

Odvozenie rovníc pre výpočet výšky vrstvy kontinuitne pracujúcich adsorpčných kolón (III)

Š. KACHAŇÁK, J. VALTÝNI

*Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Odvodili sa rovnice pre výpočet priebehu koncentrácie pozdĺž vrstvy a pre výpočet výšky vrstvy kontinuitnej adsorpčnej kolóny za predpokladu, že rýchlosť procesu určuje vonkajšia difúzia a adsorpčné rovnováhy sa dajú vyjadriť Langmuirovou rovnicou adsorpčnej izotermy. Uskutočnila sa transformácia premenných, ktorá umožňuje zjednodušenie výsledných rovníc a numerických výpočtov. Uviedla sa možnosť zníženia počtu nezávisle premenných v rovniciach, opisujúcich prácu kontinuitnej adsorpčnej kolóny.

V predchádzajúcej práci [1] bola pôvodná metodika výpočtu kontinuitných adsorbérov [2] zovšeobecnená, takže umožňuje výpočet kolóny pre ľubovoľné prevádzkou predpísané podmienky. Uviedli sa všeobecné zásady výpočtu rozloženia koncentrácie adsorbátu pozdĺž vrstvy i výpočtu výšky vrstvy, ktorá má zabezpečiť predpísaný čistiaci efekt [1]. Predložená práca rieši problém pre oblasť platnosti Langmuirovej adsorpčnej izotermy.

Langmuirovu rovnicu adsorpčnej izotermy možno uviesť v tvare [3]:

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

kde y = rovnovážna koncentrácia adsorbátu v plynnej fáze, zodpovedajúca nasýteniu adsorbenta x ,
 k_1, k_2 = konštanty.

Rovnovážne nasýtenie adsorbenta na dne kolóny je dané vzťahom

$$a = \frac{k_1 C_0}{1 + k_2 C_0}, \quad (2)$$

kde C_0 = koncentrácia adsorbátu v plyne vstupujúcom do kolóny,

a = rovnovážne nasýtenie adsorbenta zodpovedajúce tejto koncentrácii.

Pre vyjadrenie rovníc pracovnej a rovnovážnej čiary sa zavedú premenné:

$$\frac{k_1}{k_2} = a_m; \quad \frac{a}{a_m} = \frac{k_2 C_0}{1 + k_2 C_0} = m; \quad q_x = \frac{x}{a}; \quad q = \frac{x_0}{a}; \quad q_1 = \frac{x_1}{a}; \quad Q = \frac{C}{C_0};$$

$$Q_1 = \frac{C_1}{C_0}; \quad K_m = \frac{C_0 w}{av}, \quad (3)$$

kde a_m = maximálne nasýtenie adsorbenta, zodpovedajúce podľa Langmuirovej teórie úplnému pokrytiu jeho povrchu monomolekulovou vrstvou adsorbátu,

- x_0 = nasýtenie adsorbenta odchádzajúceho z kolóny,
 x_1 = nasýtenie adsorbenta vstupujúceho do kolóny,
 C = koncentrácia adsorbátu vo výške L od dna kolóny,
 C_1 = koncentrácia adsorbátu v plyne odchádzajúcom z kolóny,
 w = lineárna mimovrstvová rýchlosť plynnej zmesi v adsorbéri,
 v = lineárna rýchlosť postupu vrstvy cez adsorbér.

Pomocou vzťahov (1, 2, 3) sa vyjadří rovnica rovnovážnej čiary v bezrozmerných premenných q_x a Q :

$$\frac{y}{C_0} = \frac{(1-m) q_x}{1 - m q_x}. \quad (4)$$

Za predpokladu, že koncentrácia adsorbátu v plyne je taká malá, že v kolóne nenastáva zmena objemu, teda ani zmena lineárnej rýchlosti plynnej zmesi, vyjadruje rovnicu pracovnej čiary výraz [1]:

$$q_x = K_m \cdot Q + q - K_m. \quad (5)$$

Za predpokladu, že rýchlosť procesu určuje vonkajšia difúzia, všeobecný vzťah pre výpočet rozloženia koncentrácie pozdĺž vrstvy je [1]:

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = \int_Q^1 \frac{dQ}{Q - y/C_0}, \quad (6)$$

kde β je parciálny koeficient prestupu látky v plynnej fáze.

Rovnica (6) sa pomocou rovníc (4, 5) upraví na výraz (7), ktorý vyjadruje závislosť L od Q pre prípad, keď adsorpčné rovnováhy vyjadruje Langmuirova adsorpčná izoterma:

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = \int_Q^1 \frac{m \cdot K_m Q + m \cdot (q - K_m) - 1}{m K_m Q^2 + [m(q - 2K_m) + K_m - 1] \cdot Q + (1 - m)(q - K_m)} dQ \quad (7)$$

Matematickým rozborom podintegrálnej funkcie v integráli (7) sa dokázalo, že diskriminant kvadratického výrazu v menovateli tejto funkcie, definovaný výrazom

$$D = -(mq + 1 - K_m)^2 + 4m(q - K_m), \quad (8)$$

resp.

$$D = -(1 + K_m - mq)^2 + 4K_m(1 - m), \quad (9)$$

má v celej fyzikálne realizovateľnej oblasti zápornú hodnotu. Riešením integrálu (7) pre tento rozsah sa dospeje k výslednej rovnici:

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = \frac{1}{2} \ln \frac{q-1}{k_3 Q^2 + k_4 Q + k_5} + k_6 \ln \frac{k_7 Q + k_8}{k_9 Q + k_{10}}. \quad (10)$$

$$\begin{aligned} k_3 &= m \cdot K_m, & k_7 &= mq + K_m - 1 - \sqrt{-D}, \\ k_4 &= m(q - 2K_m) + K_m - 1, & k_8 &= q(2 - m) - K_m - 1 + \sqrt{-D}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} k_5 &= (1 - m)(q - K_m), & k_9 &= mq + K_m - 1 + \sqrt{-D}, \\ k_6 &= \frac{mq - K_m - 1}{2\sqrt{-D}}, & k_{10} &= q(2 - m) - K_m - 1 - \sqrt{-D}, \end{aligned}$$

pričom D je definované rovnicami (8, 9).

Koeficienty $k_3 - k_{10}$ sú pri dodržiavaní prevádzkových podmienok konštantami, pretože hodnotu m určuje charakter sústavy adsorbent—adsorbát a hodnoty q a K_m sa pri bezporuchovom chode prevádzky nemenia.

Ako sme už uviedli [1], pre praktické výpočty adsorbérov nie je vždy potrebné vyčísľovať koncentráciu, resp. Q v každom bode adsorpčnej vrstvy, ale dôležité je poznať výšku vrstvy, ktorá je potrebná na vyčistenie plynu na predpísanú hodnotu Q_1 . V tomto prípade sa do vzťahov (10, 11) dosadí za Q hodnota Q_1 a za K_m výraz, vyplývajúci z materiálovej bilancie procesu [1]:

$$K_m = \frac{q - q_1}{1 - Q_1}. \quad (12)$$

Po úprave sa získa výsledná rovnica:

$$\frac{\beta}{w} \cdot L_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - q}{k_{11}(1 - Q_1)} - \frac{k_{12}(1 - Q_1) + k_{13}}{2f_1(Q_1)} \ln \frac{k_{12} \cdot (1 - Q_1) + f_1(Q_1) + k_{14}}{k_{12} \cdot (1 - Q_1) - f_1(Q_1) + k_{14}}, \quad (13)$$

kde $k_{11} = (1 - q_1)(1 - mq_1)$,

$$k_{12} = 1 - mq,$$

$$k_{13} = q - q_1,$$

$$k_{14} = q + q_1 - 2,$$

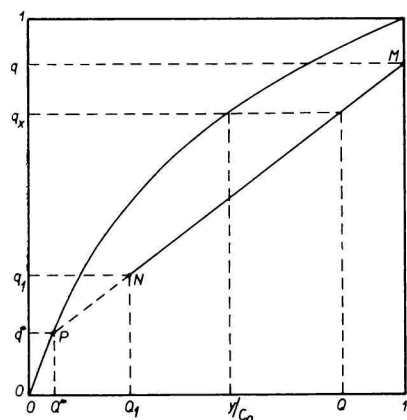
$$f_1(Q_1) = \sqrt{[k_{12}(1 - Q_1)]^2 + 2 \cdot k_{13} \cdot (2m - mq - 1)(1 - Q_1) + k_{13}^2}. \quad (14)$$

Výraz $(1 - Q_1)$ vo vzťahoch (13, 14) vyjadruje stupeň vyčistenia plynu, t. j. pomer množstva adsorbátu zachyteného v kolóne k množstvu adsorbátu vstupujúceho v rovnakom časovom intervale do kolóny.

Rovnice (13, 14) umožňujú priamy výpočet výšky adsorpčnej vrstvy pre ľubovoľné prevádzkou požadované parametre, ak je známy koeficient prestupu

látky β [1]. V práci [1] sme uviedli nomogramy pre výpočet $\beta L_0/w$ a K_m v závislosti od Q_1 a q pre $m = 0,5$ a $q_1 = 0$ a $0,3$.

Vzťahy (10, 11) sú zložité a vedú k zdĺhavým numerickým výpočtom. Vhodnou transformáciou premenných možno ich však zjednodušiť.



Obr. 1. Schéma procesu v súradniciach q_x a Q .

Na obr. 1 je zakreslená schéma procesu v súradniciach q_x , Q . Body M , N znázorňujú stav na dne a na hlave kolóny. Predĺžená pracovná čiara pretína rovnovážnu čiaru v bode $P(Q^*, q^*)$. Súradnice tohto bodu musia súčasne vyhovovať rovnici rovnovážnej i pracovnej čiary, t. j. vypočítajú sa riešením sústavy rovníc:

$$q^* = f_2(Q^*), \quad (15)$$

$$q^* = K_m Q^* + q - K_m. \quad (16)$$

Rovnica (15) je rovnicou adsorpčnej izotermy v bezrozmerných premenných, rovnica (16) je rovnicou pracovnej čiary.

Transformácia súradníc sa uskutoční tak, že počiatok súradného systému sa presunie do bodu P . Za tým účelom sa zavedú nové premenné:

$$Q' = \frac{Q - Q^*}{1 - Q^*} \quad (17)$$

$$(y/C_0)' = \frac{y/C_0 - Q^*}{1 - Q^*}. \quad (18)$$

Z rovnice (17) vyplýva, že ak $Q = 1$, $Q' = 1$; ak $Q = Q^*$, $Q' = 0$; obdobné vzťahy platia i pre y/C_0 a $(y/C_0)'$. Nové premenné sa teda opäť menia v intervale $0 - 1$. Po dosadení transformovaných premenných do vzťahu (6) a po úprave táto rovnica dostane tvar

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = \int_Q^1 \frac{dQ'}{Q' - (y/C_0)'} \cdot \quad (19)$$

Vzťah (19) je formálne úplne zhodný so vzťahom (6) s tým rozdielom, že v ňom vystupujú transformované premenné. Hlavná výhoda tejto úpravy spočíva v tom, že pre niektoré druhy adsorpčných izoteriem je konkrétny tvar podintegrálnej funkcie v integráli (19) jednoduchší než v integráli (6) a teda jednoduchšie sú aj výsledné výrazy a numerické výpočty.

Riešením sústavy (15, 16) pre prípad, že adsorpčné rovnováhy opisuje Langmuirova rovnica adsorpčnej izotermy s ohľadom na skutočnosť, že fyzikálny zmysel majú len hodnoty $0 < q^* < 1$, $0 < Q^* < 1$, možno súradnice bodu P vyjadriť vzťahmi:

$$Q^* = \frac{1}{2m \cdot K_m} [1 - K_m + m(2K_m - q) - \sqrt{-D}], \quad (20)$$

$$q^* = \frac{1}{2m} (1 + mq - K_m - \sqrt{-D}). \quad (21)$$

V týchto rovniciach je D definované výrazmi (8, 9).

Vzťah (19) sa upraví na tvar

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = \int_{Q'}^1 \frac{(1 - mq^*)^2 - m \cdot K_m (1 - q) Q'}{Q' [(1 - mq^*)^2 - (1 - m) K_m - m \cdot K_m (1 - q) Q']} \cdot dQ' \quad (22)$$

Riešením tohto integrálu sa po úprave vyjadril výsledný tvar závislosti $\beta \cdot L/w$ od Q' :

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = k_{15} \cdot \ln [k_{16} \cdot Q' + (1 - k_{16})] - (1 + k_{15}) \ln Q', \quad (23)$$

kde

$$k_{15} = \frac{(1 - m) \cdot K_m}{(1 - mq^*)^2 - (1 - m) \cdot K_m} = \frac{K_m [1 - m (1 - Q^*)]}{1 - m - K_m [1 - m (1 - Q^*)]}, \quad (24)$$

$$k_{16} = - \frac{m \cdot K_m \cdot (1 - q^*)}{(1 - mq) (1 - mq^* - K_m)} = - \frac{m \cdot K_m (1 - Q^*) [1 - m(1 - Q^*)]}{K_m [1 - m (1 - Q^*)] - (1 - m)}. \quad (25)$$

Na rozdiel od rovnice (10) vystupujú v rovnici (23) len dve nezávislé konštanty. Rovnica (23) je aj vhodnejšia pre numerické výpočty. S výhodou sa dá použiť najmä pri výpočte rozloženia koncentrácie pozdĺž vrstvy, pretože pomocné výpočty, t. j. výpočet q^* , k_{15} a k_{16} nie sú zložitejšie než pomocné výpočty v rovniciach (11) a sám výpočet podľa rovnice (23) je jednoduchší než vyčísľovanie rovnice (10). Pritom sú premenné Q a Q' viazané lineárnym vzťahom (17), takže prechod od jedného systému premenných k druhému je jednoduchý. Naproti tomu pri výpočte $\beta \cdot L_0/w = f_3(Q_1, q, q_1)$ je výhodnejšie použiť vzťahy (13, 14).

Pri predlžovaní kolóny za nezmenených hodnôt q , K_m sa podmienky na hlave kolóny blížia k rovnováhe, t. j. ak $\beta \cdot L/w \rightarrow \infty$, $Q \rightarrow Q^*$. Potom podľa (17) $Q' \rightarrow 0$. Hodnota Q' dáva teda bezprostrednú predstavu o priblížení k rov-

novážnemu stavu. Táto skutočnosť je výhodná pri analýze práce kolóny i pri analýze výsledkov výpočtov, čo je okrem zjednodušenia výpočtov ďalšou výhodou použitia transformovanej premennej Q' .

Ak do kolóny vstupuje úplne desorbovaný adsorbent, resp. stupeň vyčistenia plynu je nízky, môže byť $K_m > q$. Vtedy sa pracovná čiara s rovnovážnou čiarou vo fyzikálne realizovateľnej oblasti, t. j. v intervale $0 - 1$ nepretína. Pretože matematické vlastnosti rovníc niektorých adsorpčných izoteriem dovoľujú extrapoláciu i do oblasti záporných hodnôt q^* , resp. Q^* , je možné i v tomto prípade aplikovať transformáciu premenných. Takáto extrapolácia je samozrejme čiste matematickým obratom a priesečník P , ako aj hodnoty q^* , Q^* (pričom vždy $q^* < 0$) nemajú fyzikálny zmysel. Číselná hodnota Q' sa takisto nemení v hraniciach $0, 1$, ale v hraniciach $-q^*(q - q^*)^{-1}, 1$ a nedá sa už interpretovať ako charakteristika priblíženia k rovnovážnemu stavu, ale je len premennou formálne odvodenou z definície (17). Napriek uvedeným obmedzeniam možno takúto extrapoláciu s výhodou použiť napríklad v prípade, keď adsorpčné rovnováhy v sústave vyjadruje Langmuirova rovnica adsorpčnej izotermy, ktorá dovoľuje extrapoláciu do záporných hodnôt q^* bez obmedzenia, pričom použitie transformovanej premennej Q' zjednodušuje numerické výpočty a rovnice (19, 23) ostávajú bezo zmeny v platnosti. V každom inom prípade však treba problém podrobiť dôkladnej matematickej analýze, aby sa predišlo chybám.

V ďalšom uvádzame spôsob redukcie počtu premenných na základe matematickej analýzy daného systému.

Analógicky k rovniciam (17, 18) sa zavedie nová premenná:

$$q'_x = \frac{q_x - q^*}{1 - q^*} \quad (26)$$

a vyjadrí sa závislosť

$$\left(\frac{y}{C_0}\right)' = f_4(q'_x), \quad (27)$$

ktorá opisuje priebeh rovnovážnej čiary v transformovanom systéme premenných.

Do rovnice (4) sa za Q a q_x dosadia výrazy vyjadrené zo vzťahov (18, 26) a rovnica sa upraví na tvar

$$\left(\frac{y}{C_0}\right)' = \frac{\left(1 - m \cdot \frac{1 - q^*}{1 - mq^*}\right) \cdot q'_x}{1 - m \cdot \frac{1 - q^*}{1 - mq^*} q'_x} \quad (28)$$

Po zavedení substitúcie

$$m' = m \cdot \frac{1 - q^*}{1 - mq^*} = m \cdot (1 - Q^*) \quad (29)$$

vzťah (28) má tvar

$$\left(\frac{y}{C_0} \right)' = \frac{(1 - m') \cdot q'_x}{1 - m' \cdot q'_x} \quad (30)$$

Podobným postupom možno z rovnice (5) odvodiť rovnicu, ktorá vyjadruje priebeh pracovnej čiary v transformovanom systéme premenných:

$$q'_x = K'_m \cdot Q' + q' - K'_m, \quad (31)$$

kde

$$q' = \frac{q - q^*}{1 - q^*} = \frac{q [1 - m \cdot (1 - Q^*)] - Q^*}{(1 - m) (1 - Q^*)}, \quad (32)$$

$$K'_m = \frac{K_m}{1 - mq^*} = K_m \cdot \frac{1 - m \cdot (1 - Q^*)}{1 - m} \quad (33)$$

Keďže po transformácii premenných podľa rovníc (17, 18, 26) pracovná čiara prechádza počiatkom súradného systému, platí:

$$K'_m = q'. \quad (34)$$

Vzťahy (30, 31) sú zhodné so vzťahmi (4, 5) s tým rozdielom, že v nich vystupujú transformované premenné. Preto možno na výpočet závislostí $\beta \cdot L/w = f_5(m', q', Q')$ bezo zmeny použiť rovnicu (23). Vzťahy (24, 25) sa s ohľadom na platnosť rovnice (34) upravujú na tvar

$$k_{15} = \frac{(1 - m') \cdot q'}{1 - (1 - m') \cdot q'}, \quad (35)$$

$$k_{16} = - \frac{m' \cdot q'}{1 - q'}. \quad (36)$$

Z rovníc (10, 11, 23 — 25) vyplýva, že $\beta \cdot L/w$ je v skutočnosti funkciou štyroch premenných:

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = f_6(m, K_m, q, Q), \quad (37)$$

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = f_7(m, K_m, q^*, Q'). \quad (38)$$

V rovnici (23) však vystupujú len tri nezávisle premenné:

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = f_s(k_{15}, k_{16}, Q'), \quad (39)$$

resp. s ohľadom na (35, 36):

$$\frac{\beta}{w} \cdot L = f_s(m', q', Q'). \quad (40)$$

Tvar krivky rozloženia koncentrácie pozdĺž vrstvy v oblasti platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy teda určujú tri nezávislé parametre. Dva z nich, K_m a q , resp. K_m a q^* vyjadrujú polohu pracovnej čiary, t. j. podmienky práce kolóny, pričom konštanta m charakterizuje zakrivenie rovnovážnej čiary. Podľa (39, 40) však na jednoznačné určenie tvaru tejto krivky stačia dva parametre, k_{15} , k_{16} , resp. m' a q' , ktoré s parametrami m , q , K_m súvisia vzťahmi (24, 25), resp. (29, 32 — 34).

Z uvedeného vyplýva, že určitej dvojici hodnôt k_{15} , k_{16} , resp. m' , K'_m nezodpovedá jediná trojica hodnôt m , K_m , q^* , ale spojitá množina týchto trojíc, ktorá sa dá názorne interpretovať ako priestorová krivka v súradnom systéme m , K_m , q^* . To znamená, že existuje nekonečne mnoho systémov s rozličnými hodnotami parametrov m , K_m , q^* , ale s totožným priebehom závislosti $\beta \cdot L/w = f(Q')$. Uvedené zníženie počtu premenných teda neznamená, že sa zmenší počet parametrov, potrebných na jednoznačné určenie systému, ale vhodnou kombináciou týchto parametrov sa zmenší počet premenných v rovniciach opisujúcich tento systém. Uvedená okolnosť má význam najmä pri výpočtoch teoretických kriviek rozloženia koncentrácie pozdĺž vrstvy a pri tabelárnom a grafickom znázornení výsledkov týchto výpočtov, pretože umožňuje podstatne znížiť rozsah potrebných výpočtov i tabelárneho a grafického materiálu. Vyjadrenie v tvare (39) je pre výpočty jednoduchšie (vyžaduje menej medzivýpočtov), vyjadrenie (40) je však názornejšie a umožňuje spoľahlivú kontrolu rozsahu parametrov. Hodnoty m' a q' sa menia nezávisle od seba v intervale 0 — 1, zatiaľ čo hodnoty k_{15} , k_{16} sa menia v intervale oveľa širšom a hranice zmeny jedného koeficienta závisia od hodnoty druhého koeficienta.

Uvedené zníženie počtu premenných umožnila okolnosť, že závislosti (4) a (30) majú rovnaký analytický tvar. Možnosť redukcie počtu premenných teda vyplýva jedine z matematických vlastností Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy a nesúvisí s podstatou adsorpčného procesu. Pri použití iných rovníc adsorpčných izoteriem nemusí podobné zjednodušenie nastať.

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЫСОТЫ СЛОЯ
НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩИХ АДсорбЦИОННЫХ КОЛОНН (III)

Ш. Каханяк, Я. Вальтини

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Вывели уравнения для расчета изменения концентрации вдоль слоя и для расчета высоты слоя непрерывно действующей адсорбционной колонны, предполагая, что скорость процесса определяется внешней диффузией и адсорбционное равновесие можно выразить с помощью уравнения адсорбционной изотермы Лэнгмюра.

Произвели трансформацию переменных, вследствие чего произошло упрощение конечных уравнений и численных расчетов при сохранении вышеприведенных условий.

Приводится способ уменьшения числа независимых переменных, которые необходимы для полной характеристики непрерывно действующей колонны при данных условиях.

*Preložila T. Dillingerová*ABLEITUNG DER GLEICHUNGEN FÜR DIE BERECHNUNG
DER SCHICHTHÖHE VON KONTINUIERLICH ARBEITENDEN
ADSORPTIONSKOLONNEN (III)

Š. Kachaňák, J. Valtýni

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen
Technischen Hochschule, Bratislava

Es wurden die Gleichungen für die Berechnung des Konzentrationsverlaufes längs der Schicht und für die Ermittlung der Schichthöhe der kontinuierlich arbeitenden Adsorptionskolonne abgeleitet, u. zw. unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit des Prozesses durch die äußere Diffusion bestimmt wird, und daß sich die Adsorptionsgleichgewichte durch die Langmuirsche Gleichung der Adsorptionsisotherme darstellen lassen.

Eine Transformation von Variablen wurde durchgeführt, die unter den angegebenen Bedingungen eine Vereinfachung der resultierenden Gleichungen und der numerischen Berechnungen ermöglicht.

Die Möglichkeit einer Verringerung der Anzahl von unabhängig Variablen, welche unter der obengenannten Voraussetzung zur vollständigen Charakterisierung der Arbeit einer kontinuierlichen Kolonne erforderlich sind, wird beschrieben.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Kachaňák Š., Valtýni J., *Chem. zvesti* **17**, 709 (1963).
2. Kachaňák Š., *Chem. zvesti* **15**, 575 (1961).
3. Kachaňák Š., *Chem. zvesti* **14**, 85 (1960).

Do redakcie došlo 8. 6. 1964

*Adresa autorov:**Doc. inž. Štefan Kachaňák, C. Sc., inž. Ján Valtýni, Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*