

24 Adsorpce

Hlavní cíle kapitoly: Vyložit adsorpci v nehybné vrstvě, při míchání suspenze, probrat výměnu iontů a chromatografii.

Požadované znalosti: Bilancování, fázová rovnováha, přestup a prostup hmoty.

V této kapitole se vykládá transport hmoty mezi pevnou a tekutou fází při adsorpci. První část kapitoly seznamuje kvalitativně se základy a uplatněním adsorpce a s některými typy adsorbérů. Probírá se rovněž výměna iontů a chromatografie. V části kapitoly, která se týká kvantitativního popisu adsorpce, se uplatňují rovnice bilance, rovnovážného vztahu a kinetiky adsorpce. Vedle partií známých již z dřívějšího výkladu se v této kapitole probírá neustálené sdílení hmoty mezi tekutinou a vrstvou zrnitého materiálu. Je vyložen výpočet skutečného (nerovnovážného) stupně na základě rovnice prostupu hmoty.

24.1 Úvod

Adsorpce se používá především k oddělování složek obsažených v malé koncentraci v tekutinách (v plynech či kapalinách). Provádí se tak, že se uvede tekutina do styku se zrnitou pevnou fází, obvykle velmi porézní, a jejím povrchem se složky tekutiny v rozličné míře adsorbují (obvykle v závislosti na molární hmotnosti nebo na polaritě). Pevná fáze se nazývá *adsorbens*, adsorbovaná složka *adsorbát*.

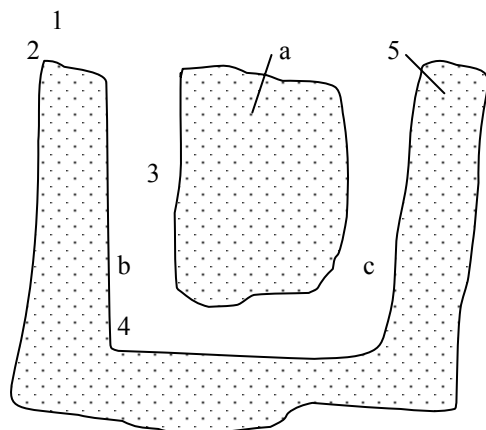
Příkladem uplatnění adsorpce v plynné fázi je odstraňování par rozpouštědel ze vzduchu stykem s aktivním uhlím. Pomocí aktivního uhlí se může molární zlomek těchto par ve vzduchu zmenšit až na hodnotu řádově 10^{-24} . Takové hodnoty se nedá dosáhnout zkapalněním páry v kondenzátoru, má-li proces být ekonomický. Ze vzduchu v klimatizačních zařízeních se adsorpcí odstraňují zápachající a jedovaté látky jako H_2S a CS_2 . Značný význam má odstraňování vodních par z plynů. Jiným příkladem uplatnění adsorpce v plynech je dělení plyných směsí (dělení dusíku od kyslíku, dělení plyných uhlovodíků, izolace vodíku ze syntézního plynu).

V kapalinách, jako jsou paliva a mazadla, organická rozpouštědla, rostlinné a živočišné oleje, se adsorpce využívá k odbarvování (uplatňuje se při výrobě cukru), k odstraňování pryskyřic a k odstraňování vody z těchto kapalin. Má význam při získávání bioproduktů (např. antibiotik, vitamínů, aromatizačních prostředků) z fermentačních živných roztoků a z extraktů z rostlin. Uplatňuje se při odstraňování znečištění vody ropou a ropnými produkty, při čištění odpadních vod a při úpravě pitné vody z hlediska jejího aromatu, chuti a barvy.

K adsorpci se využívají přírodní a syntetické materiály amorfni nebo mikrokrystallické struktury. Je to např. aktivní uhlí, aktivní oxid hlinitý, silikagel, molekulární síta (přírodní či syntetické hlinitokřemičitany s velmi pravidelnou strukturou velmi jemných pórů) a syntetické pryskyřice.

Hustota povrchu adsorbentů je řádově 10^6 m^{-1} a tomu odpovídá hodnota průměru pórů v jednotkách až desítkách nanometrů. S výjimkou molekulárních sít obsahuje každé adsorbens póry rozličných průměrů a rozdělení velikostí průměru pórů adsorbentu závisí na technologii jeho výroby. Naproti tomu molekulární síta mají všechny póry stejně velké, závislé pouze na struktuře adsorbentu.

Mechanismus transportu složky, která se adsorbuje, naznačuje *obr. 24.1*. Číslicemi jsou vyznačeny jednotlivé dílčí procesy vysvětlené dále. Protože jednotlivé kroky následují za sebou, určuje celkovou rychlost procesu nejpomalejší děj, jenž se proto nazývá *řídícím dějem*. Obvykle se proces popisuje vztahem pro řídící děj a na další děje se zavádějí korekce. V ob-
rázku jsou znázorněny tyto dílčí děje:



Obr. 24.1. Transport adsorbující se složky
a-difundující složka v pevné fázi
b-adsorbovaná složka ve vrstvě na vnitřním
povrchu
c-složka v tekuté fázi v pórech

1. Mísení nebo neexistující mísení tekutiny a tedy i adsorbující se složky mezi rozličnými částmi výměníku hmoty (konvekce, axiální disperze).

2. Transport složky mezi okolní tekutinou a vnějším povrchem zrn adsorbentu.

3. Difuze v tekuté fázi v pórech uvnitř částic adsorbentu (většina adsorbentů, anorganické zeolity a některé měniče iontů).

4. Reakce na fázových rozhraních (tento děj je obvykle velmi rychlý; rozličné způsoby transportu složky se též vyjadřují ve formě zdánlivých rychlostí reakce, čímž se zjednodušuje matematický popis).

5. Difuze v sorbovaném stavu (v homogenní fázi, jako je pevná látka, gel či kapalina nebo ve vrstvě na povrchu póru - difuze ve fázi částice^{*)}).

V tekutinách s velkou koncentrací transportované složky se rychlost procesu obecně s větší pravděpodobností řídí difuzí ve fázi zrn adsorbentu (krok 5), kdežto při malé koncentraci složky se děj pravděpodobně řídí kroky souvisejícími s odporem v tekutině (tj. 1, 2 nebo 3).

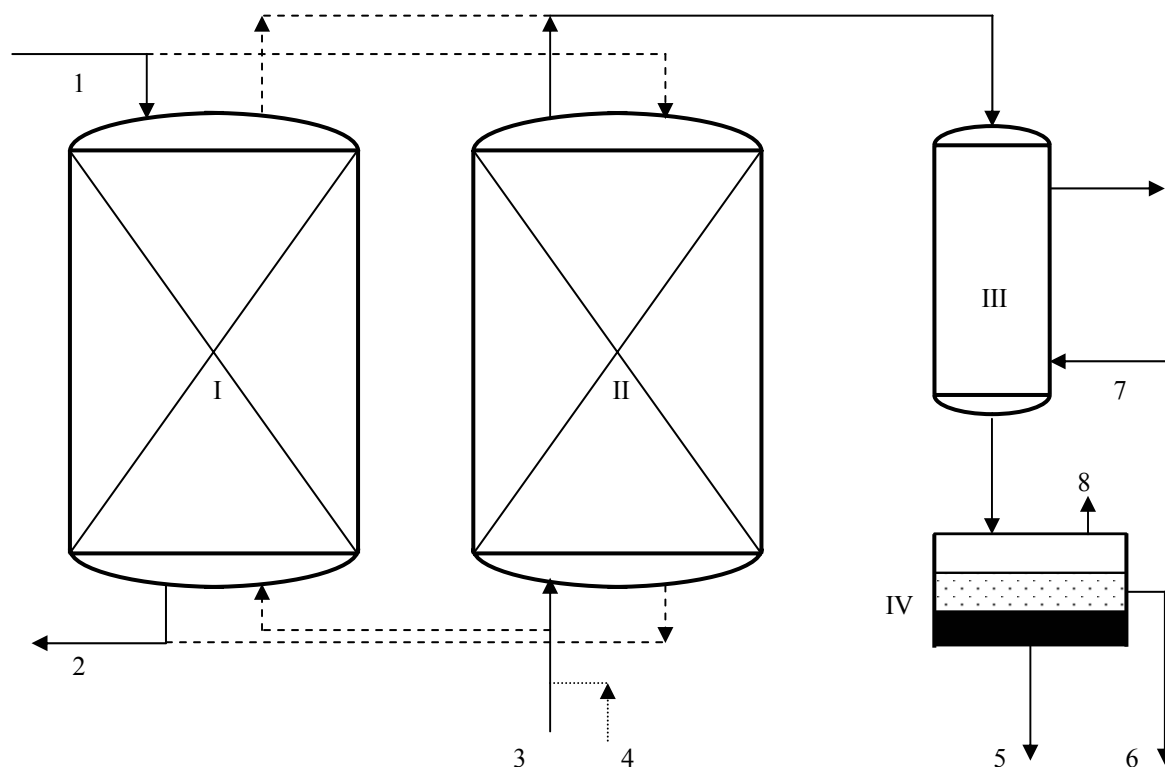
Rozdíl mezi kroky 3 a 5 spočívá v tom, že jsou od sebe odděleny krokem 4, proto se odehrávají v odlišných skupenstvích. Rychlosti kroků 3, 4 a 5 jsou nezávislé na konkrétním zařízení, pokud je stejná velikost částic adsorbentu a hybná síla adsorpce. Naproti tomu příspěvky kroků 1 a 2 silně závisejí na konstrukci zařízení.

Vazba adsorbátu na adsorbens se dá roztřídit na vazbu fyzikální (van der Waalsovými silami^{**)}), chemickou a iontovou. Fyzikální vazba je vratná, tj. zmenšením hodnoty tlaku či zvětšením hodnoty teploty se vazba uvolní a adsorbát uniká, čímž se adsorbens regeneruje. Tento proces se nazývá *desorpce*. Při chemické vazbě se desorpce dosahuje při podstatně vyšší teplotě než při fyzikální vazbě a desorbovaná látka je obvykle odlišná od adsorbované. Na rozdíl od fyzikální adsorpce není při chemisorpci celý povrch póru stejně aktivní. Chemisorpce nastává v aktivních centrech, která pokrývají jen část povrchu póru. Iontová vazba je typická pro měniče iontů, ale může se jednat také jen o adsorpci iontu.

^{*)}Vzhledem k tomuto jevu, který je běžný např. u měničů iontů a který připomíná absorpci, se často používá názvu *sorpce*. Ta pak zahrnuje adsorpci, absorpci a kondenzaci v pórech. S tím souvisejí názvy *sorbens* a *sorbát*.

^{**)} Na těchto silách totiž závisí hodnota členu a / v^2 ve van der Waalsově stavové rovnici.

Při adsorpci se směs zahřívá. Tento efekt může mít nepříznivý vliv na adsorpci plynů, kde je někdy změna teploty výrazná, ale v kapalinách je velmi malý. Hodnota změny entalpie při adsorpci, tzv. *adsorpční entalpie*, závisí na síle vazby adsorbátu na adsorbens. Pro fyzikální adsorpci, která zhruba odpovídá kondenzaci, je změna entalpie 40 až 50 kJ mol⁻¹, kdežto pro chemisorpci se její hodnota pohybuje okolo 200 kJ mol⁻¹ adsorbátu.



Obr. 24.2 Zařízení pro adsorpci par rozpouštědel z plynné fáze

I,II-adsorpční vrstva	1-surový plyn	4-inertní plyn	7-chladicí voda
III-kondenzátor	2-vyčištěný plyn	5-voda	8-odvzdušnění
IV-dělič	3-vodní pára	6-rozpouštědlo	

24.1.1 Adsorbéry

Adsorpce se často provádí v nehybné vrstvě zrnitého adsorbentu, ale používá se také fluidní vrstvy, sesuvné vrstvy nebo pneumatického transportu. Při adsorpci v kapalině se míchá suspenze adsorbentu. Rozsah velikostí aparátů se pohybuje od průměru 4 mm chromatografické kolony do 12 m fluidního adsorbéru par rozpouštědel.

Aparát s nehybnou vrstvou adsorbentu uplatňovaný např. k adsorpci par rozpouštědel ze vzduchu je na obr. 24.2. Zrna adsorbentu jsou umístěna na roštu ve vrstvě přibližně 0,3 až 1,2 m vysoké. Zpracovávaná směs proudí shora dolů jedním z obou aparátů (proudy 1, 2), zatímco ve druhém se adsorbens regeneruje (proud 3 nebo 4). Směr proudění shora dolů se při adsorpci doporučuje proto, že pak nenastane fluidace vrstvy a s tím související odírání zrn, jejich promíchávání a případné unášení ze zařízení. Proces končí, když koncentrace adsorbované složky v odcházející tekutině dosáhne maximální přípustné hodnoty, nebo po určité předepsané době. Pak ventily automaticky přepnou přívod směsi na druhý aparát, kde se pokračuje v adsorpci a původní vrstva se začne regenerovat. Propojení po přepnutí ventilů je v obrázku naznačeno čárkovaně.

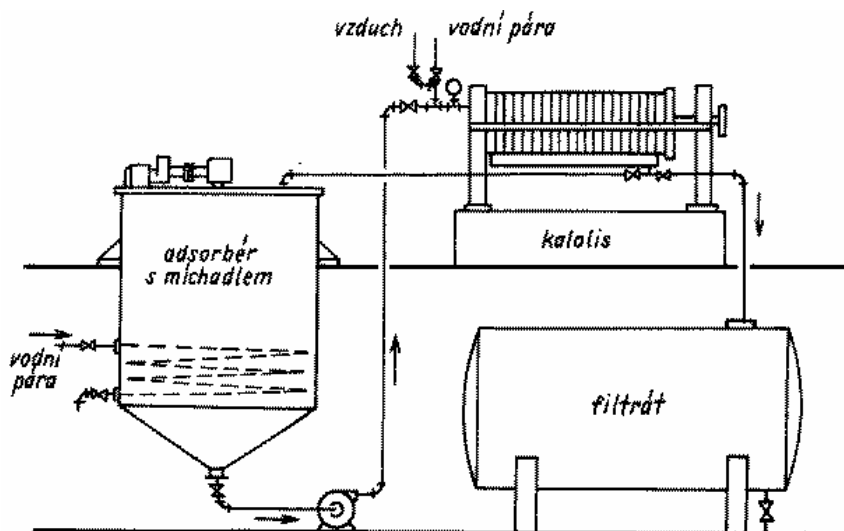
Adsorbens se regeneruje horkým inertním plynem, ale pokud je adsorbát ve vodě nerozpustný, dává se přednost vodní páře. Pára ve vrstvě kondenzuje, a tím ji zahřívá a dodává energii potřebnou k desorpci. Směr proudění je opačný než při adsorpci. Směs se vede do kondenzátoru (III) a kondenzát vytváří organickou a vodnou fázi, které se odvádějí každá zvlášť (IV). Vrstva se pak suší horkým vzduchem.

Průřez adsorpční vrstvy závisí na objemovém toku zpracovávané směsi a na požadované době jednoho cyklu. Obvyklá rychlost plynu vztažená na celý průřez vrstvy je v rozmezí $0,15$ až $0,45 \text{ m s}^{-1}$. Výška vrstvy a tok plynu se obvykle volí tak, aby doba adsorpčního cyklu byla v mezích od 2 do 24 h. Čím menší výška, tím menší je pokles tlaku, ale zmenší se též stupeň vyčištění plynu a je třeba relativně více energie na regeneraci adsorbentu.

Zařízení typu z *obr. 24.2* se používá rovněž k odstraňování vodní páry z plyných směsí, vrstva se však regeneruje horkým plynem. Ten se pak vypouští do atmosféry, nebo se zbaví větší části vlhkosti v kondenzátoru, pak se zahřeje a znovu přivádí do vrstvy, která se regeneruje.

Místo zvýšení teploty při stejném tlaku lze regenerace dosáhnout též zmenšením tlaku při teplotě rovné teplotě adsorpce. Takový postup se používá především tehdy, když se plyn adsorbuje při větším než atmosférickém tlaku. Probíhá-li adsorpce při atmosférickém tlaku, lze provést regeneraci za vakua.

Adsorpce v kapalině má významné uplatnění při čištění odpadních vod. Adsorbens je zrnité aktivní uhlí, jehož se též používá k úpravě pitné vody. Průměr takových adsorbérů může činit několik metrů a výška je až 10 m, přičemž jich pracuje několik vedle sebe. Značná výška je nutná proto, že je adsorpce v kapalině podstatně pomalejší než adsorpce v plyné fázi. Aktivní uhlí se regeneruje mimo adsorbér, proto je nutný poměrně dlouhý časový interval mezi regeneracemi.

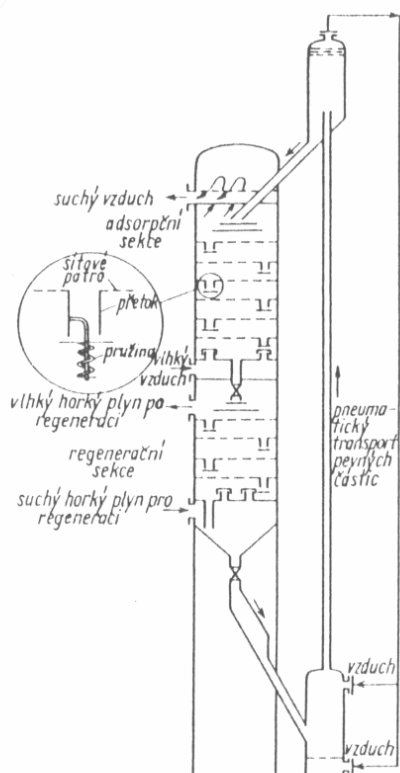


Obr. 24.3. Zařízení pro vsádkovou adsorpci z kapaliny

Adsorpce v kapalině se urychlí tím, že se v ní práškové aktivní uhlí rozmíchává mechanickým míchadlem nebo bublinami plynu rozptýlovaného v kapalině (viz *obr. 24.3*). Je však nutné další zařízení na oddělování aktivního uhlí od kapaliny (sedimentací nebo filtrací). Proces se dá provádět i nepřetržitě (do vody se dávkuje aktivní uhlí a kal se odděluje od vyčištěné kapaliny a odvádí nepřetržitě).

Nepřetržitá adsorpce s protiproudem fází se provádí v aparátech, kde se vrstva adsorbentu pohybuje vlivem gravitace směrem dolů (tzv. sesuvná vrstva, viz *kap.8*), a prochází nejprve adsorpční a pak regenerační sekcí (viz *obr. 24.4*). Z dolního konce aparátu se zrna

dopravují pneumaticky nebo dopravníkem na horní konec aparátu a proces se opakuje. Pokud mají zrna malý rozměr, je možné pracovat s fluidní vrstvou.



Obr.24.4. Zařízení pro nepřetržitou adsorpci vlhkosti ze vzduchu

Fáze se budou považovat za dvou složkové. V této kapitole bude složení tekutiny vyjadřováno hmotnostní koncentrací a složení pevné fáze (adsorbátu) relativním hmotnostním zlomkem.

Na obr. 24.5 jsou znázorněny některé čáry závislosti relativního hmotnostního zlomku složky A v pevné fázi, X_A , na hmotnostní koncentraci složky A v tekuté fázi, c_A , při konstantní teplotě, tzv. adsorpční izoterm. Pro adsorpci jsou vhodné izoterm 3 a 4, protože při malých hodnotách koncentrace složky A v tekutině je hodnota její koncentrace v adsorbentu relativně velká.

Tento tvar křivek popisuje rovnice Langmuirovy izoterm:

$$X_A = \frac{bc_A}{1 + Kc_A} \quad (24.2-1)$$

kde b a K jsou empirické konstanty. Jestliže hodnota součinu $(Kc_A) \gg 1$, jedná se o velmi vhodný průběh izoterm, při $(Kc_A) \ll 1$ se izoterma blíží přímce procházející počátkem. Tato rovnice však nemusí vystihovat skutečný průběh adsorpční izoterm, i když je založena na teoretických úvahách. Empirická Freundlichova izoterma

$$X_A = bc_A^q \quad (24.2-2)$$

s empirickými koeficienty b a q ($q < 1$) se používá zejména pro adsorpci z kapalně fáze. Přesnější popis adsorpční rovnováhy vyžaduje složitější rovnice uváděné v odborné literatuře.

Tento oddíl informuje o uplatnění adsorpce, o některých používaných adsorbentech a o zařízeních, v nichž se adsorpce provozuje. Dále se kvalitativně popisují principy adsorpce.

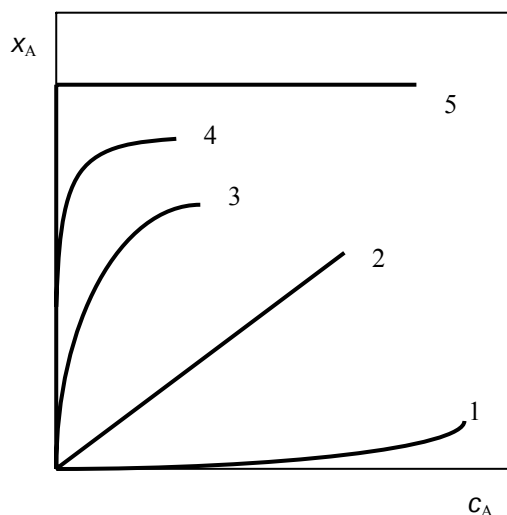
24.2 Fázová rovnováha

V oddílu se diskutuje Langmuirova a Freundlichova izoterma a grafické znázornění experimentálních údajů o fázové rovnováze.

V praxi je způsob vyjádření koncentrace jiný pro každou z fází. Složení plynu se udává v molárních zlomcích, v molárních koncentracích či v parciálních tlacích, složení kapaliny ve hmotnostních koncentracích nebo v hmotnostních zlomcích a složení pevné fáze v relativních hmotnostních zlomcích (hmotnost adsorbované složky lomená hmotností adsorbentu) nebo v molalitách (látkové množství adsorbované složky lomené hmotností adsorbentu) či v hmotnostních koncentracích.

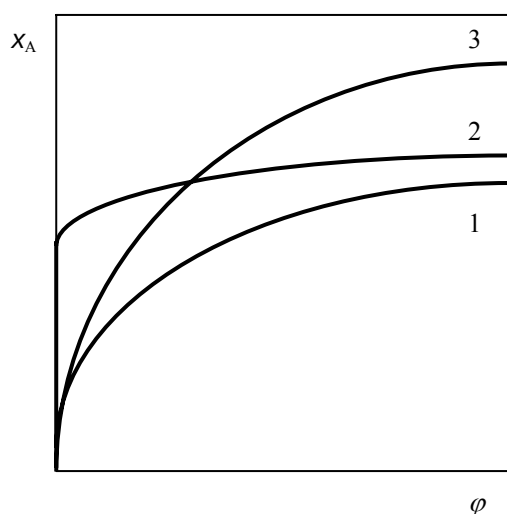
Necht' symbol A označuje adsorbovanou složku, symbol C adsorbens a symbol B složku tekutiny, o níž lze předpokládat, že se neadsorbuje.

Na *obr. 24.6* je jako příklad konkrétního systému nakreslena závislost relativního hmotnostního zlomku složky A v pevné fázi X_A na relativní vlhkosti vzduchu $\varphi = p_A / p_A^o$ (viz též kap. 25, p_A je parciální tlak vodní páry ve vzduchu a p_A^o je rovnovážný tlak vodní páry při teplotě vzduchu) při rovnováze na třech adsorbentech (přírodní oxid hlinitý, molekulární síto a silikagel). Křivky platí v rozsahu 20 až 50 °C.



Obr. 24.5. Závislost relativního hmotnostního zlomku složky A v pevné fázi, na její hmotnostní koncentraci v tekutině při fázové rovnováze

- 1-nepříznivý průběh
- 2-lineární průběh
- 3-příznivý průběh
- 4-velmi příznivý průběh
- 5-nevratná adsorpce (chemisorpce)



Obr. 24.6. Závislost relativního hmotnostního zlomku adsorbátu na relativní vlhkosti vzduchu při fázové rovnováze

- 1-alumina
- 2-molekulární síto
- 3-silikagel

Vzhledem k tomu, že je parciální tlak vztažen k rovnovážnému tlaku vodní páry při dané teplotě, splývají izotermy pro rozličné teploty v jedinou křivku. Tvar izotermy pro molekulární síto odpovídá nevratné adsorpci (chemisorpci), tj. silné vazbě, takže i při velké koncentraci adsorbátu je relativní vlhkost vzduchu malá. Z grafu dále vyplývá, že při velkých hodnotách relativní vlhkosti je kapacita silikagelu zhruba dvojnásobná ve srovnání s oxidem hlinitým a molekulárním sítem. Je to proto, že v pórech vodní pára kondenzuje. Dosazením konkrétních hodnot lze ukázat, že (s výjimkou molekulárního síta) pro zadaný parciální tlak závisí koncentrace adsorbátu značně na teplotě (s rostoucí teplotou klesá).

V tomto oddílu se diskutuje závislost koncentrace adsorbující se složky v pevném adsorbentu na její koncentraci v tekuté směsi při fázové rovnováze. Jsou uvedeny rovnice popisující tuto závislost.

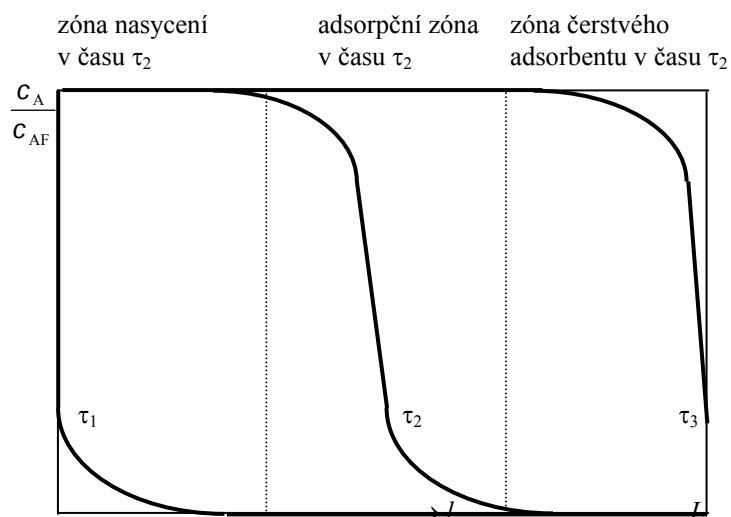
24.3 Izotermní adsorpce v nehybné vrstvě adsorbentu

Popis procesů probíraných v předešlých kapitolách se týkal závislosti koncentrace transportované složky buď na místě ve výměníku hmoty nebo na době uplynulé od začátku procesu. V tomto oddílu se bude probírat současná závislost koncentrace složky jak na místě tak na čase v aparátu se spojitým kontaktem fází. Takový děj nastává při protékání tekutiny nehybnou vrstvou adsorbentu. Kvantitativní popis poskytuje kombinace materiálové a entalpické bilance adsorbované složky s vyjádřením fázové rovnováhy a s rovnicí kinetiky procesu. Zde bude probrán pouze izotermní děj. Vychází se z materiálové bilance v diferenciálním tvaru a diskutuje se integrál výsledné rovnice poskytující koncentrační profil složky.

24.3.1 Kvalitativní popis adsorpční vrstvy

Jestliže se adsorpce provádí v nehybné vrstvě adsorbentu, probíhá neustáleně. Koncentrace adsorbující se složky A závisí na místě a na čase jak ve vrstvě, tak v tekutině procházející vrstvou. Na začátku přichází přiváděná směs do styku s ještě čerstvým adsorbentem a převážná část složky A se adsorbuje v okolí místa přívodu tekuté směsi do vrstvy. Její koncentrace klesá ve směru proudění exponenciálně až blízko k nulové hodnotě. Adsorbens se postupně sytí přiváděnou adsorbovanou složkou a oblast nasyceného adsorbentu se zvětšuje ve směru proudění přiváděné směsi.

Závislost koncentračního profilu na místě a čase ukazuje *obr. 24.7*. Je v něm nakreslena závislost poměru hodnoty hmotnostní koncentrace složky A v určitém místě a okamžiku, C_A , a hodnoty v surovině, C_{AF} , na vzdálenosti l ve směru proudění tekutiny vrstvou v časech τ_1 až τ_3 . Přitom hodnota τ roste s hodnotou indexu. Křivka s parametrem τ_1 vystihuje počáteční stadium adsorpce. Po jisté době se v místě přívodu tekutiny dosáhne fázové rovnováhy a tato oblast je složkou A nasycena a přestává ji adsorbovat. Tekutina prochází nasycenou oblastí s původní koncentrací a adsorpce nastává ve stále větší vzdálenosti od vstupu tekutiny. Křivka nabývá esovitého tvaru, jak je vidět z průběhu čáry pro τ_2 .



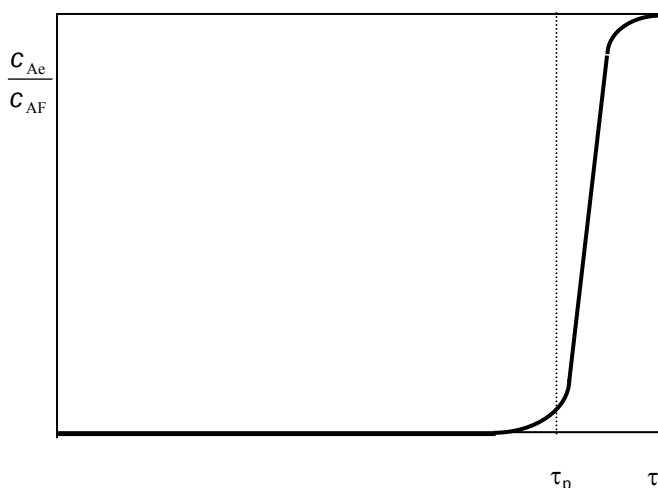
Obr.24.7. Závislost relativní koncentrace složky A v tekutině protékající vrstvou adsorbentu na místě a čase

Čára s parametrem τ_2 ilustruje fakt, že se adsorpční vrstva dá obecně rozdělit na tři části, které jsou pro tento čas v obrázku nakresleny. Oblast, která začíná u místa přívodu suroviny, je nasycená adsorbovanou složkou A, takže v tekutině zůstává původní koncentrace C_{AF} (adsorpce ještě nenastává). Můžeme ji nazvat *zónou nasycení*. Pak následuje oblast, kde je koncentrace složky A v adsorbentu menší než rovnovážná a začíná adsorpce složky

z tekutiny. Koncentrace složky v tekutině postupně klesá z původní až na mizivou hodnotu. Tato oblast se nazývá *adsorpční zóna*. Za ní následuje třetí oblast, kterou protéká tekutina zbavená složky A. V této oblasti již adsorpce neprobíhá. Je to *zóna čerstvého adsorbentu*.

Adsorpce ve vrstvě tedy nastává pouze v adsorpční zóně, která se obvykle uvažuje v mezích $0,95 > (c_A / c_{AF}) > 0,05$. Tato oblast se během adsorpce posunuje směrem ke konci vrstvy, tj. narůstá oblast s rovnovážnou koncentrací adsorbentu (zóna nasycení) a zmenšuje se oblast s jeho zanedbatelnou koncentrací (zóna čerstvého adsorbentu).

Dokud je adsorpční zóna uvnitř vrstvy, z adsorbéru odchází tekutina neobsahující adsorbovanou složku A. Když dosáhne druhého konce vrstvy, objeví se v odcházející tekutině složka A a její koncentrace začne narůstat. Proces se ukončí, když tato koncentrace dosáhne maximální přípustné hodnoty, např. $c_{Ae} = 0,05 c_{AF}$. Závislost hodnoty c_{Ae} v tekutině ve výstupním průřezu vrstvy na času ukazuje *obr. 24.8*. Zadanou maximální přípustnou koncentrací složky A ve vystupující tekutině je určen tzv. *bod průniku* na uvedené křivce, kterému odpovídá *čas průniku* τ_p . Protože tuto koncentraci má pouze poslední podíl tekutiny, adsorbuje se z původní směsi často 99 % i více přiváděné složky A.



Obr. 24.8. Závislost relativní koncentrace ve výstupním průřezu na čase (křivka průniku)

Šířka adsorpční zóny určuje stupeň využití kapacity adsorpční vrstvy. Je-li křivka průniku strmá, je tato oblast úzká, a v bodě průniku je valná část kapacity vrstvy využita. Kdyby se však tato oblast rozprostírala po celé délce vrstvy, nevyužilo by se kapacity vrstvy ani z 50 %. Šířka adsorpční zóny závisí na tvaru adsorpční izotermy, na rychlosti transportu hmoty a na axiální disperzi v tekutině. Je-li tvar adsorpční izotermy vhodný pro adsorpci, šířka adsorpční zóny se při postupu vrstvou zmenšuje a naopak. Pokud není odhad koncentračního profilu a šířky adsorpční zóny ze zobecněných vztahů spolehlivý, zařízení se navrhuje na základě výsledků laboratorních experimentů. Přitom se používá stejně velkých zrn adsorbentu a stejně velké mimovrstvové rychlosti tekutiny, jaké mají být v navrhovaném zařízení.

Když má rovnovážná čára pro danou soustavu látek tvar příznivý pro adsorpci, ustaví se v adsorpční zóně koncentrační profil poměrně rychle. V lineární oblasti rovnovážné čáry se koncentrační profil při postupu zóny vrstvou ve směru proudění tekutiny nemění. Proto poskytují pokusy s rozličnými délkami (či výškami) vrstvy pro takovou soustavu stejný tvar křivky průniku, tj. stejnou délku adsorpční zóny. V delších vrstvách je však délka adsorpční zóny relativně kratší a lépe se využije kapacity vrstvy.

Při adsorpci z plynné směsi může změna entalpie i při malých vstupních koncentracích významně zvýšit teplotu vrstvy, jestliže má vrstva velký průměr. Tím je hodnota rovnovážné

koncentrace adsorbátu nepříznivě ovlivněna. Na tento jev je třeba brát ohled při přechodu od laboratorního k provoznímu aparátu a vrstvu chladit, pokud je to nutné.

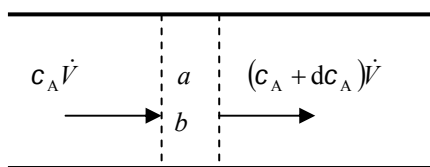
24.3.2 Bilance adsorbované složky a kinetika procesu

Výkonnost adsorbéru bude odhadnuta pro izotermní adsorpci na základě přibližného teoretického popisu.

Předpokládá se, že objemový tok směsi se ve směru proudění nemění (koncentrace složky, která se adsorbuje, je obvykle malá, děj je izotermní a relativní změna tlaku malá). Bude se bilancovat adsorbující se složka A pro diferenciální úsek vrstvy dl (viz obr. 24.9). Pro tekutinu platí

$$\dot{V}c_A = \dot{V}(c_A + dc_A) + \frac{\partial c_A}{\partial \tau} dV_f + d\dot{m}_{Aw} \quad (24.3-1a)$$

a pro pevnou fázi



Obr. 24.9. Schéma bilance složky A pro diferenciální objem vrstvy

$$a = \varepsilon dV \frac{\partial c_A}{\partial \tau}$$

$$b = dV \rho_b \frac{\partial X_A}{\partial \tau}$$

$$d\dot{m}_{Aw} = \frac{\partial X_A}{\partial \tau} dm_c \quad (24.3-1b)$$

kde $\dot{m}_{Aw}$ je tok složky A fázovým rozhraním. Mechanismus adsorpce složky A je přestup hmoty složky z vnitřku tekutiny na povrch zrna adsorbentu, difuze do pórů a vlastní adsorpce na vnitřním povrchu pórů. Tento poslední proces je velmi rychlý a předpokládá se, že mezi její koncentrací v adsorbátu a koncentrací v tekutině obsažené v pórech je rovnovážný vztah. Transport je možné popsat rovnicí prostupu hmoty

$$d\dot{m}_{Aw} = K_c (c_A - c_A^*) dA \quad (24.3-2)$$

Tyto rovnice se upravují na tvar obsahující objem vrstvy V . Diferenciální objem tekutiny se vyjádří pomocí mezerovitosti

$$dV_f = \varepsilon dV \quad (24.3-3)$$

stejně jako hmotnost pevné fáze

$$dm_c = \rho_p (1 - \varepsilon) dV = \rho_b dV \quad (24.3-4)$$

Zde je ρ_p hustota částic a ρ_b hustota vrstvy (sytná hustota). Plocha povrchu pevné fáze se dá zapsat pomocí hustoty povrchu a nebo měrného povrchu α

$$dA = \frac{dA}{dV} dV = \frac{dA}{dm_c} dm_c = a dV = \alpha \rho_b dV \quad (24.3-5)$$

Spojením rovnic (24.3-1a) a (24.3-1b) a dělením diferenciálním objemem vrstvy se obdrží

$$v \frac{\partial c_A}{\partial l} + \varepsilon \frac{\partial c_A}{\partial \tau} + \rho_b \frac{\partial X_A}{\partial \tau} = 0 \quad (24.3-6)$$

neboť $dV = S dl$ a objemový tok lomený průtočným průřezem je rychlost proudění tekutiny v . Ve zředěné směsi je akumulace složky v tekutině zanedbatelná a rovnice se redukuje na vztah

$$-v \frac{\partial c_A}{\partial l} = \rho_b \frac{\partial X_A}{\partial \tau} \quad (24.3-7)$$

Jestliže se vyjádří v bilanci (24.3-1a) tok fázovým rozhraním rovnicí prostupu hmoty, obdrží se rovnice

$$-v \frac{\partial c_A}{\partial l} = K_c a (c_A - c_A^*) = K_c a_c \rho_b (c_A - c_A^*) \quad (24.3-8)$$

Symbolem K_c se označuje koeficient prostupu hmoty pro hybnou sílu v hmotnostních koncentracích. Koncentrace c_A^* plyne z rovnovážného vztahu, dosadí-li se do něj koncentrace adsorbátu zprůměrněná podle průřezu vrstvy.

Zápis rovnic zjednodušuje zavedení počtu převodových jednotek [viz rovn. (23.2-18b)]

$$N_c = \frac{K_c a l}{v} = \frac{K_c a V}{\dot{V}} = \frac{K_c a_c \rho_b l}{v} = \frac{K_c a_c \rho_b V}{\dot{V}} \quad (24.3-9)$$

Dosazením do rovnice (24.3-8) a úpravou se získá diferenciál bezrozměrové délky vrstvy

$$\frac{K_c a}{v} dl = dN_c = - \frac{dc_A}{c_A - c_A^*} \quad (24.3-10)$$

Integrál udává závislost bezrozměrové délky vrstvy na změně koncentrace v daném čase

$$N_c = \int_{c_A}^{c_{AF}} \frac{dc_A}{c_A - c_A^*} \quad (24.3-11)$$

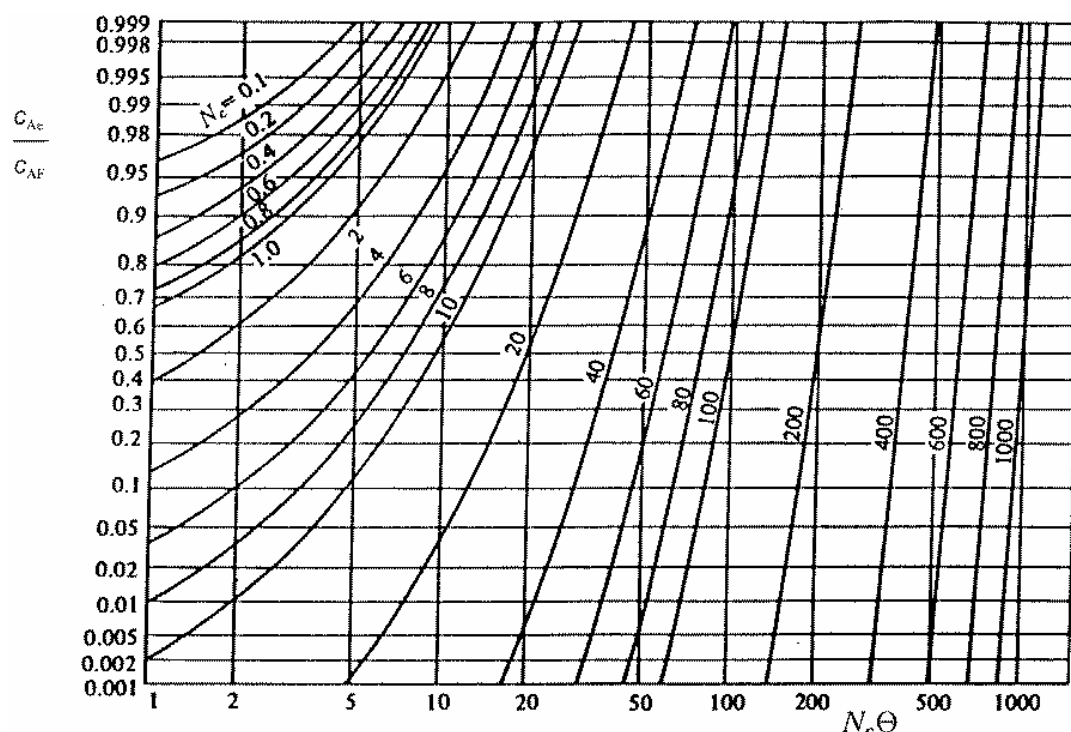
Uplatňuje se na výpočet absorpční zóny.

Hodnota koeficientu prostupu hmoty závisí na hodnotě koeficientu přestupu hmoty z tekutiny na povrch zrna k_{ce} (externí koeficient přestupu hmoty^{*)}) a na koeficientu přestupu hmoty při transportu složky z povrchu celého zrna adsorbentu do tekutiny vyplňující vnitřní póry a z ní na vnitřní povrch pórů zrna adsorbentu k_{ci} (interní koeficient přestupu hmoty). Hodnota k_{ci} s rostoucím časem klesá, protože složka musí putovat stále hlouběji dovnitř zrna. Jeho střední hodnota se odhaduje z empirického vztahu $k_{ci} \cong 10 D_e / d_p$ obsahujícího průměr částice d_p a efektivní koeficient difuze D_e . Pak je vzorec pro výpočet koeficientu prostupu hmoty:

^{*)}Pro hodnotu externího koeficientu přestupu hmoty existují v literatuře (např. [29], [30], [62] nebo [61]) kritériální vztahy ve tvaru závislosti Stantonova difuzního kritéria na Reynoldsově a Schmidtově kritériu nebo Colburnova faktoru na Reynoldsově kritériu.

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_{ce}} + \frac{d_p}{10D_e} \quad (24.3-12)$$

Hodnota efektivního koeficientu difuze D_e závisí nejen na povaze difundující složky a tekutiny, ale také na pórovitosti zrn, na průměru pórů a na jejich krouvitosti (používá se též názvu klikatost, charakterizuje prodloužení dráhy difuze vlivem proměnnosti směru difuze pórem, viz kap.8). Pro póry obsahující plyn je možné rozumně odhadnout hodnotu difuzního koeficientu v plynné fázi. Současně však nastává difuze i v adsorbované vrstvě molekul (tzv. povrchová difuze) na vnitřním povrchu pórů. Může mít i větší význam, než má difuze v samotném plynu. Projevuje se např. při adsorpci vodní páry na silikagelu nebo par uhlovodíků na aktivním uhlí, kdy se hodnoty k_{ci} a k_{ce} od sebe příliš neliší. Při adsorpci z kapalných roztoků je hodnota k_{ci} podstatně menší než hodnota k_{ce} , převládá tedy odpor proti tzv. *vnitřní difuzi*. Tyto poznatky mají význam i pro popis činnosti heterogenních katalytických reaktorů (viz kap.28).



Obr. 24.10. Závislost bezrozměrové výstupní koncentrace na bezrozměrové době adsorpce a bezrozměrové délce vrstvy

V literatuře (např. [62]) se udávají řešení rovnic (24.3-6) či (24.3-7) a (24.3-8) poskytující vztah mezi adsorbovaným množstvím, časem průniku a délkou (výškou) vrstvy. Pro konstantní koncentraci v přiváděné tekutině a nulovou počáteční koncentraci adsorbátu ve vrstvě se v lit. [62] uvádí graf znázorněný na obr. 24.10. Pro lineární rovnovážný vztah [v rovn.(24.2-2) je $q = 1$] je to závislost poměru výstupní a vstupní koncentrace C_{Ae}/C_{AF} na součinu počtu převodových jednotek prostupu hmoty N_c (představujícího bezrozměrovou délku vrstvy) a bezrozměrového času θ , s počtem převodových jednotek jako parametrem křivek. Proměnná θ je definována rovnicí

$$\theta \equiv \frac{\dot{V}C_{AF}[\tau_p - \varepsilon(V/\dot{V})]}{\rho_b V X_A^*} \quad (24.3-13a)$$

kde je τ_p čas průniku, V objem vrstvy a X_{AF}^* relativní hmotnostní zlomek adsorbátu rovnovážný s koncentrací v surovině c_{AF} . Člen $\varepsilon V / \dot{V}$ má význam času potřebného k vytěsnění tekutiny z mezer ve vrstvě délky L a jeho hodnota je obvykle velmi malá. Součin $(\dot{V} c_{AF} \tau_p)$ představuje hmotnost složky A, která byla adsorbována během času τ_p . Jmenovatel zlomku v definici času θ je kapacita vrstvy, tj. množství složky A, které by se v ní adsorbovalo, kdyby se stala celá vrstva zónou nasycení. Veličina θ tedy udává účinnost adsorpce ve vrstvě. Osa úseček na grafu je součin N_c a θ

$$N_c \theta \equiv \frac{K_c a_c c_{AF}}{X_A^*} \left(\tau_p - \frac{\varepsilon V}{\dot{V}} \right) \quad (24.3-13b)$$

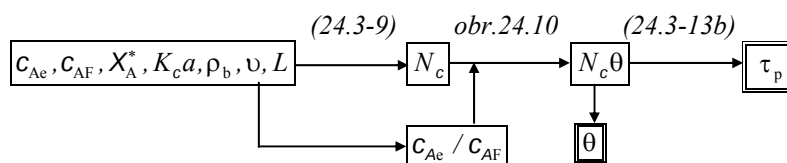
Graf umožňuje ze známých hodnot dvou ze tří bezrozměrových proměnných určit hodnotu libovolné z nich.

S rostoucí hodnotou úsečky přesnost odčítání na grafu klesá. Nahrazuje se rovnicí

$$\frac{c_{Ae}}{c_{AF}} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{N_c} - \sqrt{N_c \theta} \right) \right] \quad [N_c > N_c \theta] \quad (24.3-13c)$$

kde funkce chyby "erf" se nahrazuje vhodným rozvojem (viz kap.16 v *Příkladech*).

Má-li se spočítat např. doba prodlení tekutiny ve vrstvě, vypočte se nejprve ze zadaných údajů počet převodových jednotek. Ten je parametrem čar nakreslených do grafu. Na této čáře nalezneme bod, který má za pořadnici poměr známé koncové a vstupní koncentrace. Druhou souřadnicí tohoto bodu je součin $N_c \theta$. Z jeho definice se určí τ_p . Postup znázorňuje *obr.24.1*.



Obr.24.1. Algoritmus výpočtu potřebné doby prodlení tekutiny ve vrstvě a účinnosti vrstvy adsorbentu.

Pokud se dá předpokládat, že se adsorpční zóna pohybuje konstantní rychlostí, určí se šířka této zóny po nalezení doby prodlení pro horní mez koncentrace zóny. Označí-li se doba prodlení pro dolní koncentrační mez τ_{p1} a pro horní mez τ_{p2} , je šířka adsorpční zóny l_a a platí pro ni

$$l_a = \frac{L}{\tau_{p1}} (\tau_{p2} - \tau_{p1})$$

Kdyby neexistoval žádný odpor proti transportu hmoty, mohlo by se dosáhnout hodnoty $\theta = 1$ a hodnota poměru c_A / c_{AF} by se na výstupu z vrstvy skokově změnila z 0 na 1. Při konečné rychlosti prostupu hmoty se dosáhne bodu průniku při hodnotě $\theta < 1$ a strmost křivky průniku závisí na hodnotě parametru N_c a na tvaru rovnovážného vztahu mezi koncentracemi (čím je rovnovážná čára pro adsorpci příznivější, tím je křivka průniku strmější).

Řešení je jednoduché, když je adsorpce nevratná a koeficient prostupu hmoty je konstantní. Nevratná adsorpce znamená, že platí přibližně $c_A^* = 0$, pokud je vztah mezi koncentrací složky A v tekutině a koncentrací adsorbátu rovnovážný. Těmto podmínkám se

blíží rovnovážné čáry příznivé pro adsorpci. Koeficient prostupu hmoty bude konstantní tehdy, když bude $k_{ce} \ll k_{ci}$ a přítok tekutiny bude ustálený. Za předpokladu, že platí rovn. (24.3-7), plyne z rovn. (24.3-8) pro nevratnou adsorpci

$$-v \frac{dc_A}{dl} = K_c a c_A \quad (24.3-14)$$

a integrací se obdrží koncentrační profil

$$\frac{c_A}{c_{AF}} = \exp\left(-\frac{K_c a l}{v}\right) \quad (24.3-15)$$

Pro koncentraci c_{Ae} v tekutině opouštějící vrstvu o délce L je [viz rovn. (24.3-9)]

$$\ln \frac{c_{AF}}{c_{Ae}} = \frac{K_c a L}{v} = \frac{K_c a_C \rho_b V}{\dot{V}} = N_c \quad (24.3-16)$$

Obvykle je hodnota c_{Ae} velmi malá a $N_c > 10$.

V tomto oddílu se probírá popis adsorpce v nehybné vrstvě adsorbentu. Je vysvětlen pojem adsorpční zóna a bod průniku. Jsou odvozeny rovnice, ze kterých se vychází při popisu adsorpce ve vrstvě adsorbentu. Obr.24.10 je grafickým řešením za uvedených podmínek.

24.4 Izotermní adsorpce s mícháním ve stupňovém zařízení

Adsorpce s mícháním se používá při stupňovém kontaktu fází. Pro kapalně směsi je obvyklá, jestliže proces probíhá poměrně rychle. Nejčastěji se jedná o získání cenné rozpuštěné látky (např. jodu ze solanky nebo inzulinu ze zředěného roztoku), nebo odstranění nežádoucích nečistot z roztoku (odbarvení roztoku cukru, odstranění zápachu pitné vody aj.). Adsorbens je jemný prášek a k adsorpci lze použít nádoby s míchadlem.

V první části tohoto oddílu bude probírána adsorpce v rovnovážném stupni popisovaná bilancí a rovnovážným vztahem. Výklad se uplatní na adsorpci jednostupňovou, opakovanou a provozovanou při protiproudu. V druhé části se probírá adsorpce ve skutečném stupni pomocí rovnice prostupu hmoty (viz knihu [61]).

24.4.1 Adsorpce v jednom rovnovážném stupni

Při jednostupňové adsorpci se smísí kapalná surovina s práškovým adsorbentem a po ukončení procesu se kapalina oddělí od adsorbentu, které se, pokud je to třeba, regeneruje. Protože je koncentrace adsorbující se složky A běžně velmi malá, předpokládá se, že se objem kapaliny během adsorpce nemění.

Bilance složky A pro bilanční období od počátku procesu do libovolného okamžiku adsorpce je (viz obr. 24.11):

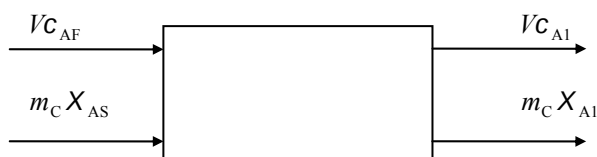
$$V(c_{AF} - c_A) = m_C(X_A - X_{AS}) \quad (24.4-1)$$

kde je c_{AF} hmotnostní koncentrace adsorbované složky v původní směsi a X_{AS} je její relativní hmotnostní zlomek v regenerovaném adsorbentu. Po ukončení procesu je koncentrace složky A v kapalině c_{A1} a v adsorbentu X_{A1} a platí

$$V(c_{AF} - c_{A1}) = m_C(X_{A1} - X_{AS}) \quad (24.4-2)$$

V rovnovážném stupni je mezi výstupními koncentracemi rovnovážný vztah a např. podle rovn. (24.2-2) dostáváme

$$X_{A1} = bc_{A1}^q \quad (24.4-3)$$



Obr. 24.11. Bilanční schéma jednostupňové adsorpce

Obvykle lze předpokládat $X_{AS} = 0$ a pak plyne z rovnic (24.4-2) a (24.4-3):

$$\frac{m_C}{V} = \frac{c_{AF} - c_{A1}}{bc_{A1}^q} \quad (24.4-4)$$

Z rovnice se dá určit spotřeba adsorbentu pro zadané množství suroviny a pro požadovanou změnu koncentrace adsorbované složky. Účinnost stupně bývá blízká jedné. Podobně jako při jednostupňové extrakci se dá popsat provedení při ustáleném stavu obdobnými rovnicemi obsahujícími toky místo množství fází. Pro skutečné stupně to však neplatí (viz odd. 24.4.4 až 24.4.6).

24.4.2 Opakovaná adsorpce v rovnovážných stupních

Jak je známo již z popisu extrakce (kap.20), jedná se při opakované adsorpci o křížové uspořádání. Obvykle se používá jen dvou stupňů, pro které jsou bilance adsorbované složky:

$$V(c_{AF} - c_{A1}) = m_{C1}(X_{A1} - X_{AS}) \quad (24.4-5)$$

$$V(c_{A1} - c_{A2}) = m_{C2}(X_{A2} - X_{AS}) \quad (24.4-6)$$

Pokud se rovnováha řídí rovnicí (24.2-2) a dá se předpokládat, že děj je izotermní a $X_{AS} = 0$, pak celková spotřeba adsorbentu je

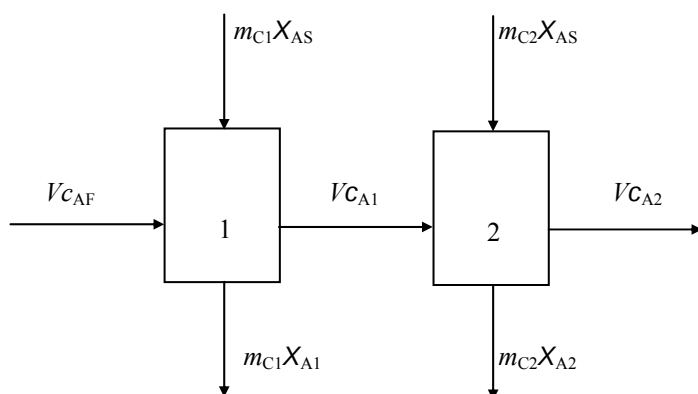
$$\frac{m_{C1} + m_{C2}}{V} = \frac{1}{b} \left(\frac{c_{AF} - c_{A1}}{c_{A1}^q} + \frac{c_{A1} - c_{A2}}{c_{A2}^q} \right) \quad (24.4-7)$$

Pro zadané hodnoty V , c_{AF} , c_{A2} , b a q se zjistí ze vztahu

$$\frac{d}{dc_{A1}} \left(\frac{m_{C1} + m_{C2}}{V} \right) = 0$$

minimální spotřeba adsorbentu. Po dosazení a derivaci se obdrží rovnice

$$\left(\frac{c_{A1}}{c_{A2}} \right)^q - q \left(\frac{c_{AF}}{c_{A1}} - 1 \right) - 1 = 0 \quad (24.4-8)$$



Obr.24.11a. Bilanční schéma dvojstupňové opakované adsorpce

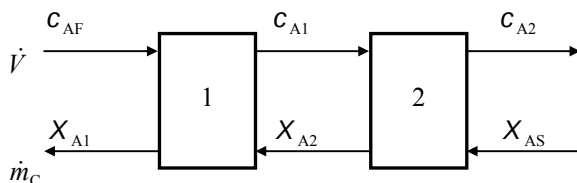
ze které se určí neznámá hodnota c_{A1} a z ní a z bilancí (24.4-4) a (24.4-7) spotřeby adsorbentu v obou stupních. Z rovnice plyne, že pro $q = 1$ je minimální spotřeba při $m_{C1} = m_{C2}$. Tohoto postupu je možné užít také při extrakci. Stejně jako při popisu extrakce nezávisí zápis rovnic pro jednostupňovou či opakovanou adsorpci na tom, zda je adsorpce vsádková, či nepřetržitá, liší se pouze dosazením množství či toků.

24.4.3 Ustálená adsorpce při protiproudu v rovnovážných stupních

Protiproudu se při stupňové adsorpci používá pro kapalnou i plynnou směs. Při adsorpci z kapaliny se dá děj považovat za izotermní, ale při adsorpci plynů je třeba vzít v úvahu možnou významnou změnu teploty (vliv adsorpční entalpie či kondenzace páry). Pak do popisu ještě patří bilance entalpie. Zde se popisuje nejjednodušší příklad, a to izotermní adsorpce ve dvoustupňovém aparátu. Bilance adsorbované složky pro každý z obou stupňů je (viz obr. 24.12)

$$\dot{V}(c_{AF} - c_{A1}) = \dot{m}_C(X_{A1} - X_{A2}) \quad (24.4-9)$$

$$\dot{V}(c_{A1} - c_{A2}) = \dot{m}_C(X_{A2} - X_{AS}) \quad (24.4-10)$$



Obr. 24.12. Bilanční schéma dvoustupňové adsorpce při protiproudu

Předpokládají-li se rovnovážné stupně, platnost rovn. (24.2-2) a $X_{AS} = 0$, obdrží se vztahy

$$\frac{\dot{m}_C}{\dot{V}} = \frac{c_{AF} - c_{A1}}{b(c_{A1}^q - c_{A2}^q)} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{bc_{A2}^q} \quad (24.4-11)$$

neboli

$$\left(\frac{c_{A1}}{c_{A2}}\right)^q - \frac{c_{AF} - c_{A2}}{c_{A1} - c_{A2}} = 0 \quad (24.4-12)$$

Ze známých hodnot c_{AF} , c_{A2} a q se z rovnice spočte neznámá koncentrace c_{A1} a z rovn. (24.4-11) poměr toků $\dot{m}_C / \dot{V}$. Úspora adsorbentu ve srovnání s jednostupňovou adsorpcí roste s hodnotou q . Jestliže $q = 1$, je rovnovážný vztah lineární. Pak je možné použít vztahu mezi faktorem výměny hmoty, účinkem a počtem rovnovážných stupňů, který se probírá v kap.20. U reálných stupňů se do výpočtu zahrnuje účinnost, tak jak bylo uvedeno v předešlých kapitolách.

24.4.4 Neustálená adsorpce ve skutečném stupni

V dalším výkladu bude probrán popis stupňové adsorpce, který zahrnuje kinetiku procesu. V odd. 24.3 se rychlost adsorpce popisuje rovnicí prostupu hmoty, který zahrnuje vnější přestup z kapaliny na vnější povrch adsorbentu a vnitřní přestup na vnitřní povrch pórů adsorbentu. Částice adsorbentu rozptýlené v kapalině mají malý průměr a tedy i malý relativní pohyb vzhledem ke kapalině (jsou kapalinou unášeny). Proto převládá odpor proti vnějšímu přestupu hmoty. Pro externí koeficient přestupu hmoty existují údaje v literatuře a za těchto okolností jej lze ztotožnit s koeficientem prostupu hmoty.

Adsorpce se provádí tak, že se do nádoby s míchadlem vpraví kapalná surovina a práškové adsorbens a suspenze se míchá tak dlouho, dokud koncentrace adsorbované složky v kapalině neklesne na požadovanou hodnotu.

Popis adsorpce zahrnuje hmotnostní bilanci adsorbující se složky, rovnici prostupu hmoty a rovnovážný vztah potřebný k vyjádření hybné síly v rovnici prostupu hmoty. Bilanční schéma je na obr.24.11. Bude se předpokládat ideální míchání a čisté adsorbens, tj. $X_{AS} \ll X_A$.

Koncentrace adsorbované složky v ideálním mísiči se mění pouze s časem. Proto se vychází ze vztahů pro elementární časový interval. Bilance hmotnosti adsorbované složky v libovolném okamžiku adsorpce pak je pro kapalinu

$$-Vdc_A = dm_{Aw} \quad (24.4-13)$$

V rovnici značí m_{Aw} hmotnost adsorbované složky přecházející z kapaliny do adsorbentu. Pro pevnou fázi platí

$$dm_{Aw} = m_C dX_A \quad (24.4-14)$$

Při počátečních podmínkách $\tau = 0$: $c_A = c_{AF}$, $X_A = 0$ je integrál kombinace rovnic (24.4-13) a (24.4-14)

$$V(c_{AF} - c_A) = m_C X_A \quad (24.4-15)$$

Rovnice prostupu hmoty fázovým rozhraním je pro elementární časový interval

$$\frac{dm_{Aw}}{d\tau} = K_c a_c m_c (c_A - c_A^*) \quad (24.4-16)$$

kde K_c je koeficient prostupu hmoty vztažený na hmotnostní koncentraci, a_c je měrný povrch adsorbentu. Po dosazení z rovn.(24.4-13) plyne

$$-V \frac{dc_A}{d\tau} = K_c a_c m_c (c_A - c_A^*) \quad (24.4-17)$$

Hodnota rovnovážné koncentrace ve vyjádření hybné síly prostupu hmoty bude při platnosti Freundlichovy rovnice

$$c_A^* = (X_A/b)^{1/q} \quad (24.4-18)$$

Z této rovnice se eliminuje X_A dosazením z bilance (24.4-15)

$$c_A^* = \left[\frac{V}{bm_c} (c_{Af} - c_A) \right]^{1/q} \quad (24.4-19)$$

Vztah pro dobu adsorpce se získá z kombinace rovnic (24.4-17) a (24.4-19) integrací podle proměnné c_A

$$\tau = \frac{V}{K_c a_c m_c} \int_{c_A}^{c_{Af}} \frac{dc_A}{c_A - \left[\frac{V}{bm_c} (c_{Af} - c_A) \right]^{1/q}} \quad (24.4-20)$$

Integrál se řeší numericky. K řešení je třeba znát aktivní objem adsorbéru, hmotnost adsorbentu, výchozí koncentraci adsorbované látky v přiváděné kapalině a v adsorbentu, rovnovážné údaje a příslušný objemový koeficient prostupu hmoty.

24.4.5 Ustálená adsorpce ve skutečném stupni

Při ustálené adsorpci se do nádoby s míchadlem nepřetržitě přivádí kapalná surovina a práškové adsorbens s konstantním složením. Jestliže se obsah nádoby dokonale míchá, jsou koncentrace nezávislé na místě ani na čase a rovnají se hodnotám na výstupu z nádoby. Pro $X_{As} = 0$ je bilance hmotnosti adsorbované složky

$$\dot{V}c_{Af} = \dot{V}c_{Ae} + \dot{m}_{Aw} = \dot{V}c_{Ae} + \dot{m}_c X_{Ae} \quad (24.4-21)$$

Rovnice prostupu hmoty se zapíše ve tvaru

$$\dot{m}_{Aw} = K_c a_c m_c (c_{Ae} - c_{Ae}^*) \quad (24.4-22)$$

a fázovou rovnováhu vyjadřuje rovnice

$$c_{Ae}^* = (X_{Ae}/b)^{1/q} \quad (24.4-23)$$

Kombinací rovnic (24.4-21) a (24.4-22) se spojí rovnice kinetiky adsorpce s bilancí

$$K_c a_C \dot{m}_C \tau_p (c_{Ae} - c_{Ae}^*) = \dot{V} (c_{AF} - c_{Ae}) \quad (24.4-24)$$

kde čas průniku τ_p se rovná době prodlení suspenze v nádobě. Vyjádří se pomocí zádrže a toku adsorbentu

$$\tau_p = m_C / \dot{m}_C \quad (24.4-25)$$

Z rovnice (24.4-21) se vyjádří koncentrace v absorbentu X_{Ae} , dosadí do rovn. (24.4-23) a obdrží se obdoba rovn. (24.4-19)

$$c_{Ae}^* = \left[\frac{V}{b m_C} (c_{AF} - c_{Ae}) \right]^{1/q} \quad (24.4-26)$$

Dosažením do rovn. (24.4-24) plyne

$$\tau_p = \frac{\dot{V}}{K_c a_C \dot{m}_C} \frac{c_{AF} - c_{Ae}}{c_{Ae} - \left[\frac{\dot{V}}{b m_C} (c_{AF} - c_{Ae}) \right]^{1/q}} \quad (24.4-27)$$

Z rovnice se dá určit doba prodlení potřebná k dosažení zadané výstupní koncentrace c_{Ae} nebo výstupní koncentrace pro zadanou dobu prodlení.

24.4.6 Semikontinuální adsorpce ve skutečném stupni

Ve předešlých dvou oddílech byla probrána jednak vsádková jednak nepřetržitě provozovaná adsorpce ve skutečném stupni. Další možnost je kombinace těchto způsobů provedení, kdy se nepřetržitě přivádí kapalná surovina a odvádí kapalný produkt a v nádobě zůstává adsorbens, jehož složení se stejně jako složení produktu s časem mění, i když průtok a složení suroviny zůstává konstantní. Proces se ukončí, když koncentrace adsorbované složky v produktu dosáhne přípustné mezní hodnoty.

Předpokládá se dokonalé míchání kapaliny, tj. koncentrace složky v kapalině rovná hodnotě na výstupu. Pro elementární časový úsek je bilance hmotnosti adsorbující se složky v kapalině

$$\dot{V} c_{AF} = \dot{V} c_{Ae} + \frac{dm_{Aw}}{d\tau} \quad (24.4-28)$$

a její bilance v pevné fázi

$$\frac{dm_{Aw}}{d\tau} = m_C \frac{dX_A}{d\tau} \quad (24.4-29)$$

Rovnice neustáleného prostupu hmoty této složky do pevné fáze je

$$\frac{dm_{Aw}}{d\tau} = K_c a_c m_c (c_{Ae} - c_A^*) \quad (24.4-30)$$

Hodnota rovnovážné koncentrace závisí na okamžité hodnotě X_A podle rovnice

$$c_A^* = (X_A/b)^{1/q} \quad (24.4-31)$$

Koncentrace se mění s časem. Dosazením z rovnice (24.4-28) do (24.4-30) plyne

$$\dot{V}(c_{AF} - c_{Ae}) = K_c a_c m_c (c_{Ae} - c_A^*) \quad (24.4-32)$$

Zápis se zjednoduší zavedením počtu převodových jednotek prostupu hmoty

$$N_c = K_c a_c m_c / \dot{V} \quad (24.4-33)$$

Z rovn. (24.4-32) se explicitně vyjádří neznámá hodnota c_{Ae}

$$c_{Ae} = \frac{c_{AF} + N_c c_A^*}{1 + N_c} \quad (24.4-34)$$

a dosadí se do kombinace rovn. (24.4-29) a (24.4-30)

$$m_c \frac{dX_A}{d\tau} = \dot{V} N_c \left(\frac{c_{AF} + N_c c_A^*}{N_c + 1} - c_A^* \right) = \frac{\dot{V} N_c}{N_c + 1} (c_{AF} - c_A^*) \quad (24.4-35)$$

Po eliminaci rovnovážné koncentrace v kapalině pomocí rovn. (24.4-31) se vyjádří explicitně $d\tau$ a rovnice se integruje

$$\tau = \frac{m_c (N_c + 1)}{\dot{V} N_c} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{c_{AF} - (X_A/b)^{1/q}} \quad (24.4-36)$$

Numerickou integrací se obdrží závislost $X_A(\tau)$ a z rovnic (24.4-34) a (24.4-31) závislost $c_{Ae}(\tau)$. Množství adsorbující se složky, které odešlo s kapalným produktem, se určí z integrálu

$$m_{Ae} = \int_0^\tau \dot{V} c_{Ae} d\tau = \dot{V} \int_0^\tau c_{Ae} d\tau = \dot{V} \langle c_{Ae} \rangle \tau \quad (24.4-37)$$

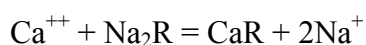
kde koncentrace v závorce je zprůměrněná hodnota v celém produktu po uplynutí času τ .

V tomto oddílu byl popsán výpočet adsorbéru s rovnovážnými stupni a výpočet adsorpce ve skutečném stupni založený na rovnici prostupu hmoty.

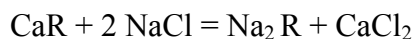
24.5 Výměna iontů

Výměna iontů je v podstatě chemická reakce s podvojnou záměnou rozpuštěného elektrolytu a nerozpustného elektrolytu, který je ve styku s roztokem. Adsorbens má název *měníč iontů* (*ionex*). Je to ve vodě nerozpustná, ale botnající anorganická nebo makromolekulární organická látka patřící mezi sorbenty. Obsahuje pevně vázané funkční skupiny mající určitý náboj a nevázané (zaměnitelné) ionty opačného znaménka. Vázané skupiny jsou buď kyselé, schopné vázat kationty (*měníč kationtů* - *katex*), nebo bazické skupiny, schopné vázat anionty (*měníč aniontů* - *anex*). Ve styku s roztoky elektrolytů vyměňují své nevázané ionty za ekvivalentní množství jiných iontů stejného znaménka z roztoku.

První látky používané k výměně iontů byly porézní přírodní nebo syntetické minerály obsahující oxid křemičitý, např. zeolity. Kladně nabitě ionty v roztoku, které jsou schopny difundovat vnitřkem pórů, z minerálu odstraňují kationty Na^+ , které se uvolňují do roztoku, a zaujímají jejich místo. Např. se jedná o reakci



kde R představuje zbytkovou část minerálu (zeolitu). Tímto způsobem se dá "tvrdá" voda obsahující ionty Ca^{++} "změkčovat". Reakce je vratná a poté, co se zeolit nasytí ionty Ca^{++} , je možné jej regenerovat roztokem chloridu sodného:



Měníče iontů se dají připravit synteticky polymerací nebo polykondenzací (syntetické pryskyřice). Na uhlíkových řetězcích prostorově uspořádaného skeletu těchto látek jsou funkční skupiny, které disociací poskytují pevně vázané ionty. U katexů to jsou záporně nabitě ionty, a to zejména skupiny $-\text{SO}_3^-$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ a $-\text{COO}^-$ (seřazeno podle klesající acidity). Anexy mají pevně vázané ionty kladně nabitě a jsou to skupiny (postupně klesající bazicita), $\equiv \text{N}^+$, $\equiv \text{NH}^+$, $=\text{NH}_2^+$ a $-\text{NH}_3^+$.

Vlivem hydrofilního charakteru funkčních skupin může do jinak hydrofobního skeletu měniče vniknout voda a způsobit jeho botnání (skelet tvoří obrovskou zesílenou molekulu velikosti zrna měniče). Ve styku s elektrolytem musí spolu s elektroneutralitou roztoku zůstat zachována elektroneutralita celého zrna měniče. Náboj pevně vázaných iontů spolu se souhlasným nábojem případně adsorbovaných iontů musí být kompenzován ionty opačného znaménka.

Při výměně iontů se uplatňují postupy používané při adsorpci. Roztoky se zpracovávají vsádkově či nepřetržitě, v jednom stupni či v soustavě stupňů s nehybnou nebo fluidní vrstvou nebo v zařízení se spojitým kontaktem fází.

Rozšířené je uplatnění výměny iontů při úpravě vody. Kromě změkčování se dá dosáhnout úplné deionizace vody současným stykem s katexem a s anexem. Vrstva složená ze směsi ekvivalentních množství katexu a anexu odstraní všechny ionty a odcházející voda je neutrální. Měníče iontů se též používají ke zpracování a zahuštění zředěných odpadních roztoků.

Mechanismus výměny iontů odpovídá mechanismu adsorpce. Proto se popisuje těmito kroky:

- 1) difuze iontů z vnitřku tekutiny na vnější povrch zrn měniče iontů;
- 2) difuze iontů do vnitřku zrna na místo výměny;
- 3) výměna iontů;
- 4) difuze uvolněného iontu z vnitřku na povrch zrna;

5) difuze uvolněného iontu z povrchu zrna dovnitř tekutiny.

Někdy být může řídicím dějem rychlost reakce (3), ale často je reakce ve srovnání s difuzí velmi rychlá. Jestliže jsou reakce výměny iontů rychlé, dají se použít vztahy popisující adsorpci.

Pro aparát s nehybnou vrstvou používaný např. při úpravě vody je obvyklý způsob výpočtu založen na podmínce úplné výměny iontů

$$\dot{V}c_A z_A \tau = Vc_B z_B \quad (24.5-1)$$

kde je $\dot{V}$ výkonnost aparátu, tj. objemový tok zpracovávaného roztoku, c_A molarita iontu A, který má být z roztoku odstraněn, z_A jeho mocenství, τ doba procesu, V objem vrstvy nabídnutého měniče iontů, c_B molarita, vztažená na objem vrstvy, iontu B uvolňovaného měničem do roztoku výměnou za ion A a z_B jeho mocenství. Hodnota c_B je tzv. užitečná kapacita ionexu a je udávána jeho výrobcem. Pro zvolený objem vrstvy V nabídnutého ionexu je z rovnice možno určit dobu τ potřebnou na zpracování zadaného objemového toku roztoku s koncentrací iontu c_A . Pokud je doba zpracování známa, je možno zjistit potřebný objem vrstvy.

Průřez vrstvy souvisí s maximální přípustnou rychlostí roztoku proudícího vrstvou. Obvykle se však používá tzv. maximální specifické zatížení aparátu, které je převrácenou hodnotou střední doby prodlení roztoku ve vrstvě ionexu. Při návrhu aparátu se vychází z normalizovaných hodnot průměru vrstvy a přípustných maximálních hodnot výšky pracovního objemu aparátu. Výška vrstvy se spočte z objemu vrstvy a z jejího průřezu daného zvoleným normalizovaným průměrem (viz např. tabulku v lit.[52], [32]). Nad vrstvou se ještě ponechává volný prostor s výškou rovnou zhruba polovině výšky vrstvy. Vlivem tíže totiž klesá mezerovitost nabídnuté vrstvy a roste tlaková ztráta protékajícího roztoku. Proto je nutné po ukončení výměny iontů vrstvu nejen regenerovat, ale také nakypřit, tj. uvést do fluidního stavu, a výška aparátu musí umožnit expanzi fluidní vrstvy.

Pracovní cyklus měniče iontů je složitější než regenerace adsorpční vrstvy. Skládá se z těchto kroků (viz lit.[71]): 1. Výměna iontů během potřebné doby. 2. Promytí vrstvy, aby se získaly zbytky případně cenného zpracovávaného roztoku okludovaného ve vrstvě. 3. Zpětné promývání, jímž se odstraní akumulované pevné částice nečistot, případné vytřídění částic vrstvy a její zkyprění. 4. Regenerace měniče iontů vhodným roztokem. 5. Promytí vrstvy, aby se odstranily zbytky okludovaného regeneračního roztoku.

V tomto oddílu jsou uvedeny fyzikální principy výměny iontů, její uplatnění a některé z používaných měničů iontů. Je popsána činnost zařízení používaných k výměně iontů a je uveden jednoduchý vztah pro výpočet výkonnosti či rozměru zařízení.

24.6 Chromatografie

Název této metody souvisí s jejím původním uplatněním při dělení rostlinných pigmentů a při kolorimetrické analýze v laboratoři. V současné době má význam jako analytická metoda a jako technicky využitelný dělicí proces. Vedle ryzí adsorpce z plynné či kapalně směsi do pevného adsorbentu se při chromatografii plynů používá též absorpce do kapaliny pokrývající povrch pevného zrnitého materiálu.

Chromatografie je neustálený děj, při kterém se do nosné tekutiny proudící ustáleně vrstvou adsorbentu vpraví na vstupu do aparátu určité množství tekuté směsi, která se má dělit. Jedná se tedy o pulsní vstup do proudící tekutiny. Složky obsažené v přivedeném pulzu se adsorbují podle své afinity k adsorbentu. Neustálý přívod nosné tekutiny však snižuje

koncentraci složky v tekuté fázi natolik, že se její adsorbát začne desorbovat a nosná tekutina jej přenese ve směru proudění tekutiny na místo, kde se opět může adsorbovat. Složky dávky směsi se tak rozdělí podle své afinity k adsorbentu a vytvářejí po délce vrstvy pásy, které se posunují směrem k místu odvodu tekutiny z vrstvy. Když je vrstva dostatečně dlouhá, vytvoří se mezi oblastmi s čistými složkami dostatečné mezery, které umožňují získat na výstupu z aparátu frakce s čistými produkty.

Vrstva zrnitého materiálu používaná při chromatografické analýze mívá průměr od 4 do 6 mm a průměr zrn se pohybuje zhruba mezi 100 a 250 μm . Takováto vrstva má vysokou dělicí schopnost.

Aby zůstala zachována dělicí schopnost i při průmyslovém využití, je nutné v aparátu rovněž používat malého průměru zrn a z toho vyplývá, že tlakové ztráty při průchodu vrstvou jsou velké (řádově jednotky MPa). Tyto problémy se však podařilo překonat a udává se [61] existence aparátů s průměrem do 4,6 m a výškou do 12 m.

V tomto oddílu je kvalitativně popsán princip chromatografie, a poskytují se informace o jejím uplatnění a o zařízení, v němž se provozuje.

Tab.24.1 Přehled základních rovnic v adsorpci

BILANCE	ROVNOVÁHA, KINETIKA A J.
Izotermní adsorpce v nehybné vrstvě $v \frac{\partial c_A}{\partial l} + \varepsilon \frac{\partial c_A}{\partial \tau} + \rho_b \frac{\partial X_A}{\partial \tau} = 0 \quad (24.3-6)$ Malá koncentrace adsorbátu $-v \frac{\partial c_A}{\partial l} = \rho_b \frac{\partial X_A}{\partial \tau} \quad (24.3-7)$	Rovnovážný vztah $X_A = \frac{bc_A}{1 + Kc_A} \quad (24.2-1)$ $X_A = bc_A^q \quad (24.2-2)$ Rovnice kinetiky adsorpce $-v \frac{\partial c_A}{\partial l} = K_c a (c_A - c_A^*) = K_c a_c \rho_b (c_A - c_A^*) \quad (24.3-8)$ $N_c \equiv \frac{K_c a l}{v} = \frac{K_c a_c \rho_b V}{\dot{V}} \quad (24.3-9)$ $N_c = \int_{c_A}^{c_{AF}} \frac{dc_A}{c_A - c_A^*} \quad (24.3-11)$
Ustálená izotermní adsorpce v rovnovážném stupni s mícháním $V(c_{AF} - c_{A1}) = m_C(X_{A1} - X_{AS}) \quad (24.4-2)$ $\frac{m_C}{V} = \frac{c_{AF} - c_{A1}}{bc_{A1}^q} \quad (24.4-4)$	Rovnovážný vztah $X_{A1} = bc_{A1}^q \quad (24.4-3)$
Neustálená izotermní adsorpce ve stupni s mícháním $V(c_{AF} - c_A) = m_C X_A \quad [X_{AS} = 0] \quad (24.4-15)$ $-Vdc_A = dm_{Aw} \quad (24.4-13a)$ $-V \frac{dc_A}{d\tau} = K_c a_c m_C (c_A - c_A^*) \quad (24.4-17)$	Rovnovážný vztah $X_A = bc_A^q \quad (24.2-2)$ Rovnice kinetiky adsorpce $\frac{dm_{Aw}}{d\tau} = K_c a_c m_C (c_A - c_A^*) \quad (24.4-16)$ $\tau = \frac{V}{K_c a_c m_C} \int_{c_A}^{c_{AF}} \frac{dc_A}{c_A - \left[\frac{V}{bm_C} (c_{AF} - c_A) \right]^{1/q}} \quad (24.4-20)$

V kapitole adsorpce bylo probíráno sdílení hmoty mezi tekutinou a pevnou látkou. Byl popsán proces, kde se měnila koncentrace s místem a časem. Byl vyložen výpočet stupňového procesu s reálnými stupni založený na rovnici prostupu hmoty.

KONTROLNÍ ÚLOHY

- 24.1. Máte-li dělit plynnou směs, čím se budete řídit při volbě mezi absorpcí a adsorpcí?
- 24.2. Kdy je vhodná adsorpce k dělení kapalné směsi?
- 24.3. Jak souvisí adsorpční zóna při adsorpci v nehybné vrstvě s kapacitou vrstvy adsorbentu?
- 24.4. Dokažte, že integrál $\int_0^{\tau_p} [1 - (c_{Ae} / c_{AF})] d\tau$ se rovná poměru celkového adsorbovaného množství a přítoku adsorbované složky do vrstvy. Symbol τ_p značí dobu trvání adsorpce, c_{Ae} je výstupní a c_{AF} vstupní hmotnostní koncentrace adsorbované složky. Předpokládejte konstantní hodnotu objemového toku směsi.
- 24.5. Na čem závisí hodnota koeficientu prostupu hmoty z tekutiny na vnitřní povrch adsorbentu?
- 24.6. Nakreslete profil koncentrace adsorbátu na začátku a na konci provedení adsorpce v nehybné vrstvě.
- 24.7. Odhadněte řádovou hodnotu počtu převodových jednotek prostupu hmoty při adsorpci, N_c , z řádových odhadů veličin obsažených v jeho definiční rovnici (24.3-7).
- 24.8. Porovnejte nalezený výsledek s obdobným odhadem počtu převodových jednotek při absorpci ve vrstvě výplně. Jaký z toho plyne závěr?
- 24.9. Jakým způsobem se provádí adsorpce?
- 24.10. Diskutujte činnost měniče iontů (ionexu).
- 24.11. Jaký je princip chromatografie?
- 24.12. Jaké jsou přednosti a nedostatky aparátů pracujících na principu chromatografie?
- 24.13. Z jakého důvodu se místo názvů adsorpce, adsorbens a adsorbát používá názvy sorpce, sorbens a sorbát?
- 24.14. Nakreslete graf závislosti koncentrace adsorbátu, lomené hodnotou při rovnováze se vstupující tekutinou, na vzdálenosti ve směru pohybu tekutiny. V něm znázorněte oblast nasycenou adsorbentem na konci adsorpce, jestliže vrstva obsahovala původně
 - a) čerstvé adsorbens;
 - b) nedokonale regenerované adsorbens.
- 24.15. Jak je možné bez zásahu do adsorpční vrstvy odhadnout délku adsorpční zóny?
- 24.16. Jaký je rozdíl mezi mezerovitostí vrstvy a mezerovitostí částic?