

VYJADRENIE ROVNÍC PRACOVNEJ VÝŠKY VRSTVY KONTINUITNE PRACUJÚCICH ADSORPČNÝCH KOLÓN

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

I keď sa v prevádzke stále viac ozrejmuje prednosť kontinuitne pracujúcich adsorpčných kolón, problém ich chemicko-inžinierskych výpočtov dosiaľ nebol uspokojivo vyriešený. Zprávy z literatúry sa zväčša týkajú opisu rôznych zariadení, ktoré hoci pracujú s obdobným zosypným systémom, majú viacero variantov so zreteľom na konštrukčné úpravy [1]. Najnovší ucelený obraz o súčasnom stave výpočtu kontinuitne pracujúcich adsorpčných kolón podáva E. N. Serpionovová [2].

Teoretická časť

Pri výpočte najdôležitejšej veličiny pracovnej výšky vrstvy L_0 , v ktorej sa v štádiu nasýtenia adsorbenta na dne kolóny mení koncentrácia adsorbátu v nosnom plyne zo svojej pôvodnej hodnoty až na stupeň vyčistenia predpísaný prevádzkou, vychádza sa z materiálovej bilancie procesu. Pre diferenciálny element vrstvy adsorbenta dV rovnica materiálovej bilancie je:

$$V_1 dx = -V_2 dC, \quad (1)$$

kde V_1 je objem adsorbenta a V_2 objem plynu za jednotku času. Nech pri vyčistení plynu z pôvodnej koncentrácie C_0 na hodnotu C' sa na dne adsorpčnej kolóny adsorbent nasýti na hodnotu x_0 a na druhej strane vrstvy na hodnotu x' . Integráciou rovnice (1) pre tieto hraničné podmienky dostaneme rovnicu pracovnej čiary vrstvy, ktorej súradnice na dne vrstvy sú určené bodmi x_0 , C_0 a pri odvode plynu bodmi x' , C' (obr. 1):

$$V_1(x_0 - x') = V_2(C_0 - C') \quad (2)$$

Hnacia sila procesu v ľubovoľnej výške pracovnej vrstvy, kde koncentrácia je C a nasýtenosť x , je potom určená rozdielom $C - y$, kde y je rovnovážna koncentrácia pre príslušné nasýtenie x . Funkcionálnu závislosť x od y určuje rovnica adsorpčnej izoterm. Za predpokladu prvoradého vplyvu vonkajšej difúzie na rýchlosť adsorpcie [3] je množstvo dG , pohltené za jednotku času diferenciálnym elementom vrstvy adsorbenta, definované rovnicou:

$$\frac{dG}{dV_1} = \beta(C - y) \quad (3)$$

Pretože

$$dG = -V_2 dC, \quad (4)$$

pre V_1 z rovnice (3) vychádza:

$$V_1 = -\frac{V_2}{\beta} \int_{C_0}^{C'} \frac{dC}{C - y} \quad (5)$$

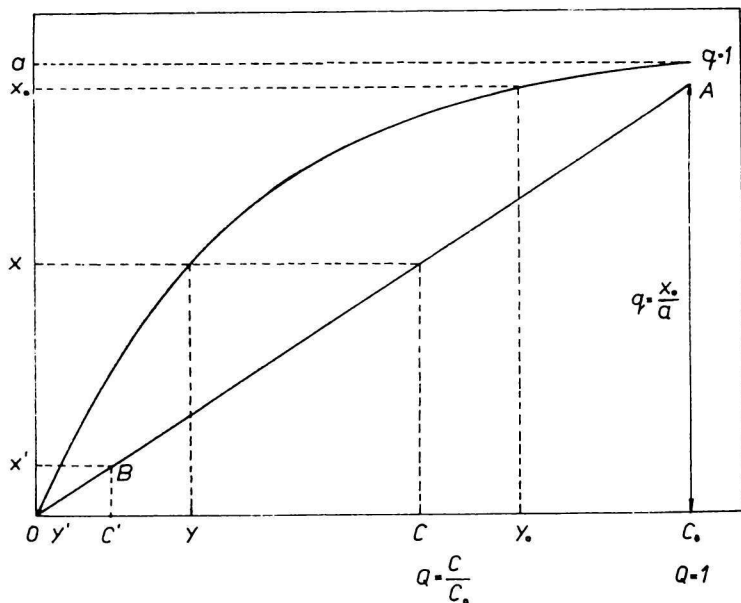
Po dosadení:

$$V_1 = L_0 S \quad V_2 = S w, \quad (6)$$

kde S je prierez vrstvy adsorbenta a w fiktívna lineárna rýchlosť plynnej zmesi vo vrstve, dospejeme k výslednej rovnici pracovnej výšky vrstvy:

$$L_0 = \frac{w}{\beta} \int_{C'}^{C_0} \frac{dC}{C - y} \quad (7)$$

Na výpočet pracovnej výšky vrstvy podľa tejto rovnice sa doteraz používal klasický spôsob výpočtu destilačných kolón stanovením strednej hnacej sily



Obr. 1. Schéma procesu prebiehajúceho v kontinuítne pracujúcej adsorpčnej vrstve.

procesu či už grafickou integráciou alebo grafickou metódou stanovenia teoretického počtu stupňa premeny koncentrácie. Tieto spôsoby majú dva zásadné nedostatky. Predovšetkým ide o metodiku vyhodnotenia, pri ktorej sa nemôžu dostať exaktné údaje. Na druhej strane, a to je najdôležitejšie, takýto postup nemôže zaistiť zovšeobecnenie procesu a pre každý prípad treba urobiť pomerne zložité výpočty. Novým postupom sa dospeje k všeobecne platným rovniciam, ktoré umožňujú zovšeobecniť celý proces v kontinuítne pracujúcej adsorpčnej vrstve.

Pri všeobecnom riešení rovnice (7) sa zameriame na vyjadrenie rovnice pracovnej výšky vrstvy, v ktorej na dne kolóny sa dosiahne nasýtenie na ľubovoľnú hodnotu x_0 a plyn pri výstupe z kolóny má ľubovoľnú koncentráciu C (obr. 1). Predovšetkým je potrebné definovať rovnice rovnovážnej a pracov-

nej čiary. Pretože rovnovážnu čiaru určuje rovnica adsorpčnej izotermy, vo všeobecnosti píšeme:

$$y = f(x) \quad (8)$$

Tá istá hodnota x pri uvádzanej rovnovážnej koncentrácii y odpovedá však koncentrácii C na pracovnej čiare (obr. 1). Môžeme teda pomocou nej vyjadriť hodnotu x . Pretože smernica pracovnej čiary je vyjadrená veličinou x_0/C_0 , píšeme:

$$x = \frac{x_0}{C_0} C \quad (9)$$

Pre zovšeobecnenie výsledkov vyjadríme veličiny x_0 , C bezrozmernými:

$$\frac{x_0}{a} = q \quad \frac{C}{C_0} = Q \quad (10)$$

Veličina q vyjadruje stupeň nasýtenia adsorbenta na dne kolóny. Je daný prevádzkovými podmienkami a jeho násobok $100 q$ vyjadruje percento nasýtenia adsorbenta vzťahované na rovnovážne nasýtenie pri jeho odbere z kontinuitne pracujúcej kolóny. Veličina Q vyjadruje stupeň koncentrácie na druhej strane adsorpčnej vrstvy. Jej násobok $100 Q$ vyjadruje, koľko percent adsorbátu z jeho množstva pôvodne dodaného do systému preniká cez adsorpčnú vrstvu za daných pracovných podmienok. Ich hodnoty sa môžu meniť v rozsahu 0—1. Na obr. 1 sú tieto veličiny (pretože sú bezrozmerné, pomôžu k všeobecnému riešeniu problému) vyznačené spolu s hraničnými hodnotami. Na dne adsorpčnej kolóny je q určené kolmicou spustenou z bodu A do bodu, v ktorom $Q = 1$, pretože na dne adsorpčnej vrstvy $C = C_0$. Druhá limitná hodnota je daná počiatkom súradníc, kde $q = Q = 0$. Po dosadení týchto veličín do rovnice (9) z rovnice (8) vyplýva, že veličina y v rovnici (7) sa môže vyjadriť funkciou

$$y = f(a \cdot q \cdot Q) \quad (11)$$

Vychádzajúc z uvedenej schémy, odvodíme rovnice pre dva najdôležitejšie typy adsorpčných izoteriem, a to Freundlichovu a Langmuirovu, ktoré budú vo všeobecne platnom tvare definovať priebeh koncentrácie po celej výške pracovnej vrstvy pre rôzne hodnoty stupňa nasýtenia na dne adsorpčnej kolóny.

V oblasti platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy je rovnovážna čiara vyjadrená rovnicou

$$x = Ky^n \quad (12)$$

Vychádzajúc z rovnice (9), rovnovážnu koncentráciu definuje výraz

$$y = \left(\frac{x_0 C}{K C_0} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Pretože v stave adsorpčnej rovnováhy je:

$$a = KC_0^n, \quad (14)$$

môžeme pomocou rovnice (13) rovnicu (7) upraviť na tvar

$$L_0 = \frac{w}{\beta} \int_{C'}^{C_0} \frac{dC}{C - \left(\frac{x_0}{a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot C^{\frac{1}{n}} \cdot C_0^{\frac{n-1}{n}}} \quad (15)$$

Po zavedení bezrozmerných veličín q , Q vychádza:

$$\frac{\beta}{w} L_0 = \int_Q^1 \frac{dQ}{Q - \frac{1}{q^n} \cdot \frac{1}{Q^n}} \quad (16)$$

Riešením rovnice v uvádzaných hraniciach dospejeme k výslednej rovnici pracovnej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy v bezrozmernom tvare:

$$\frac{\beta}{w} L_0 = \frac{n}{1-n} \ln \frac{1 - \frac{1}{q^n} \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}}{(1 - q^n) \cdot Q^{\frac{1-n}{n}}} \quad (17)$$

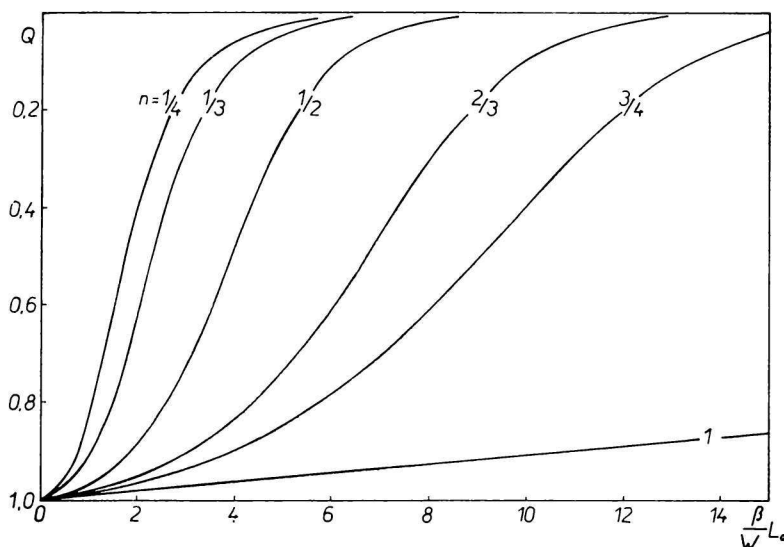
Stupeň koncentrácie v rôznych výškach vrstvy je potom vyjadrený rovnicou

$$Q = \left[\left(1 - \frac{1}{q^n}\right) \cdot e^{\frac{1-n}{n} \cdot \frac{\beta}{w} \cdot L_0} + \frac{1}{q^n} \right]^{\frac{n}{n-1}} \quad (18)$$

Rovnica (17) umožňuje vypočítať pracovnú výšku vrstvy pre ľubovoľný stupeň vyčistenia plynu Q a požadovaný stupeň nasýtenia adsorbenta na dne kolóny q . Je potrebné stanoviť iba rýchlostnú konštantu a a konštantu n , teda zakrivenie adsorpčnej izotermy. Pretože rovnica je v bezrozmernom tvare, umožňuje zostrojiť teoretické krivky, pomocou ktorých sa extrapolujú príslušné hodnoty. Na obr. 2 sú tieto krivky zakreslené v súradniciach $\frac{\beta}{w} L_0$, Q pre rôzne hodnoty konštanty n a $q = 0,99$. Uvádzaný rozsah hodnôt n sa volil preto, lebo hodnota tejto konštanty sa pohybuje v rozmedzí 0,2—1 [4], a príslušné zlomky zasa preto, že pri rozbere práce adsorpčnej vrstvy umožňujú pomerne najjednoduchšiu integráciu. Veličina $q = 0,99$ najvhodnejšie vyjadruje stupeň nasýtenia na dne adsorpčnej kolóny v prevádzke.

Krivky na obr. 2 majú typický S tvar Wickeho adsorpčných izochrón [5, 6]. Ich vlnovitý tvar je charakteristický pre priebeh koncentrácie vo vrstve adsorbenta. Správne vystihujú priebeh dynamiky adsorpcie, čo dokážeme neskôr. Rastom hodnoty konštanty n sa pre príslušné Q veličina $\frac{\beta}{w} L_0$

zväčšuje. Je to spôsobené tým, že stúpaním hodnoty n sa znižuje strmota adsorpčnej izotermy, hnacia sila procesu je menšia a teda pracovná výška vrstvy sa musí predlžovať.



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

V oblasti platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy je rovnovážna čiara vyjadrená rovnicou

$$x = \frac{k_1 y}{1 + k_2 y} \quad (19)$$

Z rovnosti rovníc (9), (19) vychádza:

$$y = \frac{x_0 C}{k_1 C_0 - k_2 x_0 C} \quad (20)$$

Po nahradení veličiny $k_1 C_0$ príslušným výrazom z Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy a po zavedení bezrozmernej veličiny q , ktorá je v priebehu kontinuitnej prevádzky konštantná, dospejeme k rovnici

$$y = \frac{qC}{1 + k_2(C_0 - qC)} \quad (21)$$

Do tejto rovnice sa zavedie nová konštanta $m = a/a_m$, ktorá vyjadruje stupeň nasýtenia adsorbenta v stave adsorpčnej rovnováhy, vzťahovaný na maximálne nasýtenie adsorbenta [3]. Z definície tejto konštanty, ktorá charakterizuje zakrivenie adsorpčnej izotermy, vyplýva, že sa môže meniť v rozsahu 0—1.

Pretože:

$$a = \frac{k_1 C_0}{1 + k_2 C_0} \quad a_m = \frac{k_1}{k_2}, \quad (22)$$

konštanta m sa môže vyjadriť rovnicou

$$m = \frac{k_2 C_0}{1 + k_2 C_0} \quad (23)$$

Po dosadení k_2 z rovnice (23) do rovnice (21) upravíme rovnicu (7) na tvar

$$L_0 = \frac{w}{\beta} \int_{C_0}^C \frac{dC}{C - \frac{1}{1-m} \cdot \left(1 - m \cdot q \cdot \frac{C}{C_0}\right)} \quad (24)$$

Táto rovnica sa po zavedení novej premennej Q prevedie na bezrozmerný tvar:

$$\frac{\beta}{w} L_0 = \int_Q^1 \frac{dQ}{Q - \frac{1}{1-m} \cdot (1 - m \cdot q \cdot Q)} \quad (25)$$

Jej riešením dospejeme k výslednej rovnici pracovnej výšky vrstvy pre oblasť platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy:

$$\frac{\beta}{w} L_0 = \frac{1-m}{1-q \cdot (1-m)} \ln \frac{1-q + m \cdot q - m \cdot q \cdot Q^q}{(1-q)^q \cdot Q^{\frac{1}{1-m}}} \quad (26)$$

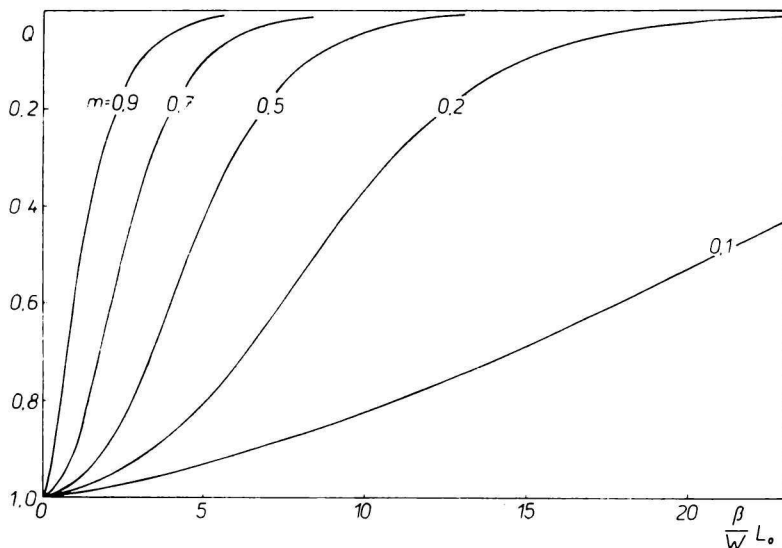
Pretože rovnica je v bezrozmernom tvare, je možné opäť pomocou nej zostrojiť teoretické krivky, umožňujúce jednoduchú extrapoláciu príslušných hodnôt.

Na obr. 3 sú tieto krivky zakreslené v súradniciach $\frac{\beta}{w} L_0, Q$ pre rôzne hodnoty konštanty m . Krivky majú opäť charakteristický S tvar Wickeho adsorpčných izochrón [5, 6]. I keď sa rovnice (17, 26) značne navzájom líšia, priebeh ich teoretických kriviek (obr. 2, 3) je obdobný. Ich priebeh nie je samozrejme zhodný úplne, čo vyplýva z rozdielneho zakrivenia Freundlichových a Langmuirových kriviek adsorpčných izoteriem. Rastom hodnoty konštanty m sa pre príslušné Q veličina $\frac{\beta}{w} L_0$ znižuje, pretože rastom tejto konštanty stúpa pri tej istej rovnovážnej hodnote zakrivenie adsorpčnej izotermy [3].

V spojitosti s uvedenými rovnicami chcem poukázať na súčasný stav vyjadrovania pracovnej výšky vrstvy. Na jej výpočet sa používa univerzálny vzorec:

$$L_0 = \frac{w}{\beta} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (27)$$

ktorý bez ohľadu na rôzne pracovné podmienky má približne vyjadrovať pracovnú výšku vrstvy [7]. Tvrdenie nie je správne, pretože rovnica (27) by mohla platiť len vtedy, keby rovnovážna čiara, teda adsorpčná izoterma bola rovnobežná s osou C (obr. 1). V tomto prípade je v celej oblasti koncentrácií od 0 do C_0 nasýtenie adsorbenta konštantné, čo nemôže nikdy nastať, pretože



Obr. 3. Teoretické krivky pracovnej výšky vrstvy kontinuálne pracujúcich adsorpčných kolón, vypočítané pre rôzne hodnoty konštanty m Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy a pre $q = 0,99$.

rastom koncentrácie musí sa až do príslušného maxima zvyšovať rovnovážne nasýtenie. Za tohto predpokladu je $y = 0$ a hnaciu silu procesu vyjadruje veličina C . Riešením rovnice (7) pre $y = 0$ dospejeme k rovnici (27). Uvádzané predpoklady sú samozrejme fikciou a pristupovalo sa k nim pre zjednodušenie problému.

Rovnice (17, 26) umožňujú výpočet pracovnej výšky vrstvy v celom priemyselne dôležitom rozsahu a zároveň umožňujú definovať priebeh koncentrácie po celej dĺžke pracovnej vrstvy. Okrem toho dávajú podklad pre matematický rozbor práce adsorpčnej vrstvy a pre odvodenie rovníc materiállovej bilancie procesu vo všeobecne platnom bezrozmernom tvare pre kontinuálny i pre statický režim prevádzky.

Experimentálna časť

Sledoval sa priebeh adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon hrušovskej výroby pri 22 °C. Fyzikálne vlastnosti tohto aktívneho uhlia sme už opísali [8]. Na

ňom sa pri 22 °C stanovila adsorpčná izoterma sírouhľíka metódou, ktorá sa takisto uvádza v citovanej práci. Rovnica adsorpčnej izotermy vyjadrená podľa Freundlicha je:

$$a = 91,2 \cdot C_0^{0,366} \quad (28)$$

Rovnovážna hodnota a je vyjadrená v mg/g a koncentrácia sírouhľíka vo vzduchu C_0 v g/m³.

Takisto sa v požadovanej koncentračnej a rýchlostnej oblasti merala kinetika adsorpcie sírouhľíka na uvádzanom aktívnom uhlí, a to opäť dynamickou metódou [9, 10], ktorá je najbližšia prevádzkovým podmienkam. Schému aparatury, ako aj pracovný postup sme už uverejnili [8, 11, 12]. Pomocou nových rovníc kinetiky adsorpcie [3, 13] definovali sa rovnice závislosti rýchlostnej konštanty β od koncentrácie a lineárnej rýchlosti plynnej zmesi pre rozsah, v ktorom sa merala dynamika adsorpcie [12]. Tým sa získali hodnoty n , β , ktoré sú potrebné na dôkaz rovnice (17).

Pri vlastnom meraní dynamiky adsorpcie [14], na ktoré sa opäť použila vyššie uvádzaná aparatura [8], bolo potrebné stanoviť tvar i dĺžku pracovnej výšky vrstvy. Išlo teda o stanovenie priebehu funkcie

$$C = f_t(L_0), \quad (29)$$

ktorú E. Wicke [5, 6] nazval adsorpčnou izochrónou. V danom čase, ktorý je určený požadovaným stupňom nasýtenia adsorbenta na dne adsorpčnej kolóny, je potrebné stanoviť priebeh koncentrácie po celej výške pracovnej vrstvy. Rovnica (29) je všeobecne vyjadrením rovníc (17, 26) pre pracovnú výšku vrstvy, ktoré však už konkrétne vyjadrujú uvádzanú závislosť v bezrozmernom tvare. Táto závislosť sa doteraz merala pre každý bod adsorpčnej izochróny osobitne, pričom sa používala vždy nová vrstva adsorbenta. Za ňou sa najčastejšie pomocou interferometra zisťovala koncentrácia adsorbátu v čase, ktorý určuje požadovaný stupeň nasýtenia adsorbenta na dne adsorpčnej vrstvy. Uvádzaná metodika je zdĺhavá a nepresná. Preto sa pristúpilo k novému spôsobu experimentálneho stanovenia adsorpčnej izochróny, pri ktorom sa v priebehu jedného pokusu stanovila jej hodnoty po celej výške pracovnej vrstvy. Opäť sa aplikovala vázková metóda, ktorá sa veľmi osvedčila pri meraní adsorpčných rovnováh a kinetiky adsorpcie [8, 12].

Predovšetkým sa postupom uvedeným v [8] nastavila a presne stanovila koncentrácia sírouhľíka v plynnej zmesi, pre ktorú sa pri predpísanej lineárnej rýchlosti mali urobiť merania dynamiky adsorpcie. V ďalšom sa pomocou kinetických rovníc vypočítal čas t , ktorý je pri príslušných rýchlostných a koncentračných podmienkach potrebný na nasýtenie adsorbenta na dne adsorpčnej kolóny na hodnotu q , pri ktorej sa v kontinuitne pracujúcej adsorpčnej kolóne začne s rovnomerným odberom adsorbenta. Stupeň nasýtenia q , ktorý v rovniciach (17, 26) vystupuje ako konštanta, vyjadril sa pri vykonaných pokusoch hodnotou 0,99, pretože v praxi sa najčastejšie predpokladá nasýtenosť na dne kolóny na 99 %.

Po celej dĺžke pracovnej vrstvy sa v čase t stanovil stupeň koncentrácie vo vrstve. Na pokusy sa použilo osem za sebou zaradených adsorpčných kolón, ktoré sa umiestili v termostate. Každá z týchto kolón sa naplnila aktívnym uhlím do výšky, v ktorej bolo potrebné stanoviť stupeň koncentrácie. Výška nálože sa samozrejme nevolila ľubovoľne. Išlo o to, aby súčet výšok jednotlivých náloží v adsorpčných kolónach bol niečo väčší, než predpokladá rovnica pracovnej výšky vrstvy pre príslušné rýchlostné a koncentračné podmienky, teda aby sa zachytila celá koncentračná vlna a experimentálne stanovené body sa rozložili po celej jej dĺžke. Za tým účelom sa z teoretickej krivky pracovnej výšky vrstvy vypočítanej podľa rovnice (17) pre $q = 0,99$ a $n = 0,366$ odčítala veličina

$\frac{\beta}{w}L_0$ pre $Q = 0,01$, teda pre prakticky úplné vyčistenie plynu. Z tejto hodnoty sa po dosadení za β , w vypočítala predpokladaná pracovná výška vrstvy. Výška nálože zistená uvádzaným spôsobom sa potom rovnomerne rozdelila do ôsmich adsorpčných kolón. Pomocou sypnej váhy adsorbenta sa vypočítala váha nálože každej kolóny.

Výsledky a diskusia

Ako sme už uviedli, koncentračnú vlnu vo vrstve musíme stanoviť v čase t , v ktorom sa v kontinuitne pracujúcej vrstve ustáli pracovná výška vrstvy a správne vedeným odberom sa táto výška musí stále udržiavať. Na výpočet stupňa koncentrácie v jednotlivých výškach L_0 použijeme hodnoty váhových prírastkov jednotlivých vrstiev v úzkom časovom rozpätí v oblasti t . Pokus sa teda robil s tou istou vrstvou adsorbenta na dvakrát. Čas prvého sýtenia vrstvy, ktorý označíme t_1 , je určený rozdielom $t - \Delta t$. Priemerná hodnota Δt bola pri vykonaných pokusoch 80 sekúnd a závisela od pracovných podmienok pokusov. Čím menšia je koncentrácia a lineárna rýchlosť, tým menší je váhový prírastok za jednotku času a tým väčšia sa volila hodnota Δt . Po zvážení adsorpčných kolón sa urobilo ďalšie sýtenie za čas $2\Delta t$, takže celkový čas pokusu t_2 je vyjadrený výrazom $t + \Delta t$.

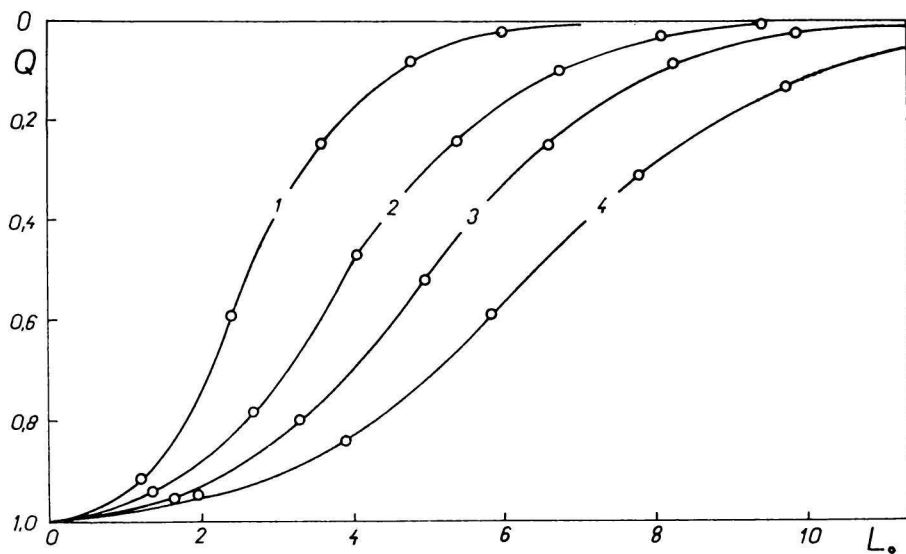
Množstvo adsorbátu, ktoré vrstva v jednotlivých výškach adsorbovala, označíme pre čas t_1 veličinou a_1 a pre čas t_2 veličinou a_2 . Množstvo, ktoré adsorbovala v čase t_1 celá vrstva adsorbenta, označíme a_{1m} a v čase t_2 a_{2m} .

Ak pripustíme zjednodušenie, že v úzkom časovom rozpätí $2\Delta t$ rastie množstvo adsorbované vrstvou lineárne s časom, stupeň koncentrácie Q v danej výške vrstvy je v čase t vyjadrený pomerom množstva, ktoré cez prierez kolóny v uvádzanej výške vrstvy za čas $2\Delta t$ preniklo, ku množstvu, ktoré sa za ten istý čas do systému dodalo:

$$Q = 1 - \frac{a_2 - a_1}{a_{2m} - a_{1m}} \quad (30)$$

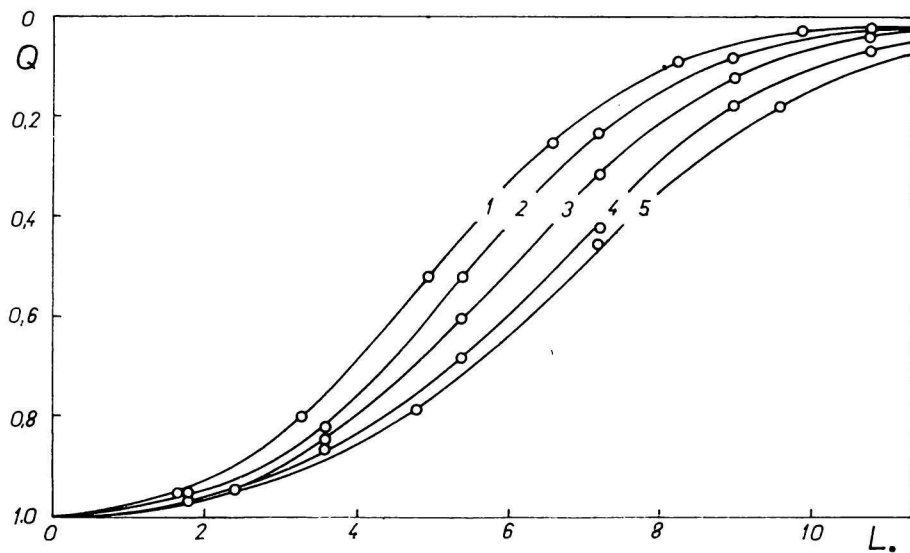
Uvádzaným spôsobom sa stanovili hodnoty stupňa koncentrácie v celom rozsahu hodnôt pracovnej výšky vrstvy.

Rýchlostné a koncentračné podmienky pokusov, ktorých podrobné výsledky uvádza [14], 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. Na obr. 4 sú zakreslené krivky pracovnej výšky vrstvy namerané pri koncentrácii 6 g/m³ a pri lineárnych rýchlostiach 15,5; 26,4; 36,0; 49,8 cm/s. Veličina Q klesá od 1 do 0, pretože na dne adsorpčnej vrstvy $Q = 1$. Všetky krivky majú charakteristický S tvar teoretických kriviek rovníc (17, 26) pre pracovnú výšku vrstvy. Tak ako predpokladajú rovnice (17, 26), spočiatku stúpajú pomalšie, čo poukazuje aj na to, že výpočet stupňa nasýtenia na dne adsorpčnej kolóny pomocou rovníc kinetiky adsorpcie bol presný. Rastom lineárnej rýchlosti plynnej zmesi sa pracovná výška vrstvy



Obr. 4. Krivky pracovnej výšky vrstvy, ktoré sa stanovili experimentálne pri $C_0 = 6 \text{ g/m}^3$ a pri rôznych lineárnych rýchlostiach.

1. $w = 15,5$; 2. $w = 26,4$; 3. $w = 36,0$; 4. $w = 49,8 \text{ cm/s}$.



Obr. 5. Krivky pracovnej výšky vrstvy, ktoré sa stanovili experimentálne pri $w = 36,0 \text{ cm/s}$ a pri rôznych koncentráciách.

1. $C_0 = 6,0$; 2. $C_0 = 11,0$; 3. $C_0 = 20,4$; 4. $C_0 = 41,1$; 5. $C_0 = 56,5 \text{ g/m}^3$.

predlžuje, čo je v zhode s rovnicami (17, 26), pretože L_0 je v nich priamo úmerné w . I keď sa zintenzívnenie procesu rastom lineárnej rýchlosti odrazí na vzraste rýchlostnej konštanty, ktorej hodnota je v rovniciach (17, 26) nepriamo úmerná L_0 , tento vplyv nevyváža vzrast hodnoty L_0 spôsobený zvýšením lineárnej rýchlosti.

Na druhej strane rozborom širokého experimentálneho materiálu sa zistilo, že hoci sa pracovalo v širokej koncentračnej oblasti 6—58 g/m³, vzrast koncentrácie spôsobuje len mierne predĺženie pracovnej výšky vrstvy. Názorne to dokazuje obr. 5, kde sa uvádzajú krivky pracovnej výšky vrstvy namerané pri lineárnej rýchlosti plynnej zmesi 36,0 cm/s a pri koncentráciách od 6 do 56,5 g/m³. Pri zdôvodnení tohto vplyvu je potrebné uviesť, že pri zmene koncentrácie pôsobia na veľkosť pracovnej výšky vrstvy protichodne dva vplyvy. Prvým je adsorpčná schopnosť adsorbenta, ktorá sa rastom koncentrácie zvyšuje. Pod jej vplyvom sa musí pracovná výška vrstvy predlžovať. Na druhej strane však vzrastom koncentrácie sa zvyšuje koncentračný spád, čo znižuje nepriaznivý vplyv prvého faktora na veľkosť pracovnej výšky vrstvy. Táto skutočnosť poukazuje na vhodnosť predkoncentrovania veľmi zriedených odplynov. Pri prakticky tej istej výške vrstvy sa rastom koncentrácie podstatne zvyšuje adsorpčná schopnosť adsorbenta a zároveň poklesne množstvo spracovanej zmesi, čím sa pri spracovaní toho istého množstva adsorbátu markantne zmenšujú dimenzie aparátúr.

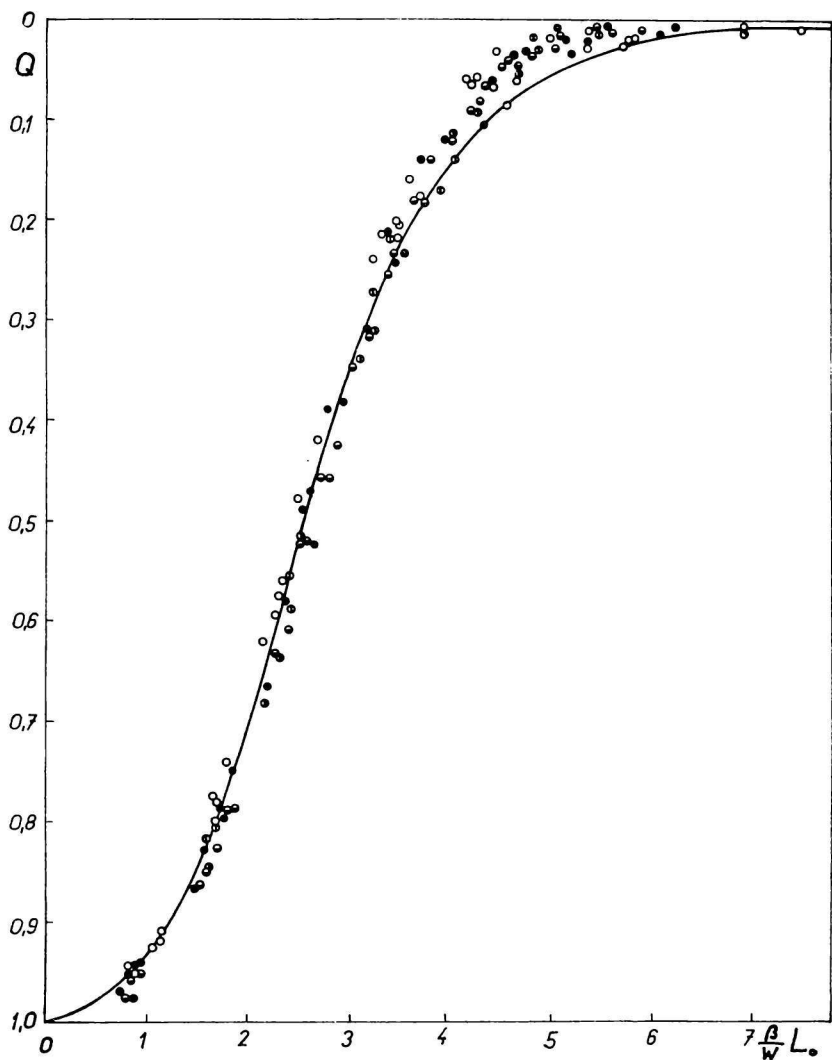
I keď tvar kriviek pracovnej výšky vrstvy umožňuje uvažovať o správnosti vývodov uvedených v teoretickej časti, nepostačuje to na dôkaz platnosti odvodených rovníc. Ich platnosť sa musí overiť prevedením experimentálne stanovených veličín dynamiky adsorpcie na bezrozmerný tvar a porovnaním výsledkov s teoretickou krivkou príslušnej rovnice dynamiky adsorpcie. Ak tieto rovnice sú platné, budú bezrozmerné veličiny dynamiky adsorpcie stanovené pri rôznych rýchlostných a koncentračných podmienkach spadať spoločne do oblasti teoretickej krivky.

Pri dôkaze platnosti rovnice (17) pre pracovnú výšku vrstvy upravíme túto rovnicu na pracovné podmienky pokusov tým, že za q dosadíme hodnotu 0,99 a za n exponent 0,366 z rovnice (28). Po tejto úprave rovnica (17) má tvar

$$\frac{\beta}{w} L_0 = 0,577 \ln \frac{1 - 0,972 \cdot Q^{1,732}}{0,028 \cdot Q^{1,732}} \quad (31)$$

Z rovnice (31) sa pre celý rozsah hodnôt Q vypočítala veličina $\frac{\beta}{w} L_0$. Pomocou týchto hodnôt sa zostrojila teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy (obr. 6).

Do toho istého obrázka sa bodmi vyznačili experimentálne stanovené veličiny $\frac{\beta}{w} L_0$, Q , ktoré sa namerali v uvedenom koncentračnom a rýchlostnom rozsah-



Obr. 6. Teoretická krivka pracovnej výšky vrstvy pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítaná podľa rovnice (17). Bodmi sú vyznačené hodnoty stanovené experimentálne pri rôznych koncentráciách a lineárnych rýchlostiach.

w	
○ 15,5	◐ 36,0
● 26,4	⊙ 49,8

hu. Mnohé body sa prekrývajú, takže sa uvádza len ich časť. Podrobné údaje sú v [14]. Body spadajú spoločne do oblasti teoretickej krivky a so zreteľom na všeobecné vyjadrenie procesu a zložitosť problému výsledky sú veľmi

dobré. Priemerné hodnoty stúpajú oniečo strmšie, ako predpokladá teoretická čiara, a v strednej oblasti koncentrácií prechádzajú priamo po teoretickej čiare. Pre praktické použitie je možné plne uplatniť rovnice pracovnej výšky vrstvy, čo zároveň potvrdzuje správnosť postupu uvedeného v teoretickej časti.

Symbols

a	— rovnovážne nasýtenie adsorbenta
a_1, a_2	— množstvo adsorbátu adsorbované v čase t_1, t_2 v rôznych výškach adsorpčnej vrstvy
a_{1m}, a_{2m}	— množstvo adsorbátu adsorbované v čase t_1, t_2 adsorpčnou vrstvou
C	— koncentrácia adsorbátu v nosnom plyne v rôznych výškach pracovnej výšky vrstvy
C_0	— pôvodná koncentrácia adsorbátu v nosnom plyne
K	— konštanta z Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy
k_1, k_2	— konštanty z Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy
L_0	— pracovná výška vrstvy
m	— konštanta charakterizujúca zakrivenie adsorpčnej izotermy
n	— konštanta z Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy
q	— stupeň nasýtenia adsorbenta na dne kontinuálne pracujúcej kolóny
Q	— stupeň koncentrácie, ktorý je definovaný pomerom C/C_0
t	— čas potrebný na nasýtenie adsorbenta v diferenciálnej vrstve na dne adsorpčnej vrstvy na hodnotu q
t_1, t_2	— čas potrebný na nasýtenie adsorpčnej vrstvy na hodnotu a_{1m}, a_{2m}
w	— fiktívna lineárna rýchlosť plynnej zmesi vo vrstve adsorbenta
x	— množstvo adsorbované v čase t v rôznych výškach pracovnej vrstvy L_0
x_0	— množstvo adsorbované v čase t na dne adsorpčnej vrstvy
β	— rýchlostná konštanta

Súhrn

Odvodili sa rovnice pracovnej výšky vrstvy kontinuálne pracujúcich adsorpčných kolón. Vychádzajúc z materiállovej bilancie procesu, problém sa riešil všeobecne a pomocou bezrozmerných veličín sa dospelo k novým rovniciam, ktoré definujú pre ľubovoľnú hodnotu stupňa nasýtenia na dne kolóny a pre príslušné zakrivenie adsorpčnej izotermy priebeh koncentrácie po celej dĺžke nálože adsorbenta. Platnosť rovníc sa dokázala experimentálne. Všetky veličiny, ktoré sa namerali v širokej koncentračnej a rýchlostnej oblasti, po prevedení na bezrozmerný tvar veľmi dobre spadajú do oblasti im odpovedajúcej teoretickej krivky. Okrem toho sa uvádza nový spôsob stanovenia adsorpčných izochrón, pri ktorom sa jedným pokusom stanoví priebeh koncentrácie po celej výške pracovnej vrstvy.

ВЫРАЖЕНИЕ УРАВНЕНИЯ РАБОЧЕЙ ВЫСОТЫ СЛОЯ НЕПРЕРЫВНО РАБОТАЮЩИХ АДсорбЦИОННЫХ КОЛОНН

ШТЕФАН КАХАНЯК

Кафедра химической технологии неорганических веществ Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Вывелись уравнения рабочей высоты слоя непрерывно работающих адсорбционных колонн. Исходя из материального баланса, проведено общее решение проблемы и с помощью безразмерных величин пришлось к новым уравнениям, которые определяют для любого значения степени насыщения на дне колонны и соответствующий изгиб адсорбционной изотермы ход концентрации по всей длине содержимого адсорбента. Правильность 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. Кроме того приводится новый способ определения адсорбционных изохрон, при котором одним экспериментом определится ход концентрации по всей высоте рабочего слоя.

Поступило в редакцию 13. 2. 1961 г.

AUSDRUCK DER GLEICHUNGEN DER ARBEITSHÖHE DER SCHICHT VON KONTINUIERLICH ARBEITENDEN ADSORPTIONSKOLONNEN

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die Gleichungen der Arbeitshöhe der Schicht von kontinuierlich arbeitenden Adsorptionskolonnen abgeleitet. Ausgehend von der Materialbilanz wurde das Problem allgemein gelöst und mittels dimensionsloser Grössen gelangte man zu neuen Gleichungen, welche für einen beliebigen Wert des Sättigungsgrads am Boden der Kolonne und die entsprechende Krümmung der Adsorptionsisotherme den Konzentrationsverlauf durch die gesamte Länge der Füllung des Adsorbenten definieren. Die Gültigkeit der Gleichungen wurde experimentell 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. Ausserdem wird ein neues Verfahren der Bestimmung der Adsorptionsisochronen angeführt, bei welchem durch einen Versuch der Verlauf der Konzentration durch die gesamte Höhe der Arbeitsschicht bestimmt wird.

In die Redaktion eingelangt den 13. 2. 1961

LITERATÚRA

1. USP 2470339; 2548192; 2564717; 2585490; 2585491; 2585492; 2636575. — 2. Serpionova E. N., *Promyšlennaja adsorbcija gazov i parov*, Moskva 1956. — 3. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 247 (1960). — 4. Bratzler K., *Adsorption von Gasen und Dämpfen*, Dresden 1944, 7. — 5. Wicke E., Kolloid-Z. 93, 129 (1940). — 6. Wicke E., Kollenbach R., Kolloid-Z. 97, 135 (1941). — 7. Todes O. M., *Fluidní technika v adsorpci a katalyze*, Praha 1957, 44. — 8. Kachaňák Š., Chem. zvesti 13, 791 (1959). — 9. Rubinštejn A. M., Kulikov S. C., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk 587 (1956). — 10. Rubinštejn A. M., Afanasjev V. A., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk 1294 (1956).
11. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 334 (1960). — 12. Kachaňák Š., *Dizertačná práca*, SVŠT, Bratislava 1958. — 13. Kachaňák Š., *Sborník Chemickéj fakulty SVŠT*, Bratislava 1960, 107. — 14. Kachaňák Š., *Habilitačná práca*, SVŠT, Bratislava 1960.

Do redakcie došlo 13. 2. 1961

Adresa autora:

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