

## KINETIKA ADSORPCIE NA PÓROVITÝCH ADSORBENTOCH

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pri priemyselnom využití adsorpčných procesov je rýchlosť adsorpcie jedným z najdôležitejších činiteľov určujúcich hospodárnosť procesu. I keď sa jej výskumu venuje značná pozornosť, nedospelo sa v súčasnej dobe k úplnému riešeniu. Problém prvoradého vplyvu vonkajšej alebo vnútornej difúzie je zatiaľ otvorený a treba predpokladať, že ich vplyv je podmienený pracovnými podmienkami, ako aj druhom použitého adsorbenta a adsorbátu. V práci odvodíme nové rovnice pre prípad, keď vonkajšia difúzia určuje rýchlosť adsorpcie. Pretože pri priemyselnom použití adsorpcie sa adsorpčné rovnováhy najčastejšie vyjadrujú Freundlichovou a Langmuirovou rovnicou adsorpčnej izotermy, odvodíme kinetické rovnice pre oblasť platnosti týchto rovníc.

*Odvodenie kinetických rovníc pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy*

Najznámejšia a v praxi priamo výlučne používaná [1] je kinetická rovnica:

$$\frac{dx}{dt} = \beta(C_0 - C), \quad (1)$$

kde  $x$  je množstvo adsorbátu adsorbovaného v čase  $t$ , ktoré je v adsorpčnej rovnováhe s koncentráciou  $C$ ;  $C_0$  je koncentrácia adsorbátu v nosnom plyne a  $\beta$  rýchlostná konštanta.

By rovnica (1) bola riešiteľná, treba poznať funkcionálnu závislosť  $x$  od  $C$ . Za účelom zjednodušenia výpočtov sa predpokladá ich lineárna závislosť, teda prijíma sa predpoklad lineárneho priebehu adsorpčnej izotermy [1, 2, 3, 4]:

$$x = A \cdot C, \quad (2)$$

kde  $A$  je Henryho koeficient, ktorého hodnota sa pohybuje od  $10^3$  do  $10^5$  [5]. Pre rovnovážnu hodnotu  $a$  potom platí:

$$a = A \cdot C_0 \quad (3)$$

Pre hraničné podmienky  $t = 0$   $C = 0$  sa z rovníc (1, 2) vypočíta koncentrácia  $C$ :

$$C = C_0 \left(1 - e^{-\frac{\beta}{A} t}\right) \quad (4)$$

Pomocou rovníc (1, 2, 3) sa obdobne vypočíta množstvo  $x$  adsorbovaného v čase  $t$ :

$$x = a(1 - e^{-\frac{\beta}{A}t}) \quad (5)$$

Hraničné podmienky sú:  $t = 0 \quad x = 0$ .

Jednoduché rovnice (4, 5) vyjadrujú rýchlosť adsorpcie nepresne, pretože nie je splnená podmienka rovnice (2). Veľkosť chýb budeme komentovať na výsledkoch, ktoré sa získali adsorpciou sírouhlika na aktívnom uhlí [6]. V citovanej práci sa uvádza adsorpcná izoterma sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon pri 22 °C, ktorú vyjadríme tak, aby rovnovážna hodnota  $a$  i koncentrácia  $C_0$  boli vyjadrené v  $\text{g/m}^3$ . Pretože sypná váha použitého aktívneho uhlia bola  $0,42 \text{ g/cm}^3$ , píšeme:

$$a = 35300 C_0^{-0,366} \quad (6)$$

Veľičina  $A$  pre rôzne hodnoty  $C_0$  sa potom vypočíta podľa rovnice

$$A = 35300 C_0^{-0,634} \quad (7)$$

Len v úzkej oblasti koncentrácií  $1\text{--}30 \text{ g/m}^3$  klesajú hodnoty koeficienta  $A$ , vypočítané podľa tejto rovnice, od 35300 do 4100. Pokles je najväčší v najdôležitejšej oblasti nízkych koncentrácií, čo ešte podčiarkuje nepresnosť rovníc (4, 5).

Z týchto dôvodov upustíme pri našom odvodení od zjednodušenia podľa rovníc (2, 3) a závislosť adsorbovaného množstva od koncentrácie vyjadríme ich skutočným priebehom podľa Freundlicha. Odvodíme rovnice na výpočet adsorbovaného množstva, ako aj rovnovážnej koncentrácie v celom priebehu sýtenia.

Pri výpočte adsorbovaného množstva  $x$  budeme vychádzať z rovnice (1), v ktorej veličiny  $C$ ,  $C_0$  vyjadríme pomocou ich závislosti od  $x$ , a podľa Freundlicha:

$$x = K \cdot C^n \quad (8)$$

$$a = K \cdot C_0^n \quad (9)$$

$K$ ,  $n$  sú konštanty,  $x$  adsorbované množstvo v čase  $t$ , keď koncentrácia je  $C$ ;  $a$  je rovnovážna hodnota pri pôvodnej koncentrácii  $C_0$ .

Po dosadení za  $C$ ,  $C_0$  do rovnice (1) vychádza:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\beta}{K^{1/n}} \left( a^{1/n} - x^{1/n} \right) \quad (10)$$

Pre zjednodušenie výpočtov a zovšeobecnenie výsledkov nahradíme  $x$  bezrozmernou veličinou  $q$  ( $q = x/a$ ). Nazýva sa stupňom nasýtenia a pohybuje sa v hraniciach:

$$C = 0 \quad q = 0$$

$$C = C_0 \quad q = 1$$

Z rovníc (3, 9, 10) potom vychádza:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\beta}{A} \left( 1 - q^{1/n} \right) \quad (11)$$

V rovnici (11) opäť vystupuje Henryho koeficient  $A$ , ktorý však na rozdiel od rovníc (4, 5) charakterizuje len konečné štádium procesu v stave adsorpcnej rovnováhy ( $A = a/C_0$ ). Vlastnú rýchlosť adsorpcie určuje konštanta  $n$ .

Diferenciálnu rovnicu (11) je možné riešiť pre dané hodnoty  $n$ . Pretože veľkosť tejto konštanty sa pohybuje od 0,2 do 1 [7], je dôležité vypočítať rovnice pre tento rozsah. Výpočty sa urobili pre hodnoty 1/6; 1/4; 1/3; 1/2; 2/3; 3/4 a 1, ktoré prakticky zahŕňujú celú aktuálnu oblasť. Pretože nie je možné uvádzať rozsiahle výpočty, uvedieme len konečné rovnice, ku ktorým sa dospelo riešením rovnice (11) v hraniciach  $t = 0$   $q = 0$ , pre uvádzané hodnoty  $n$ :

$$n = \frac{1}{6}; \frac{1}{12} \ln \frac{(q+1)^2 \cdot (q^2+q+1)}{(q-1)^2 \cdot (q^2-q+1)} + \frac{\sqrt{3}}{6} \left( \operatorname{arctg} \frac{2q+1}{\sqrt{3}} + \operatorname{arctg} \frac{2q-1}{\sqrt{3}} \right) = \frac{\beta}{A} t \quad (12)$$

$$n = \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \ln \frac{1+q}{1-q} + \frac{1}{2} \operatorname{arctg} q = \frac{\beta}{A} t \quad (13)$$

$$n = \frac{1}{3}; \frac{1}{6} \ln \frac{q^2+q+1}{(q-1)^2} + \frac{\sqrt{3}}{3} \left( \operatorname{arctg} \frac{2q+1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}}{3} \right) = \frac{\beta}{A} t \quad (14)$$

$$n = \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \ln \frac{1+q}{1-q} = \frac{\beta}{A} t \quad (15)$$

$$n = \frac{2}{3}; \frac{1}{3} \ln \frac{q+q^{1/2}+1}{(1-q^{1/2})^2} + \frac{2\sqrt{3}}{3} \left( \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}}{3} - \operatorname{arctg} \frac{2q^{1/2}+1}{\sqrt{3}} \right) = \frac{\beta}{A} t \quad (16)$$

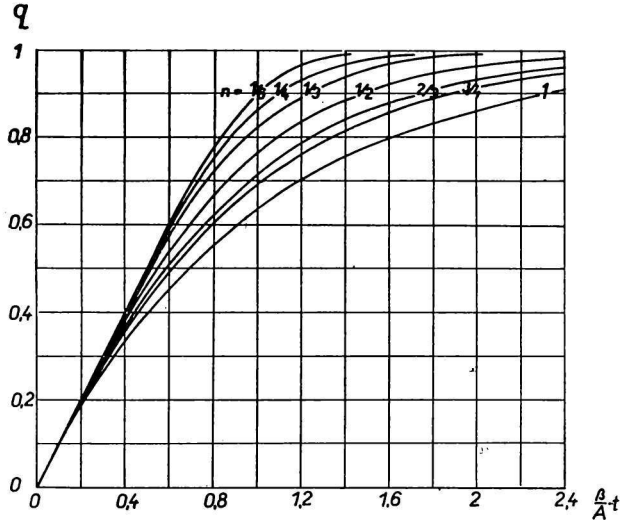
$$n = \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \ln \frac{1+q^{1/3}}{1-q^{1/3}} - \frac{3}{2} \operatorname{arctg} q^{1/3} = \frac{\beta}{A} t \quad (17)$$

$$n = 1; \ln \frac{1}{1-q} = \frac{\beta}{A} t \quad (18)$$

Priebeh adsorpcie podľa rovníc (12—18) sa uvádza na obr. 1, kde sú zakreslené krivky závislosti  $q$  od  $\frac{\beta}{A} t$  pre rôzne hodnoty  $n$ . Krivky umožňujú jednoduchý výpočet rýchlostnej konštanty  $\beta$ , pričom sa nemusia použiť zložité rovnice (12—18). Pokusne sa stanoví čas, ktorý je potrebný na ľubovoľné nasýtenie adsorbenta  $q$ . Z krivky pre príslušné  $n$  sa odpočíta hodnota  $\frac{\beta}{A} t$  pre stanovené  $q$ . Z nej pomocou  $C_0$  a  $t$  sa vypočíta konštanta  $\beta$ . Celkový priebeh adsorpcie sa vypočíta pomocou takto stanovenej rýchlostnej konštanty.

Krivka pre  $n = 1$  zároveň znázorňuje rýchlosť adsorpcie podľa rovnice (5), teda pre lineárny priebeh adsorpcnej izotermy. Klesaním hodnôt konštanty  $n$  krivky stúpajú prudšie, hodnota  $\frac{\beta}{A} t$  pre príslušné  $q$  sa znižuje, teda rýchlosť adsorpcie sa zvyšuje.

Je to spôsobené tým, že čím menšia je hodnota  $n$ , tým prudšie stúpa pri tých istých rovnovážnych hodnotách  $a$ ,  $C_0$  adsorpčná izoterma. Pri malých hodnotách  $n$  stúpa v prvých fázach sýtenia adsorbované množstvo  $x$  lineárne s časom.



Obr. 1. Krivky rýchlosti adsorpcie podľa rovníc (12—18).

V ďalšom budeme sledovať problém zmeny koncentrácie  $C$  v závislosti od času v priebehu sýtenia. Pri výpočtoch budeme vychádzať z rovnice (1), ktorú pomocou výrazu (8) upravíme na tvar

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\beta}{nK} \cdot \frac{C_0 - C}{C^{n-1}} \quad (19)$$

Pre zjednodušenie výpočtov a zovšeobecnenie výsledkov zavedieme opäť novú bezrozmernú veličinu  $C/C_0$ , ktorú označíme  $Q$ . V priebehu adsorpcie sa jej hodnota mení od 0 do 1. Postupom uvedeným vyššie dospějeme k výslednej diferenciálnej rovnici:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\beta}{nA} \cdot \frac{1 - Q}{Q^{n-1}}, \quad (20)$$

kde  $A$  je opäť Henryho koeficient, ktorý charakterizuje rovnovážne štádium procesu pomerom  $a/C_0$ .

Výsledné rovnice, ktoré sa získali riešením rovnice (20) pre rôzne  $n$  v hraniciach  $t = 0$ ,  $Q = 0$ , sú:

$$n = \frac{1}{6}; \frac{1}{12} \ln \frac{(Q^{1/6} + 1)^2 \cdot (Q^{1/6} + Q^{1/6} + 1)}{(Q^{1/6} - 1)^2 \cdot (Q^{1/6} - Q^{1/6} + 1)} + \frac{\sqrt{3}}{6} \left( \operatorname{arctg} \frac{2Q^{1/6} + 1}{\sqrt{3}} + \operatorname{arctg} \frac{2Q^{1/6} - 1}{\sqrt{3}} \right) = \frac{\beta}{A} t \quad (21)$$

$$n = \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \ln \frac{1 + Q^{1/4}}{1 - Q^{1/4}} + \frac{1}{2} \operatorname{arctg} Q^{1/4} = \frac{\beta}{A} t \quad (22)$$

$$n = \frac{1}{3}; \frac{1}{6} \ln \frac{Q^{2/3} + Q^{1/3} + 1}{(Q^{1/3} - 1)^2} + \frac{\sqrt{3}}{3} \left( \operatorname{arctg} \frac{2Q^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}}{3} \right) = \frac{\beta}{A} t \quad (23)$$

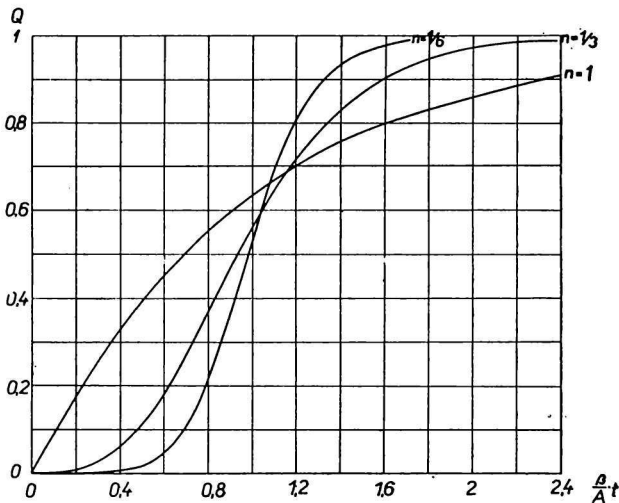
$$n = \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \ln \frac{1 + Q^{1/2}}{1 - Q^{1/2}} = \frac{\beta}{A} t \quad (24)$$

$$n = \frac{2}{3}; \frac{1}{3} \ln \frac{Q^{2/3} + Q^{1/3} + 1}{(1 - Q^{1/3})^2} + \frac{2\sqrt{3}}{3} \left( \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}}{3} - \operatorname{arctg} \frac{2Q^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} \right) = \frac{\beta}{A} t \quad (25)$$

$$n = \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \ln \frac{1 + Q^{1/4}}{1 - Q^{1/4}} - \frac{3}{2} \operatorname{arctg} Q^{1/4} = \frac{\beta}{A} t \quad (26)$$

$$n = 1; \ln \frac{1}{1 - Q} = \frac{\beta}{A} t \quad (27)$$

Z rovníc (21—27) sa vypočítali hodnoty  $\frac{\beta}{A}t$  pre celý rozsah hodnôt  $Q$  a príslušné  $n$ . Výsledky sú zakreslené na obr. 2, kde pre prehľadnosť sa uvádzajú len krivky pre  $n =$



Obr. 2. Krivky rýchlosti adsorpcie podľa rovníc (21, 23, 27).

$= 1; 1/3; 1/6$ . Krivky pre  $n = 1/3; 1/6$  majú typický  $S$  tvar Wickeho adsorpčných izoplán [3, 8], charakteristický pre adsorpciu. Krivka pre  $n = 1$ , ktorá zároveň vyjadruje rovnicu (4), má nezvyklý tvar, pretože predpokladá lineárny priebeh adsorpčnej izotermy, ktorý je v praktickej aplikácii adsorpcie zriedkavý. Táto skutočnosť opäť potvrdzuje

správnosť použitia Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy pre odvodenie rovníc (10—27).

*Odvodenie kinetických rovníc pre oblasť platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy*

Pri výpočtoch budeme opäť vychádzať zo všeobecnej kinetickej rovnice adsorpcie (1), pričom funkcionálnu závislosť adsorbovaného množstva od koncentrácie vyjadríme Langmuirovou rovnicou adsorpčnej izotermy [9, 10]:

$$x = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C} \quad (28)$$

Rovnovážny stav procesu je potom vyjadrený rovnicou

$$a = \frac{k_1 C_0}{1 + k_2 C_0} \quad (29)$$

V týchto rovniciach  $k_1$ ,  $k_2$  sú konštanty,  $x$  je adsorbované množstvo v čase  $t$ , keď koncentrácia je  $C$ ;  $a$  je rovnovážna hodnota pri pôvodnej koncentrácii  $C_0$ .

Rovnicu (1) upravíme pomocou rovníc (28, 29) na tvar

$$\frac{dx}{dt} = \beta \left( \frac{a}{k_1 - k_2 a} - \frac{x}{k_1 - k_2 x} \right) \quad (30)$$

Všeoobecné riešenie diferenciálnej rovnice (30) je:

$$\frac{k_1 - k_2 a}{k_1} (k_2 a \ln(a - x) - k_1 \ln(a - x) + k_2 x - k_2 a) + C' = \beta t \quad (31)$$

Z rovnice (29) vyjadríme Henryho koeficient  $A$ , ktorý charakterizuje rovnovážne štádium procesu:

$$A = k_1 - k_2 a \quad (32)$$

Zároveň vyjadríme pomer konštánt  $k_1/k_2$  veličinou  $a_m$ , ktorá sa nazýva maximálne nasýtenie adsorbenta [9, 10].

Pomocou konštánt  $A$ ,  $a_m$  upravíme rovnicu (31) na tvar

$$\frac{a}{a_m} \ln(a - x) - \ln(a - x) + \frac{x}{a_m} - \frac{a}{a_m} + C' = \frac{\beta}{A} t \quad (33)$$

Pretože pri  $t = 0$   $x = 0$  platí:

$$C' = \ln a - \frac{a}{a_m} \ln a + \frac{a}{a_m} \quad (34)$$

Po dosadení za  $C'$  do rovnice (33) a po úprave vychádza:

$$\left(1 - \frac{a}{a_m}\right) \ln \frac{a}{a - x} + \frac{x}{a_m} = \frac{\beta}{A} t \quad (35)$$

Pre zovšeobecnenie výsledkov nahradíme v rovnici (35) adsorbované množstvo  $x$  opäť bezrozmernou veličinou  $q$  ( $q = x/a$ ) a zároveň zavedieme novú konštantu

$$\frac{a}{a_m} = m \quad (36)$$

Konštantu  $m$  vyjadruje stupeň nasýtenia adsorbenta v stave adsorpčnej rovnováhy, vzťahujúci sa na maximálne nasýtenie adsorbenta.

Po dosadení veličín  $q$ ,  $m$  do rovnice (35) dospejeme k výslednej kinetickej rovnici:

$$(1 - m) \ln \frac{1}{1 - q} + mq = \frac{\beta}{A} t \quad (37)$$

Zatiaľ čo kineticke rovnice pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy (12—27) sú pre každú hodnotu Freundlichovej konštanty  $n$  rôzne, rýchlosť adsorpcie pre oblasť platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy je určená jednou kineticou rovnicou. V tejto rovnici okrem vlastnej rýchlostnej konštanty  $\beta$  vystupujú konštanty  $m$  a  $A$ : Vysvetlíme ich vplyv na rýchlosť procesu.

Vychádzajúc z vyššie uvedenej definície konštanty  $m$ , je možné pomocou rovníc adsorpčných izoteriem (28, 29) vyjadriť stupeň nasýtenia rovnicou

$$q = \frac{Q}{1 - m(1 - Q)} \quad (38)$$

Výraz (38) je Langmuirovou rovnicou adsorpčnej izotermy v bezrozmernom tvare, kde  $Q$  je vyjadrené pomerom  $C/C_0$ . Hodnoty  $q$ ,  $Q$ ,  $m$  sa podľa pracovných podmienok menia od 0 do 1. Z rovnice vyplýva, že čím väčšia bude v tomto rozsahu hodnota konštanty  $m$ , tým prudšie bude stúpať stupeň nasýtenia v závislosti od  $Q$ , teda tým prudšie bude stúpať adsorpčná izoterma. Pretože čím prudšie stúpa adsorpčná izoterma, tým rýchlejšie prebieha pri tých istých rovnovážnych hodnotách  $a$ ,  $C_0$  adsorpčný proces, rastom konštanty  $m$  sa rýchlosť adsorpcie zvyšuje a kinetické krivky majú strmší priebeh.

Uviedli sme, že hodnota konštanty  $m$  sa pohybuje v rozsahu 0—1. Všimnime si tieto okrajové hodnoty, čo zároveň dokáže správnosť odvodenia rovnice (37). Z rovnice (38) vyplýva, že pri  $m = 0$   $q = Q$ , teda adsorpčná izoterma má lineárny priebeh. Adsorpčný proces sa bude v tomto prípade riadiť rovnicou (1) upravenou pre lineárny typ adsorpčnej izotermy. K tej istej rovnici dospejeme, keď do rovnice (37) dosadíme  $m = 0$ . Konštantu  $A$  je možné v tomto prípade nahradiť konštantou  $k_1$  z Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy.

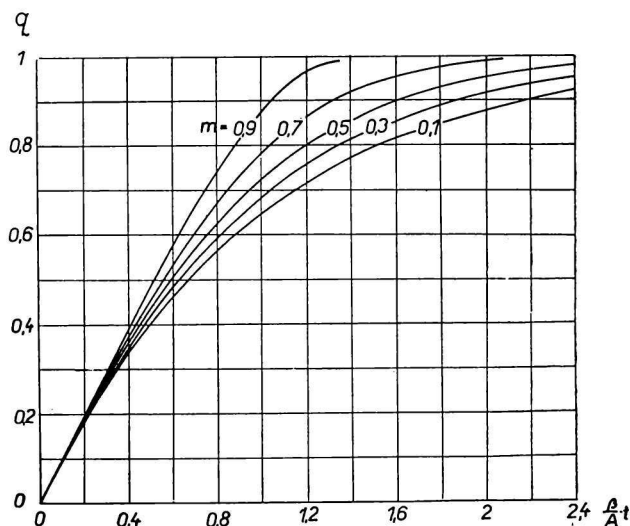
Pri  $m = 1$  z rovnice (38) vychádza  $q = 1$ . Čiara adsorpčnej izotermy by mala byť teda rovnobežná s osou  $Q$ . Z rovnice (37) pre tento prípad vychádza, že adsorbované množstvo stúpa lineárne s časom. Dokážeme, že tento prípad nemôže nastať. Z definície  $m$ ,  $a_m$  vyplýva:

$$k_2 a = m k_1 \quad (39)$$

Po dosadení tohto výrazu do rovnice (32) vychádza, že pri  $m = 1$ ,  $A = 0$ . Aby táto podmienka bola splnená, musí byť  $a = 0$  alebo  $C_0 = \infty$ , čo nemôže nastať.

Zatiaľ čo konštantu  $m$  určuje tvar kinetickej krivky a je teda z tohto stanoviska obdobou konštanty  $n$  z Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy, konštantu  $A$  charakterizuje rovnovážne štádium procesu pomerom  $a/C_0$ . I keď nevlýva na charakter kine-

tickej krivky, ako vidieť z rovnice (37), bude sa jej rastom adsorpčný proces rovnomerne predlžovať v celom priebehu sytienia. Je to prirodzené, pretože čím väčšia je rovnovážna hodnota  $a$  a čím menšia koncentrácia  $C_0$ , teda i koncentračný spád, tým dlhšie musí prebiehať adsorpčný proces.



Obr. 3. Krivky rýchlosti adsorpcie podľa rovnice (37) pre rôzne hodnoty konštanty  $m$ .

Na obr. 3 sú zakreslené kinetické krivky pre  $m = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$  a  $0,9$  v súradniciach  $q, \frac{\beta}{A}t$ , ktoré sa vypočítali podľa rovnice (37). Rastom konštanty  $m$  sa hodnoty  $\frac{\beta}{A}t$  pre príslušné  $q$  znižujú, teda rýchlosť adsorpcie sa zvyšuje. Krivky spadajú do tej istej oblasti hodnôt  $\frac{\beta}{A}t$  ako krivky pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy (obr. 1), i keď ich rovnice sa od seba veľmi líšia. Ich priebeh nie je však úplne zhodný, čo vyplýva z rozdielného zakrivenia Langmuirových a Freundlichových kriviek adsorpčných izoteriem. Krivky umožňujú jednoduchý výpočet dôležitých veličín spôsobom už uvedeným.

Treba ešte poukázať na jednoduché grafické vyhodnotenie konštant  $m$  a  $\beta$  z rovnice (37). Rovnica sa upraví na tvar

$$\ln \frac{1}{1-q} + \frac{m}{1-m} = \frac{\beta}{(1-m)A} \cdot \frac{t}{q} \quad (40)$$

Grafickým znázornením experimentálnych hodnôt v súradniciach  $t/q$  a  $\ln \frac{1}{1-q}/q$  dostaneme v prípade platnosti rovnice priamku, ktorej úsek na osi  $\ln \frac{1}{1-q}/q$  je  $\frac{m}{1-m}$  a smernica  $\frac{\beta}{(1-m)A}$ . Pretože konštanta  $A$  je daná rovnovážnymi podmienkami



procesu, z dvoch rovníc o dvoch neznámych sa vypočítajú konštanty  $\beta$  a  $m$ . Na výpočet je možné použiť aj hodnotu úseku na osi  $t/q$ , ktorá vyjadruje veličinu  $\frac{mA}{\beta}$ .

Pomocou takto vyhodnotenej konštanty  $m$  je možné z rovníc (32, 39) vypočítať konštantu  $k_1$  a porovnať ju s jej hodnotou stanovenou pri meraní adsorpčných rovnováh. Na druhej strane sa zasa dá konštantu  $m$  stanoviť z Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy.

V ďalšom odvodíme kinetickú rovnicu pre zmenu koncentrácie  $C$  v priebehu sýtenia. Budeme vychádzať z rovnice (1), ktorú pomocou rovnice (28) upravíme na tvar

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\beta}{k_1} (C_0 - C) \cdot (1 + K_2 C)^2 \quad (41)$$

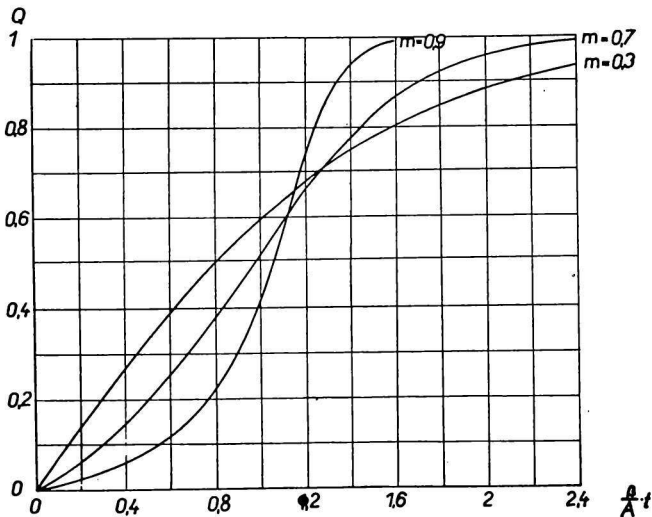
Konštanty  $k_1, k_2$  v rovnici (41) nahradíme konštantami  $m, A$  a zároveň zavedieme novú premennú  $Q = C/C_0$ , čím ju upravíme na bezrozmerný tvar:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\beta}{(1-m)A} (1-Q) \cdot (1-m+mQ)^2 \quad (42)$$

Riešením tejto rovnice v hraniciach  $t = 0$   $Q = 0$  dospejeme k výslednej kinetickej rovnici:

$$(1-m) \ln \frac{\frac{1}{Q} + \frac{m}{1-m}}{\frac{1}{Q} - 1} + \frac{\frac{m}{1-m}}{\frac{1}{Q} + \frac{m}{1-m}} = \frac{\beta}{A} t \quad (43)$$

Z rovnice (43) sa vypočítali hodnoty  $\frac{\beta}{A} t$  pre celý rozsah hodnôt  $Q$  a príslušné  $m$ . Na obr. 4 sú zakreslené kinetické krivky pre  $m = 0,3; 0,7$  a  $0,9$ . Krivky pre  $m = 0,7; 0,9$



Obr. 4. Krivky rýchlosti adsorpcie podľa rovnice (43) pre rôzne hodnoty konštanty  $m$ .

majú opäť tvar  $S$  charakteristický pre adsorpciu [8]. Tak isto majú podobný priebeh a spadajú do tej istej oblasti hodnôt  $\frac{\beta}{A}t$  ako krivky pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy.

### Súhrn

Odvodili sa kinetické rovnice adsorpcie na pórovitých adsorbentoch pre oblasť platnosti Freundlichovej a Langmuirevej rovnice adsorpčnej izotermy a pre prípad, keď vonkajšia difúzia určuje rýchlosť adsorpcie. Výpočty sa urobili pre rôzne hodnoty konštant v uvádzaných rovniciach tak, aby zasiahli celú prakticky dôležitú oblasť. Dokázalo sa, že v oblasti platnosti Langmuirevej rovnice adsorpčnej izotermy je pri rozličných pracovných podmienkach tvar kinetických kriviek určený konštantou  $m$ , ktorá je definovaná pomerom rovnovážnej hodnoty a maximálneho nasýtenia adsorbenta. Pomocou odvodených rovníc sa vypočítali a zakreslili krivky závislosti adsorbovaného množstva a koncentrácie od času. Zároveň sa poukázalo na jednoduchý spôsob výpočtu dôležitých veličín.

## КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

ШТЕФАН КАХАНЯК

Кафедра химической технологии неорганических веществ Словацкой высшей технической школы в Братиславе

### Выводы

Выведены кинетические уравнения для адсорбции на пористых адсорбентах с применением уравнений изотерм адсорбции Фрейндлиха и Лангмюра при условии, что скорость адсорбции определена внешней диффузией. Исчисления производились с разными — на практике встречающимися — значениями постоянных в уравнениях Фрейндлиха и Лангмюра. Показано, что в пределах действия уравнения Лангмюра при разных условиях работы, вид кинетических кривых дан значением постоянной  $m$ , которая определена как отношение значений равновесного и максимального насыщений адсорбента. При помощи выведенных уравнений построены кривые зависимости количества адсорбированного вещества и концентрации от времени. Показан простой способ вычисления важнейших величин.

Поступило в редакцию 24. 9. 1959 г.

## ADSORPTIONSKINETIK AUF PORÖSEN ADSORBENTEN

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

## Zusammenfassung

Es wurden die kinetischen Gleichungen der Adsorption auf porösen Adsorbenten für das Gebiet der Gültigkeit der von Freundlich und Langmuir aufgestellten Gleichung der Adsorptionsisotherme abgeleitet, ebenso für den Fall, wenn die äussere Diffusion die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt. Ferner wurden Berechnungen für verschiedene Werte der Konstanten in den angeführten Gleichungen derart durchgeführt, dass sie das gesamte praktisch wichtige Gebiet erreichen. Es wurde nachgewiesen, dass im Gebiete der Gültigkeit der Langmuirschen Gleichung der Adsorptionsisotherme bei verschiedenen Arbeitsbedingungen die Gestalt der kinetischen Kurven durch eine Konstante  $m$  bestimmt wird, welche durch das Verhältnis der Gleichgewichtswerte und der maximalen Sättigung des Adsorbenten definiert wird. Mittels der abgeleiteten Gleichungen wurden die Kurven der Abhängigkeit der adsorbierten Menge und der Konzentration von der Zeit berechnet und gezeichnet. Gleichzeitig wurde auf ein einfaches Verfahren der Berechnung wichtiger Grössen hingewiesen.

In die Redaktion eingelangt den 24. 9. 1959

## LITERATÚRA

1. Serpionova E. N., *Promyšlennaja adsorbicija gazov i parov*, Moskva 1956, 59. —
2. Žuchovickij A. A., Zabežinskij J. L., Tichonov A. N., *Ž. fiz. chim.* 28, 262 (1945). —
3. Wicke E., *Kolloid-Z.* 86, 167 (1939). —
4. Regak N. J., Smirnov N. I., *Ž. prikl. chim.* 28, 262 (1955). —
5. Todes O. M., *Fluidní technika v adsorpci a katalyze*, Praha 1957, 46. —
6. Kachaňák Š., *Chem. zvesti* 13, 791 (1959). —
7. Bratzler K., *Adsorption von Gasen und Dämpfen*, Dresden 1944, 7. —
8. Weide E., Wicke E., *Kolloid-Z.* 90, 156 (1940). —
9. Langmuir J., *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1369 (1918). —
10. Langmuir J., *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2798 (1932).

Do redakcie došlo 24. 9. 1959

*Adresa autora:*

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