

## Kinetika adsorpcie na pórovitých adsorbentoch (II)

KACHAŇÁK, A. MONCMAŇOVÁ

*Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Odvodila sa rovnica kinetiky adsorpcie pár na pórovitých adsorbentoch, ktorých adsorpčné rovnováhy vyjadruje teória Brunauerova, Emmettova a Tellerova pre prípad, keď rýchlosť adsorpcie určuje transport adsorbátu na vonkajší povrch adsorbenta. Pomocou odvodennej rovnice sa vyjadrili teoretické krivky rýchlostí adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí a dokázala sa platnosť odvodennej rovnice v koncentračnom rozsahu, ktorý je dôležitý pre regeneráciu sírouhlika z priemyselných exhalátov.

Ak na rýchlosť adsorpcie nevplyva odpor v tuhej fáze, rýchlosť procesu vyjadruje rovnica [1, 2]:

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

kde  $x$  množstvo adsorbátu adsorbované čase  $t$  na jednotkovom množstve adsorbenta,

$\beta$  = kinetický koeficient, t. j. úhrnný koeficient prestupu látky, ktorý pre uvedené podmienky je totožný s parciálnym koeficientom prestupu látky v plynnej fáze,

$C$  = koncentrácia adsorbátu v plynnej fáze, ktorá je v rovnováhe s adsorbentom pri koncentrácii adsorbátu  $x$ ,

$C_0$  pôvodná koncentrácia adsorbátu v nosnom plyne. Pri tejto koncentrácii je adsorbent po dosiahnutí adsorpčnej rovnováhy nasýtený na hodnotu  $a$ . Veličina  $C_0$  v rovnici (1) je konštantou.

Analytickým riešením rovnice (1) sa vyjadrí závislosť veličín  $x$  a  $C$  od  $t$  pri konštantných hodnotách  $C_0$  a  $a$ , ktoré sú určené pracovnými podmienkami.

Ak adsorpčné rovnováhy sústavy vyjadruje teória Brunauerova, Emmettova a Tellerova (B. E. T.), možno funkcionálnu závislosť  $x$  od  $C$  vyjadriť rovnicou

$$x = \frac{a a_m p_r'}{(1 + p_r') [1 + (c - 1)p_r']}, \quad (2)$$

kde  $a_m$  adsorpčná kapacita monomolekulovej vrstvy,

$c$  = konštanta, ktorej hodnota pri  $T = \text{const}$  závisí od charakteru sústavy adsorbent—adsorbát,

$p_r' = p/p_s$  = relatívny tlak pár adsorbátu, zodpovedajúci rovnovážnemu nasýteniu na hodnotu  $x$ . Hodnota  $p$  vyjadruje tlak pár adsorbátu v plynnej zmesi, ktorý v rovnici (1) zodpovedá koncentrácii  $C$ , rovnici (2) je  $p \ll p_s$ .

Obdobne pre adsorbované množstvo  $a$ , ktoré je v rovnováhe s plynom o koncentrácii  $C_0$ , platí:

$$= \frac{ca_m p_r}{(1 - p_r) [1 + (c - 1)p_r]} \quad (3)$$

pričom  $p_r = p_0/p_s$ ,  
 $p_0 =$  tlak pár adsorbátu, ktorý v rovnici (1) zodpovedá koncentrácii  $C_0$ .

Je zaužívané zaviesť bezrozmerné premenné:

$$q = \frac{x}{a}; \quad Q = \frac{C}{C_0} \quad (4)$$

Ich hodnoty sa môžu meniť v rozsahu:

$$\begin{aligned} t = 0, & \quad q = Q = 0; \\ t = \infty, & \quad q = Q = 1. \end{aligned} \quad (5)$$

Rýchlostná rovnica (1) sa upraví na bezrozmerný tvar:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\beta}{\Gamma} (1 - Q), \quad (6)$$

kde  $\Gamma = \frac{a}{C_0}$  vyjadruje Henryho koeficient [1].

Rovnica (6) je v aplikácii na adsorpčné rovnováhy B. E. T analyticky riešiteľná len pre premennú  $Q$ . Preto sa z rovníc (2, 3, 4) vyjadri hodnota  $q$ :

$$q = \frac{Q(1 - p_r) [1 + (c - 1)p_r]}{(1 - p_r Q) [1 + (c - 1)p_r Q]}. \quad (7)$$

Výraz (7) vyjadruje rovnicu rovnovážnej krivky pre výpočet rýchlosti procesu pomocou rovnice (6). Jej zakrivenie závisí od vlastností sústavy adsorbent—adsorbát, čo vyjadruje konštanta  $c$ , a od pracovných podmienok, ktoré pri konštantnej teplote vyjadruje v rovnici (7) veličina relatívneho tlaku pár adsorbátu v jadre prúdu plynnej zmesi.

Do rovnice (6) sa za  $dq$  dosadí výraz z rovnice (7), čím sa po úprave vyjadri rýchlostná rovnica v diferenciálnom tvare pre uvedené podmienky:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\beta}{\Gamma} \cdot \frac{(1 - Q) (1 - p_r Q)^2 [1 + (c - 1)p_r Q]^2}{(1 - p_r) [1 + (c - 1)p_r] [1 + (c - 1)p_r^2 Q^2]}. \quad (8)$$

Analytickým riešením tejto rovnice v rozsahu  $0-t$ ;  $0-Q$  sa po úprave vyjadri výsledná rýchlostná rovnica v integrálnom tvare:

$$\frac{\beta}{\Gamma} t = \frac{k_1 k_2}{c} \left[ \frac{1}{1 + k_1 p_r Q} - \frac{1}{k_3} \ln(1 + k_1 p_r Q) \right] - \frac{k_3}{c} \left[ \frac{1}{1 - p_r Q} + \frac{1}{k_2} \ln(1 - p_r Q) \right] + \frac{1 + k_1 p_r^2}{k_2 k_3} \ln(1 - Q) = 1, \quad (9)$$

kde  $k_1 = c = 1$ ,

$$k_2 = p_r = 1, \quad (10)$$

$$k_3 = 1 + k_1 p_r.$$

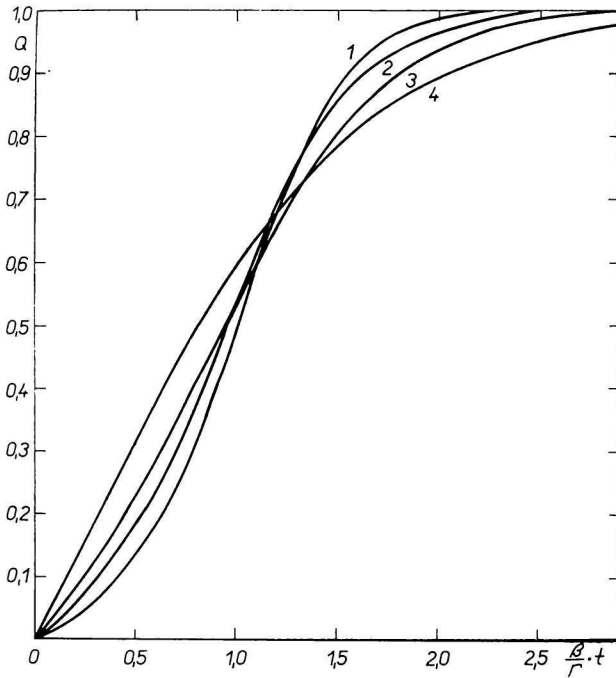
Vychádzajúc z tejto rovnice, zakreslili sa na obr. 1 krivky závislosti  $\beta\Gamma^{-1}t$  od  $Q$  pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon pri 22 °C. Hodnota konštanty  $c$  je 59,9 [3]. Krivky sa vyjadrili pre koncentrácie, ktoré zodpovedajú celému rozsahu hodnôt stupňa obsadenia povrchu monomolekulovou vrstvou  $\Theta$  v rozmedzí 0–1. Veličinu  $\Theta$  vyjadruje výraz

$$\Theta = \frac{c p_r}{(1 - p_r) [1 + (c - 1) p_r]} \quad (11)$$

Z rovnice (11) vyplýva, že v uvedenom rozsahu je  $p_r < 0,12$ . Strmost kriviek rastom hodnoty  $p_r$ , resp.  $\Theta$  sa zvyšuje tak ako pri krivkách, ktoré sa vyjadrili pre oblasť platnosti Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy [1] a zároveň nadobúdajú typický tvar Wickeho adsorpčných izoplán [4].

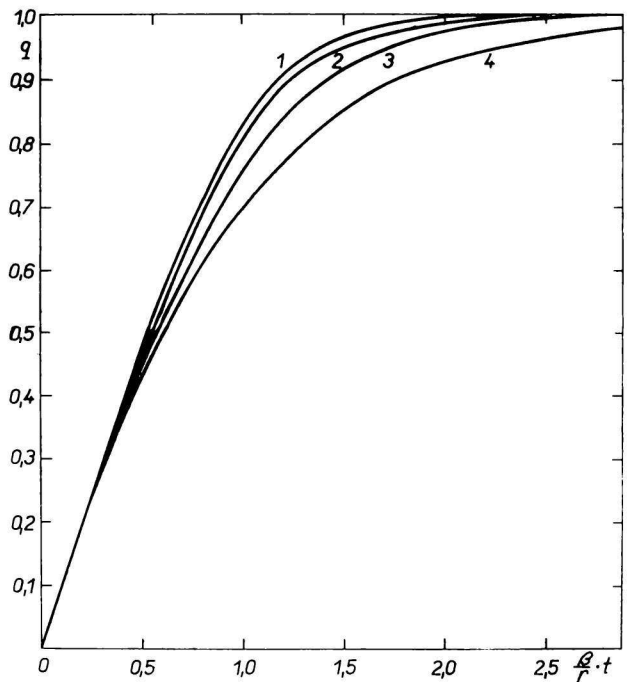
Vychádzajúc z rovníc (7, 9), zakreslili sa na obr. 2 teoretické krivky závislosti  $\beta\Gamma^{-1}t$  od  $q$  opäť pre celý rozsah hodnôt  $\Theta$ . Rastom hodnoty  $\Theta$ , resp.  $p_r$  sa pre dané  $q$  hodnota  $\beta\Gamma^{-1}t$  znižuje, teda rýchlosť procesu sa zvyšuje, pretože sa zväčšuje jeho hnacia sila. Vo výraze  $\beta\Gamma^{-1}t$  vystupuje však Henryho koeficient, ktorého hodnota sa v uvedenom koncentračnom rozsahu rastom koncentrácie znižuje. Preto pre dané  $q$  sa so stúpajúcou hodnotou koncentrácie bude hodnota  $\beta t$  znižovať viac a teda rozostup kriviek v tomto vyjadrení bude väčší, než je na obr. 2.

V ďalšom sa pomocou rovnice (9) vyjadrila rýchlosť adsorpcie pre hodnoty  $C_0$ , pri ktorých  $a > a_m$ . Teoretické krivky rýchlosti adsorpcie sa pre túto oblasť neuvádzajú, pretože v rozsahu uvedených koncentrácií sa adsorpcia priemyselne neaplikuje. Zistilo sa, že v tejto oblasti sa rastom hodnoty  $C_0$  strmost kriviek postupne znižuje. Je to spôsobené tým, že nad túto hranicu sa znižuje zakrivenie rovnovážnej krivky (7), ktoré určuje hnaciu silu procesu. To však neznamená, že v tejto oblasti by sa mala vzrastom koncentrácie znižovať rýchlosť procesu. Pri konštantnej hodnote  $q$  sa zväčšuje iba hodnota  $\beta\Gamma^{-1}t$ . Pretože pri raste koncentrácie sa znižuje hodnota  $\Gamma$ , tento faktor pôsobí spätne na zníženie hodnoty  $\beta t$  pri vzostupe koncentrácie. Veľkosť tohto vplyvu závisí od vlastností sústavy adsorbent—adsorbát a od pracovných podmienok.



Obr. 1. Kinetické krivky závislosti  $Q$  od  $\beta\Gamma^{-1}t$ , vyjadrené z rovnice (9) pre adsorpciu sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon.

1.  $p_r = 0,1$ ; 2.  $p_r = 0,05$ ;  
3.  $p_r = 0,03$ ; 4.  $p_r = 0,01$ .



Obr. 2. Kinetické krivky závislosti  $q$  od  $\beta\Gamma^{-1}t$ , vyjadrené z rovnice (9) pre adsorpciu sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon.

1.  $p_r = 0,1$ ; 2.  $p_r = 0,05$ ;  
3.  $p_r = 0,03$ ; 4.  $p_r = 0,01$ .

### Experimentálna časť a výsledky

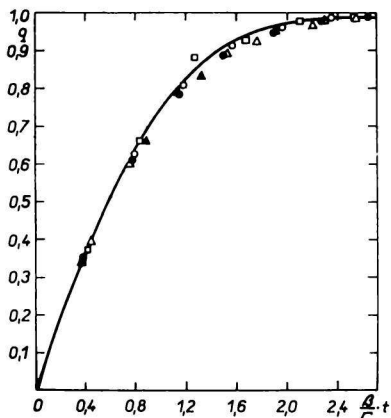
Merania sme vykonali s aktívnym uhlím Supersorbon pri 22 °C, ktorého štruktúru a fyzikálne vlastnosti sme opísali v [5]. Stanovili sme adsorpčnú izotermu sírouhlika pri uvedenej teplote a výsledky sme vyjadrili rovnicou B. E. T. [3]:

$$\frac{59,8 \cdot 2,014 \cdot 10^5 p_r}{(1 - p_r)(1 + 58,9 p_r)} \quad (12)$$

So zreteľom na rozmer, v ktorom sa vyjadruje hodnota koeficienta  $\beta$ , vyjadrili sme rovnovážnu hodnotu v rovnici (12) v  $\text{g/m}^3$ . Pri koncentrácii nad  $15 \text{ g/m}^3$ , čo zodpovedá relatívnemu tlaku pár sírouhlika 0,01, uvedená rovnica s dostatočnou presnosťou vyjadruje adsorpčné rovnováhy sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon.

Kinetika adsorpcie sa merala dynamickou metódou s tenkou vrstvou adsorbenta tak, aby sa vylúčil vplyv dynamiky adsorpcie vo vrstve na rýchlosť procesu. Schéma aparatury, ako aj vlastný pracovný postup merania kinetiky adsorpcie je opísaný v práci [5, 6]. Hodnoty koncentrácie adsorbátu v plynnej zmesi, ako aj prietoková rýchlosť sa volili tak, aby boli v oblasti vhodnej pre priemyselné využitie. Pretože dolná hranica výbušnosti zmesi pár sírouhlika so vzduchom je  $30 \text{ g/m}^3$  [7], pokusy sa urobili do tejto hodnoty. Fiktívna lineárna rýchlosť zmesi vo vrstve sa menila v rozsahu 15,5—79,6  $\text{cm/s}$ .

Pri preverovaní možnosti použitia rovnice (9) na vyjadrenie rýchlosti adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon sme výsledky získané pokusmi vykonanými pri rôznych prietokových rýchlostiach zmesi a pri konštantnej koncentrácii vyhodnotili pomocou rýchlostnej krivky vyjadrenej z tejto rovnice pre závislosť  $\beta\Gamma^{-1}t = f(q)$ . Za hodnotu  $t$  sme do výrazu  $\beta\Gamma^{-1}t$ , odčítaného z krivky pre prvú experimentálne stanovenú hodnotu  $q$ , dosadili pokusne stanovený čas sýtenia, čím sme po dosadení za  $\Gamma$  vyjadrili hodnotu  $\beta$ . Pomocou hodnôt  $\beta$  a  $\Gamma$  sme do grafu zakreslili ďalšie experimentálne zistené hodnoty  $q$  ako funkcie  $\beta\Gamma^{-1}t$ , kde  $t$  vyjadruje experimentálne stanovený čas, potrebný na nasýtenie adsorbenta na hodnotu  $q$ .



Obr. 3. Kinetická krivka adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon, vypočítaná z rovnice (9) pre  $C_0 = 30 \text{ g/m}^3$ . Bodmi sú vyjadrené hodnoty, stanovené experimentálne:

- |   |              |                |
|---|--------------|----------------|
| ○ | $w = 15,5$ , | $C_0 = 28,9$ ; |
| △ | $w = 26,4$ , | $C_0 = 29,7$ ; |
| □ | $w = 36,4$ , | $C_0 = 29,3$ ; |
| ● | $w = 43,7$ , | $C_0 = 30,6$ ; |
| ▲ | $w = 79,6$ , | $C_0 = 28,1$ . |

Analýzou výsledkov získaných uvedeným postupom sa zistilo, že v rozsahu koncentrácií 15—30 g/m<sup>3</sup> experimentálne zistené hodnoty, namerané pri rôznych prietokových rýchlostiach zmesi a konštantnej koncentrácii, boli v oblasti im zodpovedajúcej rýchlostnej krivky, vyjadrenej z rovnice (9). Na obr. 3 sú výsledky, ktoré sa získali meraním pri rýchlostiach 15—79 cm/s a pri koncentráciách v rozsahu 28,1—30,6 g/m<sup>3</sup>. Body vpadajú na im zodpovedajúcu rýchlostnú krivku.

V ďalšom sa porovnávajú hodnoty kinetických koeficientov, zistených uvedeným postupom, s hodnotami, ktoré sa pre tie isté pokusy vypočítali pomocou rovníc uvedených v práci [6]. Hodnoty  $\beta_1$  v tab. 1 vyjadrujú kinetické koeficienty uvedených pokusov, ktoré sa vypočítali z rovnice (9). Hodnoty  $\beta_2$  sa vyjadrili z rýchlostnej rovnice pre oblasť platnosti Langmuirevej adsorpčnej izotermy [6]:

$$\frac{\beta}{\Gamma} \cdot t = \Theta q + (1 - \Theta) \ln \frac{1}{1 - q} \quad (13)$$

Tabuľka 1

$C_0$		$\Gamma$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
28,9	15,5	4185	10,9	11,0	10,9	8,8
29,7	26,4	4115	13,0	13,1	12,8	11,7
30,6	43,7	4035	17,1	17,2	17,5	15,4
28,1	79,6	4259	20,8	21,1	21,6	21,2

Hodnoty  $\beta_3$  sa vyjadrili z rovnice [6]:

$$\frac{\beta}{\Gamma} \cdot t = \ln \frac{1}{1 - q} - kt^2. \quad (14)$$

Hodnoty  $\beta_4$  sa vypočítali z rovnice J. L. Zabežinského [8]:

$$\beta = 1,6 \frac{Dw^{0,54}}{v^{0,54}d^{1,46}}. \quad (15)$$

I keď tvar jednotlivých rovníc je rozdielny, z nich vypočítané hodnoty kinetických koeficientov sú si veľmi blízke. V porovnaní s hodnotami  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  a  $\beta_3$  sú väčšie rozdiely hodnôt  $\beta_4$ , ktoré sa stanovili z rovnice, vyjadrenej meraním rýchlosti adsorpcie etylalkoholu na inom druhu aktívneho uhlia.

Dokázalo sa, že v koncentračnej oblasti 15—30 g/m<sup>3</sup> pri fiktívnych rýchlostiach plynej zmesi 15—79 cm/s rovnica (9) s dostatočnou presnosťou vyjadruje rýchlosť adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon. Rovnicu (9) možno použiť aj na vyjadrenie závislosti hodnôt koeficienta  $\beta$  od premenných, ktoré vplyvajú na jeho hodnotu.

### Symboly

- $a$  rovnovážne nasýtenie adsorbenta pri koncentrácii  $C_0$  [g/m<sup>3</sup>]  
 $a_m$  adsorpčná kapacita monomolekulovej vrstvy  
 $c$  konštanta z rovnice adsorpčnej izotermy B. E. T.  
 $C$  koncentrácia adsorbátu, zodpovedajúca nasýteniu na hodnotu  $x$   
 $C_0$  pôvodná koncentrácia adsorbátu v plynnej zmesi [g/m<sup>3</sup>]  
 $d$  priemer zŕn adsorbenta  
 $D$  difúzny koeficient adsorbátu v nosnom plyne  
 $p$  tlak pár adsorbátu v plynnej zmesi, zodpovedajúci koncentrácii  $C$   
 $p_0$  pôvodný tlak pár adsorbátu v plynnej zmesi  
 $p_r$   $p_0/p_s$   
 $p'_r$   $p/p_s$   
 $p_s$  tlak nasýtených pár adsorbátu  
 $q$   $x/a$   
 $Q$   $C/C_0$   
 $w$  fiktívna lineárna rýchlosť zmesi [cm/s]  
 $x$  množstvo adsorbátu absorbované v čase  $t$   
 $t$  čas potrebný na nasýtenie adsorbenta na hodnotu  $q$  [s]  
 $\beta$  kinetický koeficient  $\left[ \frac{\text{g adsorbátu}}{\text{m}^3 \text{ adsorbenta}} \cdot \frac{1}{\text{s}} / \frac{\text{g adsorbátu}}{\text{m}^3 \text{ plynu}} \right]$   
 $\Gamma$  Henryho koeficient  
 $\Theta$  stupeň obsadenia povrchu  
 $v$  kinetická viskozita plynnej zmesi

Pri symboloch, pomocou ktorých sa vyjadril experimentálny materiál, uvádza sa ich rozmer.

#### КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ (II)

Ш. Каханяк, А. Монцманова

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Было выведено кинетическое уравнение адсорбции паров на пористых адсорбентах, адсорбционное равновесие которых описывает теория Брунауэра, Эмметта и Теллера для случая, когда скорость процесса определяется внешней диффузией. С помощью выведенного уравнения были выражены теоретические кривые скорости адсорбции сероуглерода на активированном угле. Доказалось, что выведенное уравнение применимо в интервале концентраций, который важен для регенерирования сероуглерода из промышленных газообразных выбросов.

Preložila T. Dillingeroová

## KINETIK DER ADSORPTION AN PORÖSEN ADSORBENTTIEN (II)

Š. Kachaňák, A. Moncmanová

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Es wurde eine Gleichung für die Kinetik der Adsorption von Dämpfen an porösen Adsorbentien, deren Adsorptionsgleichgewichte durch die Theorie von Brunauer, Emmett und Teller erörtert werden, abgeleitet, u. zw. für den Fall, daß die Geschwindigkeit des Prozesses durch die äußere Diffusion bestimmt wird. Mit Hilfe der abgeleiteten Gleichung wurden theoretische Kurven der Adsorptionsgeschwindigkeit des Schwefelkohlenstoffs an der Aktivkohle dargestellt. Die Gültigkeit der abgeleiteten Gleichung wurde bestätigt, und zwar in jenem Konzentrationsbereich, der für die Rückgewinnung des Schwefelkohlenstoffs aus Industrieexhalaten von Bedeutung ist.

Preložil M. Liška

## LITERATŮRA

1. Timofejev D. P., *Kinetika adsorbcií*, 210. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1962.
2. Kachaňák Š., *Chem. zvesti* **14**, 247 (1960).
3. Kachaňák Š., *Chem. zvesti* **14**, 85 (1960).
4. Wicke E., *Kolloid-Z.* **86**, 167 (1939).
5. Kachaňák Š., *Chem. zvesti* **13**, 791 (1959).
6. Kachaňák Š., *Chem. zvesti* **14**, 334 (1960).
7. Aleksejevskij E. V., Azarch Z. I., *Ž. prikl. chim.* **8**, 803 (1935).
8. Zabežinskij J. L., Žuchovickij A. A., Tichonov A. N., *Ž. fiz. chim.* **23**, 192 (1949).

Do redakcie došlo 22. 2. 1965

V revidovanej podobe 30. 10. 1965

Adresa autorov:

Doc. inž. Štefan Kachaňák, OSc., inž. Anežka Moncmanová, Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.