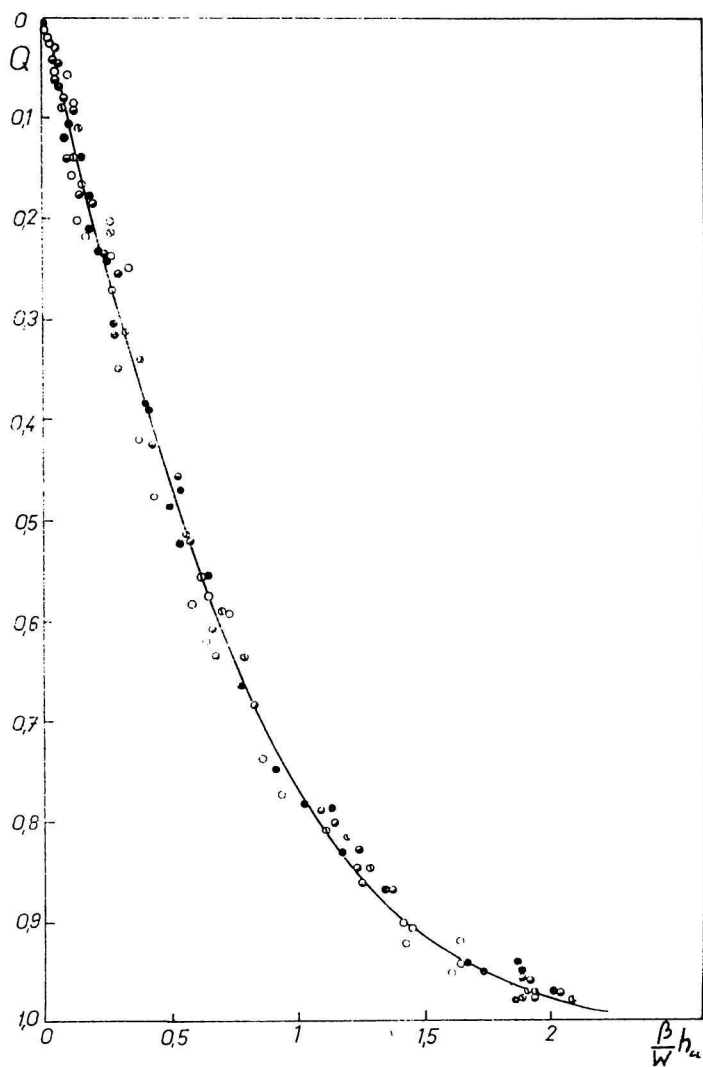
○ 15,5 ● 26,4 ◐ 36,0 ◑ 49,8



Obr. 9. Teoretická krivka stupňa využitia adsorbátu pre adsorpciu sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri rôznych koncentráciách a lineárnych rýchlostiach.

w

○ 15,5 ● 26,4 ◐ 36,0 ◑ 49,8



Obr. 10. Teoretická krivka stratovej výšky adsorbátu pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon. Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri rôznych koncentráciách a lineárnych rýchlostiach.

- w
- | | |
|--------|--------|
| ○ 15,5 | ◐ 36,0 |
| ● 26,4 | ◑ 49,8 |

Символы

| | |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a_D | — динамическая активность слоя при вытеснении газа на величину Q |
| a_{Dm} | — количество, которое адсорбирует слой в целом в пределах величины Q |
| a_0 | — равновесное насыщение объемной единицы адсорбента |
| a_1, a_2 | — количество адсорбированное в моменты t_1, t_2 в различных высотах слоя |
| a_{1m}, a_{2m} | — количество адсорбированное в моменты t_1, t_2 слоем в целом в пределах величины Q |
| h_a | — высота адсорбата |
| h_v | — высота слоя |
| L_0 | — рабочая высота слоя |
| m, n | — константы характеризующие кривизну адсорбционной изотермы |
| q | — степень насыщения адсорбента на дне непрерывно работающего слоя |
| Q | — степень концентрации, которая является определенной отношением концентрации в соответствующей высоте слоя к исходной концентрации |
| S | — площадь адсорбента |
| t | — время необходимое на насыщение адсорбента в дифференциальном слое на дне адсорбционного слоя на величину q |
| t_1, t_2 | — время необходимое на насыщение слоя на величину a_{1m}, a_{2m} |
| w | — фиктивная линейная скорость газовой смеси в слое адсорбента |
| β | — скоростная константа |
| δ_a | — степень использования адсорбата |
| δ_v | — степень насыщения слоя |

Суммарно

С помощью уравнений рабочей высоты слоя было сделано исследование сорбционного процесса протекающего по всей длине непрерывно работающего адсорбционного слоя. Выведением величин стратических высот и их определением в безразмерном виде как функций ступня концентрации в слое передвигаясь предписанный степень насыщения адсорбента на дне слоя вывелись уравнения материальной балансировки процесса по всей длине рабочей высоты. Достоверность уравнений была доказана на экспериментальном материале. Все величины, которые были определены в широкой концентрационной и скоростной области, по переводу на безразмерный вид очень хорошо относятся к области им соответствующей теоретической кривой.

АНАЛИЗ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ В НЕПРЕРЫВНО РАБОТАЮЩИХ КОЛОННАХ, ПРИМЕНЯЯ УРАВНЕНИЯ РАБОЧЕЙ ВЫСОТЫ СЛОЯ

ШТЕФАН КАХАНЫК

Кафедра химической технологии неорганических веществ Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

С помощью уравнения рабочей высоты слоя, было сделано исследование сорбционного процесса, протекающего по всей длине непрерывно работающего адсорбционного слоя.

Введением величин убыточных высот и их дефиницией в безразмерной форме, как функции степени концентрации в слое для ходом предписанную степень насыщения адсорбента на дне слоя, вывелись уравнения материального баланса процесса по всей длине рабочего слоя. Применимость уравнений доказалась экспериментально. Все величины, которые измерились в широкой концентрационной и скоростной областях, совпадают после перевода на безразмерную форму очень хорошо в область им соответствующей теоретической кривой.

Поступило в редакцию 25. 3. 1961 г.

ANALYSE DER ADSORPTIONSDYNAMIK IN KONTINUIERLICH ARBEITENDEN KOLONNEN VOM STANDPUNKT DER GLEICHUNGEN DER ARBEITSHÖHE DER SCHICHT

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Lehrstuhl für anorganische Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Mittels der Gleichungen der Arbeitshöhe der Schicht wurde eine Analyse des Sorptionsprozesses durchgeführt, welche durch die gesamte Länge der kontinuierlich arbeitenden Adsorptionsschicht verläuft. Durch die Einführung von Grössen der Verlusthöhen und durch deren Definition in dimensionsloser Form als Funktionen des Konzentrationsgrads in der Schicht für den durch den Betrieb vorgeschriebenen Sättigungsgrad des Adsorbenten am Boden der Schicht wurden die Gleichungen der Materialbilanz des Prozesses durch die gesamte Länge der Arbeitsschicht abgeleitet. Die Gültigkeit der Gleichungen wurde auf experimentellem Material nachgewiesen. Alle Grössen, welche in einem breiten Konzentrations- und Geschwindigkeitsgebiet gemessen wurden, fallen nach der Überführung in die dimensionslose Form sehr gut in das Gebiet der ihnen entsprechenden theoretischen Kurve.

In die Redaktion eingelangt den 25. 3. 1961

LITERATÚRA

1. Kachaňák Š., Chem. zvesti 15, 575 (1961). — 2. Serpionova E. N., *Promyšlenaja adsorbicija gazov i parov*, Moskva 1956. — 3. Mecklenburg W., Kubelka P., Z. Elektrochem. 31, 488 (1925). — 4. Šilov N. A., Lepin L. K., Kolloid-Z. 49, 288 (1929). — 5. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 247 (1960). — 6. Kachaňák Š., *Habilitačná docentská práca*, SVŠT, Bratislava 1960. — 7. Bratzler K., *Adsorption von Gasen und Dämpfen*, Dresden 1944, 7. — 8. Kachaňák Š., Chem. zvesti 13, 791 (1959). — 9. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 334 (1960).

Do redakcie došlo 25. 3. 1961

Adresa autora:

Doc. inž. Štefan Kachaňák, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.