



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Adsorpční procesy



1. přednáška
mag. studium, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

Náplň předmětu

- Základní pojmy používané v oblasti adsorpce.
- Základní mechanismy adsorpce (rozlišení fyzikální adsorpce a chemisorpce, příklady).
- Teorie adsorpce, základní adsorpční rovnice a jejich používání v praxi.
- Metody testování adsorbentů.
- Praktické aplikace adsorpčních technologií.
- Základní druhy adsorpčních materiálů (uhlíkaté adsorbenty, silikagely, zeolity).
- Významné vlastnosti adsorbentů (BET povrch, objem ads. pórů, pevnost, sytná hmotnost, skutečná a zdánlivá hustota).



Náplň předmětu - pokračování

- Základní postupy výroby uhlíkatých adsorbentů.
- Základní postupy výroby adsorbentů na anorganické bázi.
- Adsorpční zařízení používaná v technické praxi při čištění a dělení plynů.
- Adsorpční zařízení pro čištění pitných a odpadních vod a pro další průmyslové aplikace.
- Navrhování adsorpčních zařízení (postup při navrhování zařízení, určení správných pracovních parametrů, příklady výpočtů).
- Oblasti použití adsorbentů v technické praxi, postupy reaktivace a likvidace použitých adsorbentů.
- Největší výrobci uhlíkatých a anorganických adsorbentů na světě, vývoj světových trhů adsorbentů.



Doporučená literatura ke studiu

- Poznámky z přednášek
- von Kienle H., Bäder E.: **Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung**, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1980
- Hassler J.W.: **Purification with activated carbon**; Chemical Publishing co., Inc., 1974
- Bathen D., Breitbach M.: **Adsorptionstechnik**; Springer Verlag 2001
- Marsh H., Rodriuez-Reinoso F.: **Activated carbon**; Elsevier 2006
- Ulmann: Encyklopedie přístupná na webu ÚK



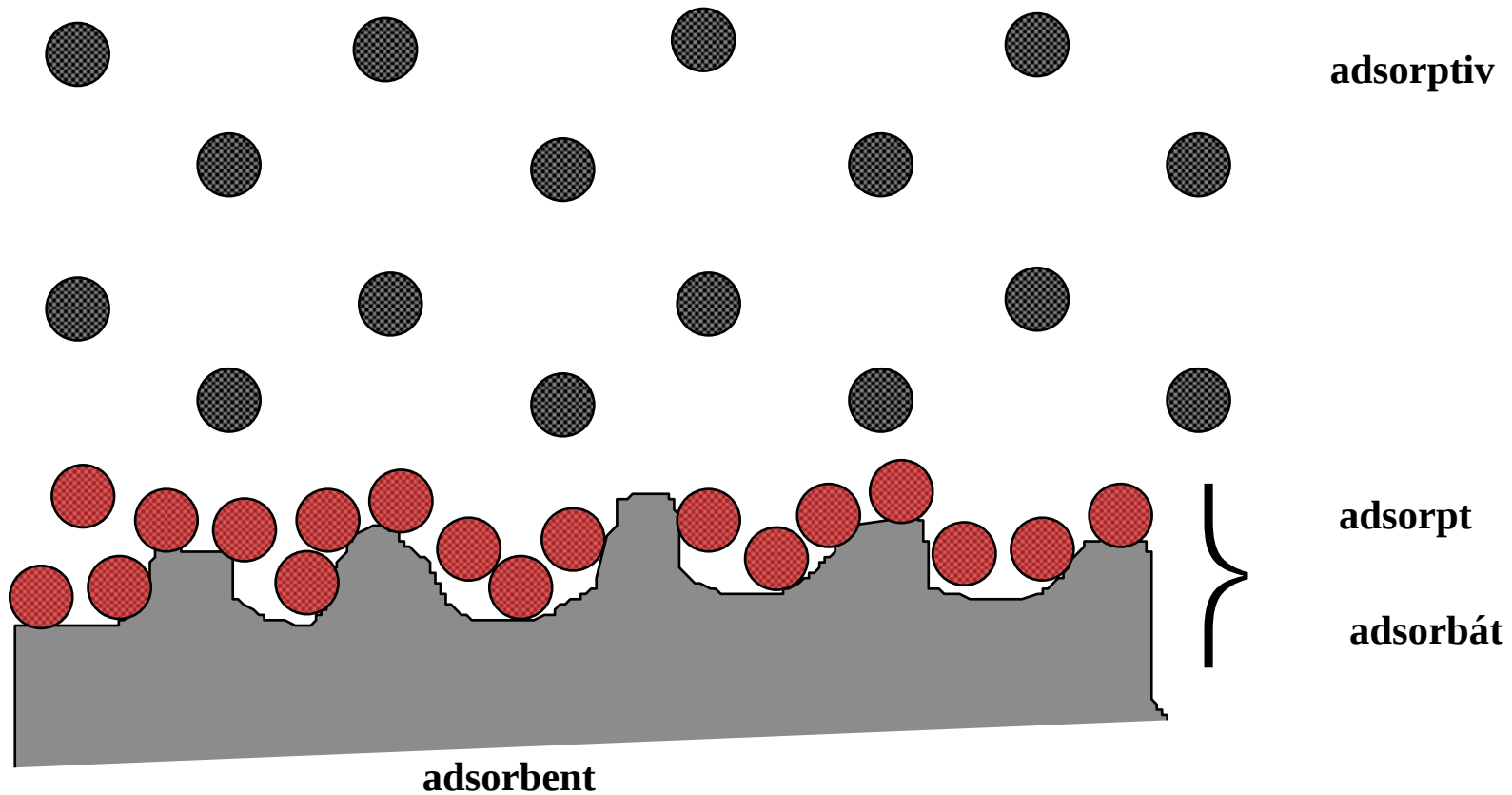
1. přednáška: Základní pojmy adsorpce

Obsah přednášky:

- Základní pojmy adsorpce.
- Způsoby vyjadřování adsorbovaného množství.
- Tvary a průběhy adsorpčních isoterem.



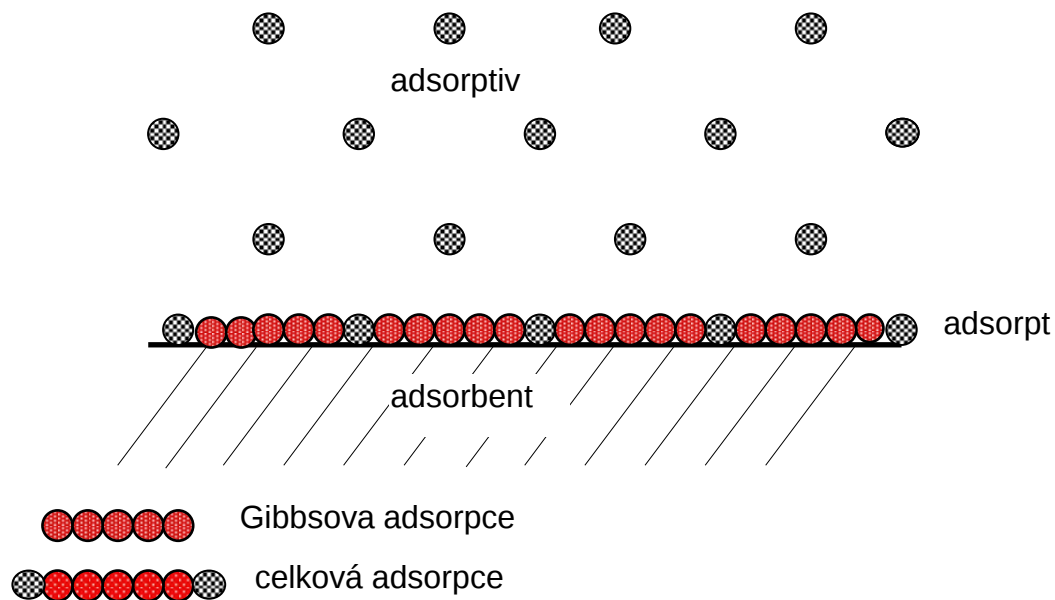
Základní pojmy adsorpce



Gibbsova a celková adsorpce

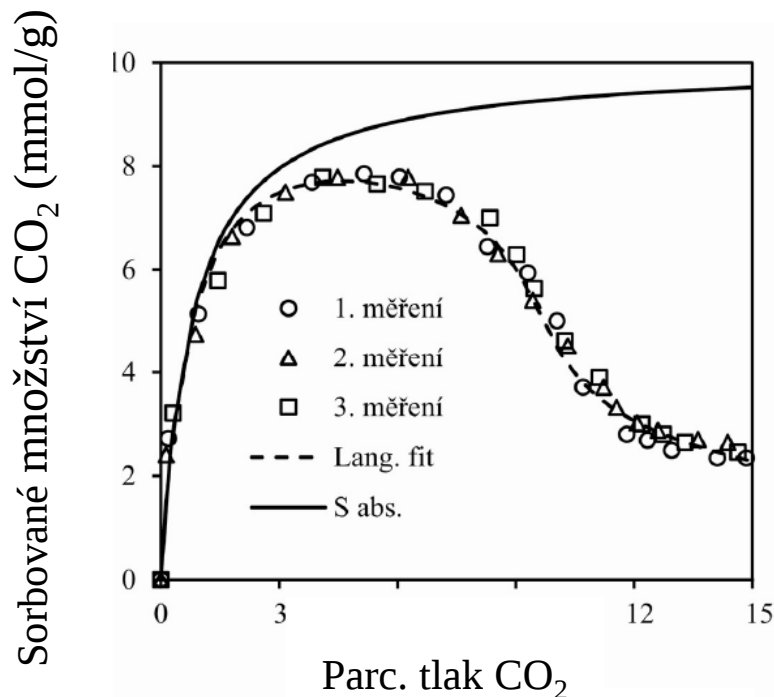
- **Gibbsova adsorpce** vyjadřuje obohacení povrchu adsorbentu molekulami adsorptu oproti jejich koncentraci v okolní mobilní fázi.
- **Celková adsorpce** – vyjadřuje množství molekul adsorptu na povrchu adsorbentu bez ohledu na jejich koncentraci v okolní mobilní fázi.

Znázornění Gibbsovy a celkové adsorpce



Rozdíly při měření adsorpčních isoterem různými metodami

Příklad: adsorpční isoterma CO_2 změřená různými metodami:



Celková adsorpční isoterma
 CO_2 na černém uhlí –
gravimetrické měření

Gibbsova adsorpční isoterma
 CO_2 na černém uhlí –
manometrické měření

Zdroj: Příbyl O.: Vysokotlaká sorpce oxidu
uhličitého na uhlí; dizertační práce, VŠCHT Praha,
2013



Základní pojmy adsorpce

- **Adsorpce:** pochod, při kterém dochází k fixaci částic adsorptivu v pórech adsorbentu
- **Desorpce:** opak adsorpce; při změně fyzikálních podmínek (teplota, tlak) dochází k uvolnění vazby mezi adsorbentem a adsorptem, který uniká z porézního systému adsorbentu do okolí
- **Póry v adsorbentu:** kanálky uvnitř jednotlivých kousků adsorbentu o rozměrech od mikrometrů až po desetiny nanometrů
- **Vnitřní povrch adsorbentu:** představuje celkovou plochu porézního systému adsorbentu (obvykle ve stovkách m^2/g adsorbentu)
- **Objem adsorpčních pórů:** představuje celkový objem pórů adsorbentu, který je možné zaplnit adsorptem
- **Adsorpční teplo:** jedná se o teplo, které se uvolní při adsorpci jednotkového množství adsorptivu na určitém adsorbentu; je závislé na síle vazby mezi adsorbentem a adsorptivem



Základní pojmy adsorpce

- **Adsorpční teplo:** představuje energii odebranou částicím adsorptivu při omezení jejich pohybu (snížení kinetické energie) fixací v pórech adsorbentu
- **Desorpční teplo:** opak adsorpčního tepla; představuje energii, kterou je potřeba dodat částicím adsorptu pro jejich zpětné uvolnění z porézního systému adsorbentu
- **Polarita adsorbentu:** vyjadřuje, zda se adsorbent skládá z elektricky nabitých, nebo elektricky neutrálních částic. Polární adsorbenty dobře sorbují polární adsorptivy a nepolární adsorbenty naopak nepolární adsorptivy.
- **Relativní tlak par:** vyjadřuje skutečný tlak par adsorptivu vztažený na tlak sytých par adsorptivu při dané teplotě.
- **Tlak sytých par:** maximální tlak par, který může daná látka při dané teplotě dosáhnout; vypočte se z Antoineovy rovnice.



Základní pojmy adsorpce

- **Práškové AU:** částice o velikosti menší než 177 μm . Je vhodné čištění různých druhů vod (pitná, odpadní) a jiných kapalin (glycerol, víno, oleje).
- **Kusové aktivní uhlí:** ve tvaru nepravidelných kousků o rozměru 0,5 – 4 mm. Používá se pro plynná média (plyny a páry). Vykazuje menší tlakovou ztrátu.
- **Extrudované aktivní uhlí:** práškové aktivní uhlí stmelené vhodným pojivem a následně formované do válečků o průměru od 0,8 do 6 mm. Využívá se v plynné fázi pro nízkou tlakovou ztrátu, vysokou odolnost vůči abrazi a vysokou pevnost. Výhodou je možnost reaktivace.
- **Impregnované uhlí:** do pórů aktivního uhlí jsou vnesena aditiva – I_2 , Ag, Al, Ca, MgO, Na_2CO_3 , NaOH, KOH, KMnO_4 . Tato uhlí se používají např. pro odstraňování H_2S , thiolů, NH_3 , Hg. Adsorpce kontaminantů probíhá převážně chemisorpcí. Vzhledem k antibakteriálním vlastnostem Ag se impregnovaná uhlí používají také k čištění vzduchu v klimatizacích (galerie) nebo malých (domácích) úpravkách vod.



Základní pojmy adsorpce

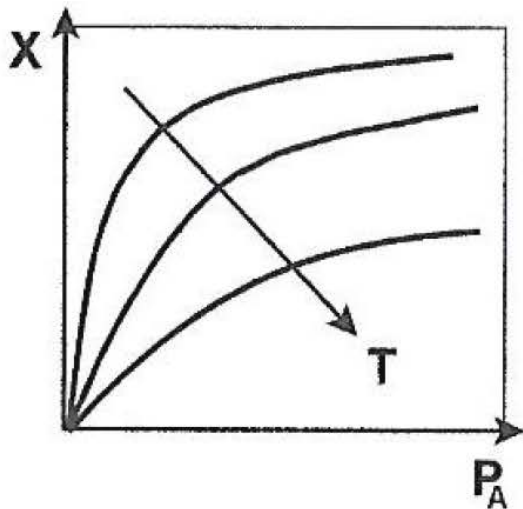
- **Reaktivované AU:** aktivní uhlí s obnovenou adsorpční schopností, kde došlo k odstranění adsorbovaných kontaminantů většinou působením vodní páry při teplotě okolo 800°C.
- **Polymerem potažené uhlí:** aktivní uhlí je potažené speciálním biopolymerem, který je propustný. Tyto sorbenty se používají např. v medicíně k detoxikaci krve, která přes ně prochází a toxické látky jsou zachyceny v porézní struktuře adsorbentu.
- **Uhlíkatá vlákna a tkaniny:** materiály vhodné pro adsorpční, filtrační a separační účely, použití v průmyslu a v medicíně, armádě, zejména při výrobě osobních filtrů a ochranných pomůcek. Další použití je v domácnostech (filtry digestoří, fritovacích hrnců, apod.)



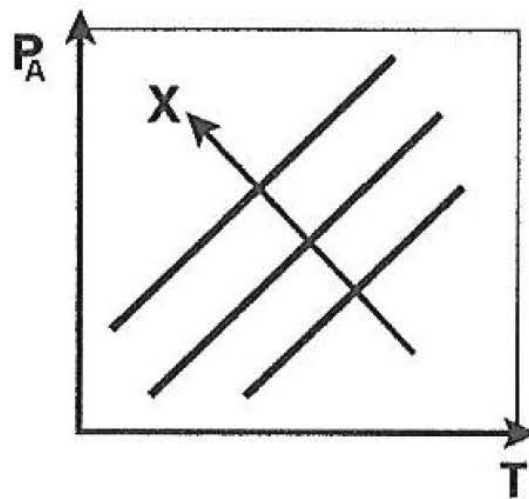
Způsoby vyjádření adsorbovaného množství

Množství adsorbované látky na povrchu adsorbentu se vyjadřuje třemi různými způsoby:

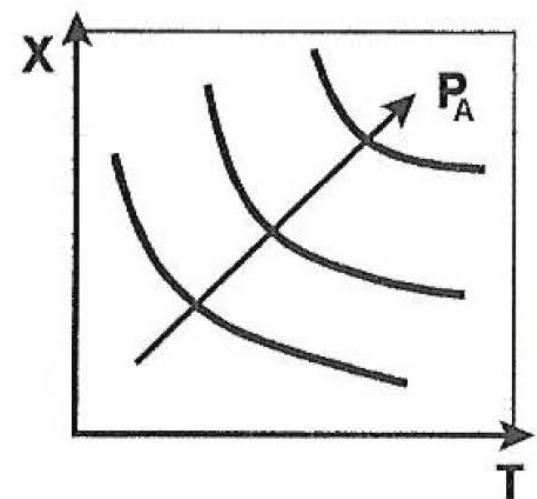
- Pomocí **adsorpční isotermy** – závislost ads. kapacity na koncentraci adsorptivu při různých teplotách – v praxi nejčastěji používaný způsob.
- Pomocí **adsorpční isobary** – závislost ads. kapacity na teplotě při různých tlacích.
- Pomocí **adsorpční isostery** – závislost tlaku na teplotě při různých ads. kapacitách.



Ads. Isoterma



Ads. Isostera



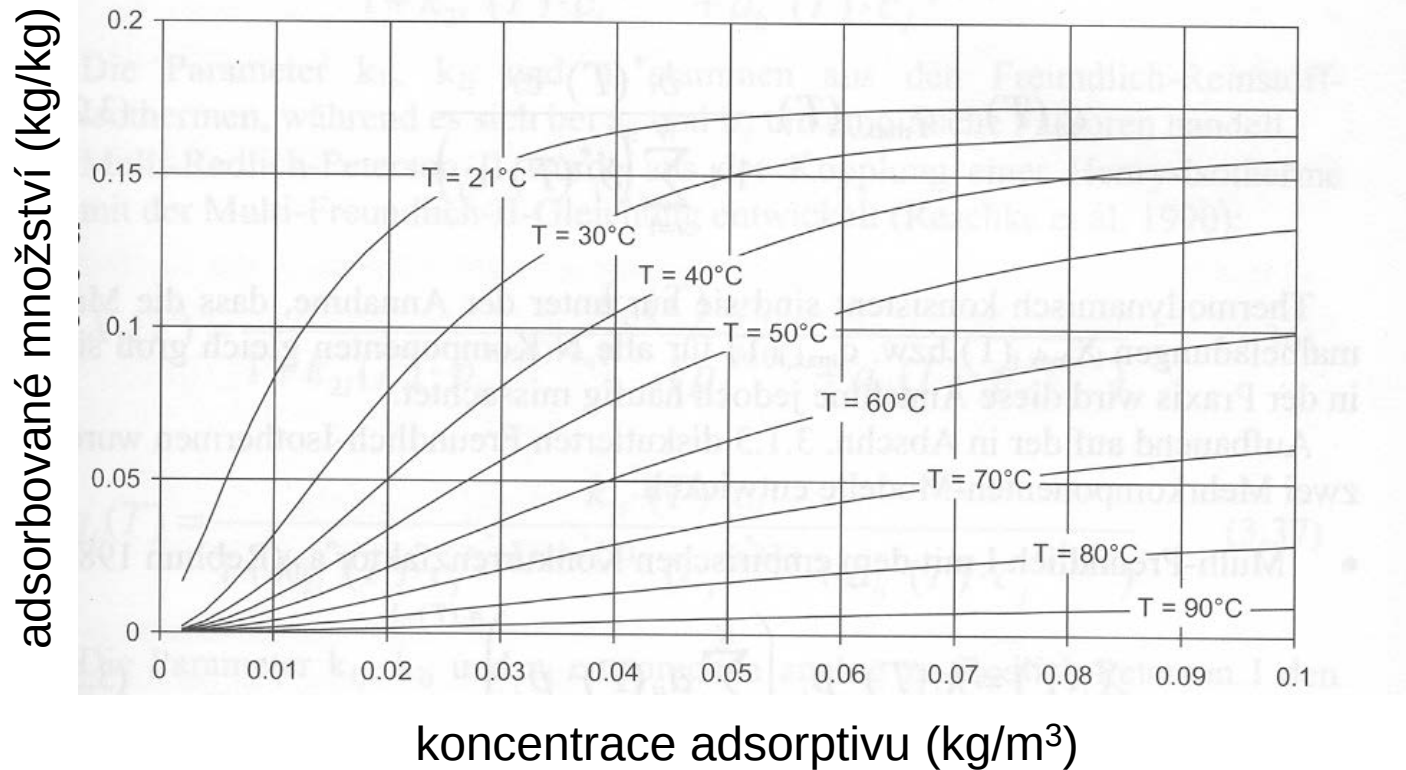
Ads. isobara

Zdroj: Bathen D., Breitbach M.: Adsorptionstechnik;
Springer Verlag, 2001

Adsorpční isotermy

Množství adsorbované látky na povrchu adsorbentu se vyjadřuje pomocí tzv. adsorpční isotermy. Tato isoterma je závislá na teplotě adsorbentu a tlaku (koncentraci) adsorptivu v okolí adsorbentu.

příklad adsorpčních isoterem



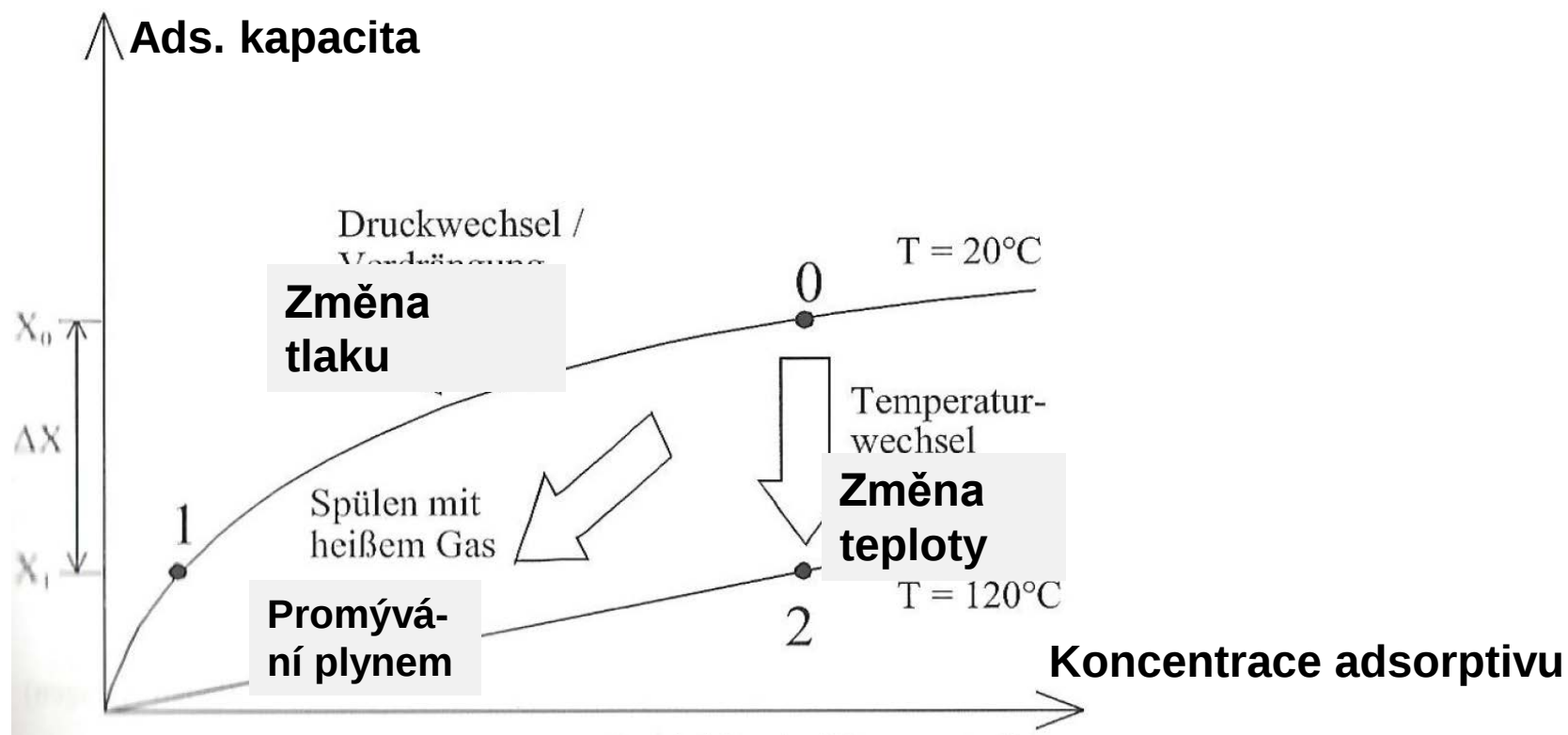
Zdroj: Bathen D., Breitbach M.: Adsorptionstechnik;
Springer Verlag, 2001



Desorpce zachycených látek ze saturovaného adsorbentu

Různé možnosti desorpce zachycených látek ze saturovaného adsorbentu:

1. Změnou teploty
2. Změnou tlaku
3. Promýváním horkým plynem



Zdroj: Bathen D., Breitbach M.: Adsorptionstechnik;
Springer Verlag, 2001



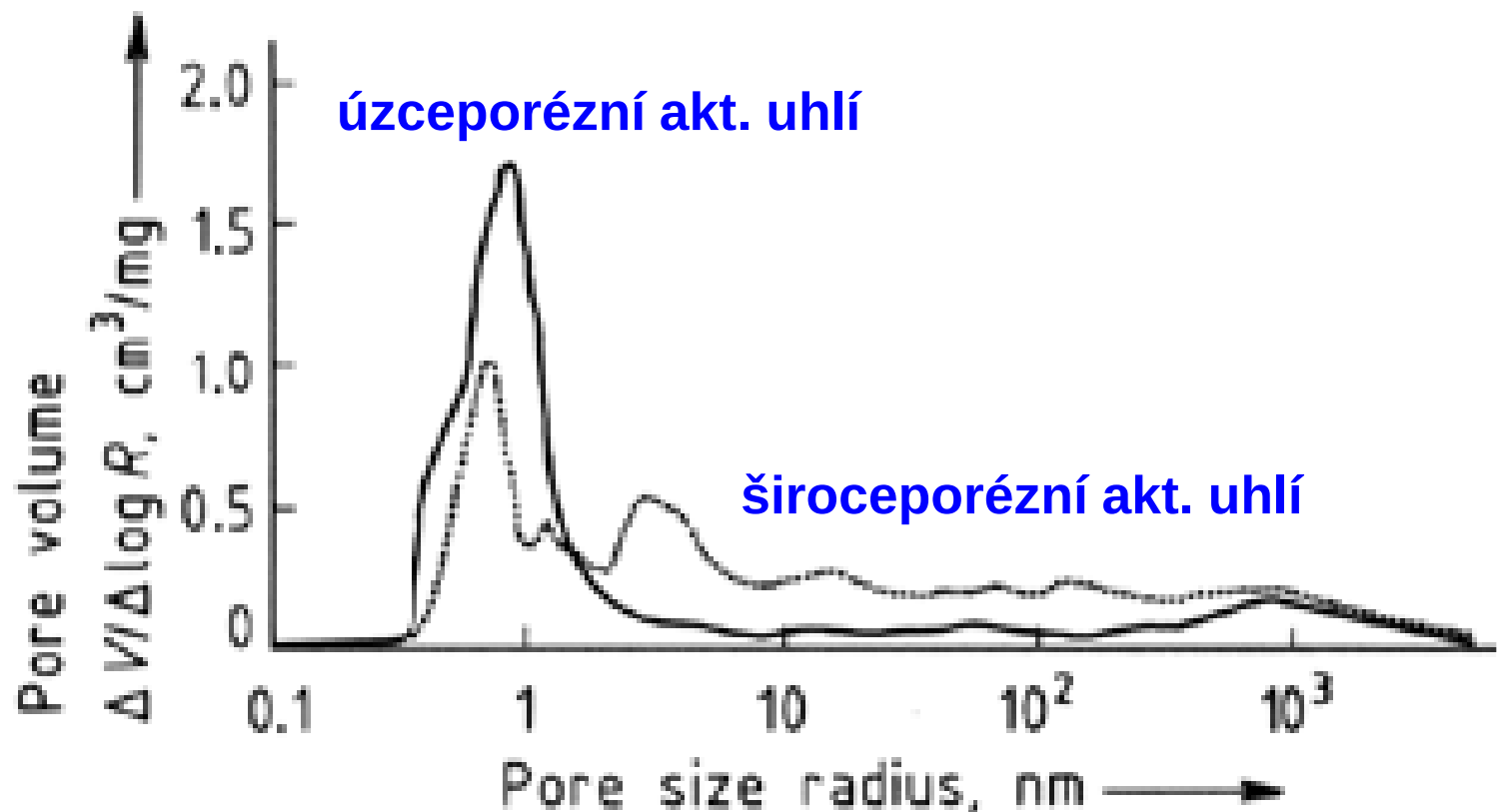
Tvary a průběhy adsorpčních isoterem

Tvar a průběh adsorpční isotermy je závislý především na:

- **Systému adsorbent – adsorptiv** (polární adsorptivy se dobře sorbují na polárních adsorbentech a obráceně).
- **Těkavosti (bodu varu) adsorptivu** – těkavé látky se sorbují hůře.
- **Molekulové hmotnosti adsorptivu** (těžší molekuly se sorbují lépe).
- **Vlastnostech porézního systému adsorbentu** (objemu ads. pórů, distribuci velikostí pórů) – rozhodující je podíl mikro a mezopórů.

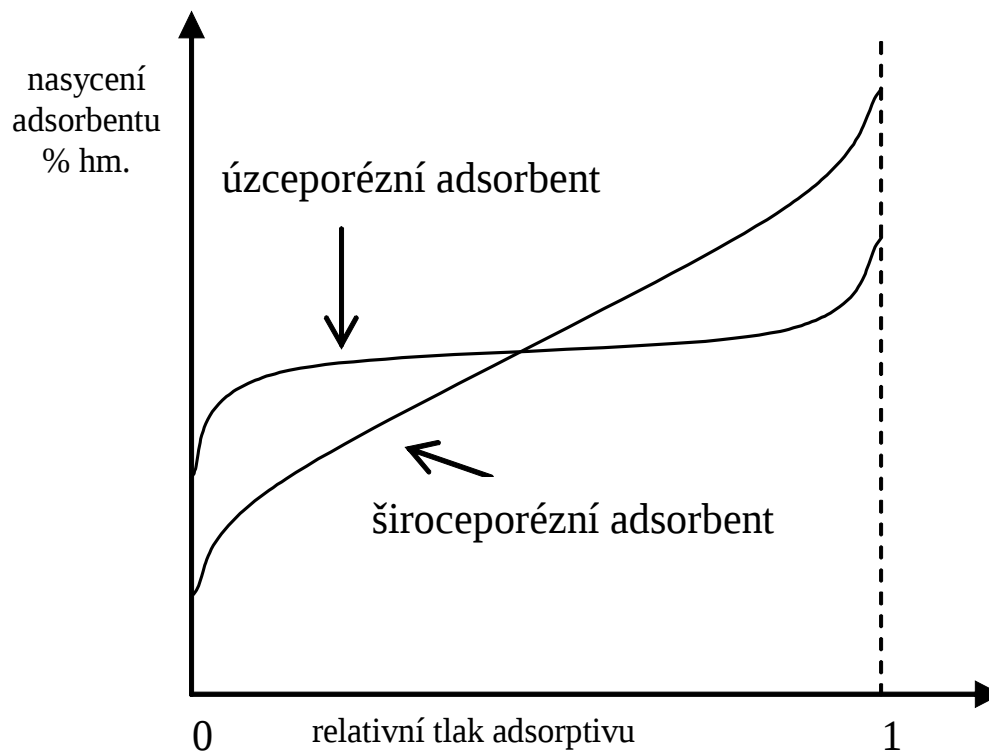


Rozdíly v porézní struktuře jednotlivých aktivních uhlí



Zdroj: von Kienle H., Bäder E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung; Enke Verlag, 1980

Průběhy adsorpčních isoterem pro různá aktivní uhlí

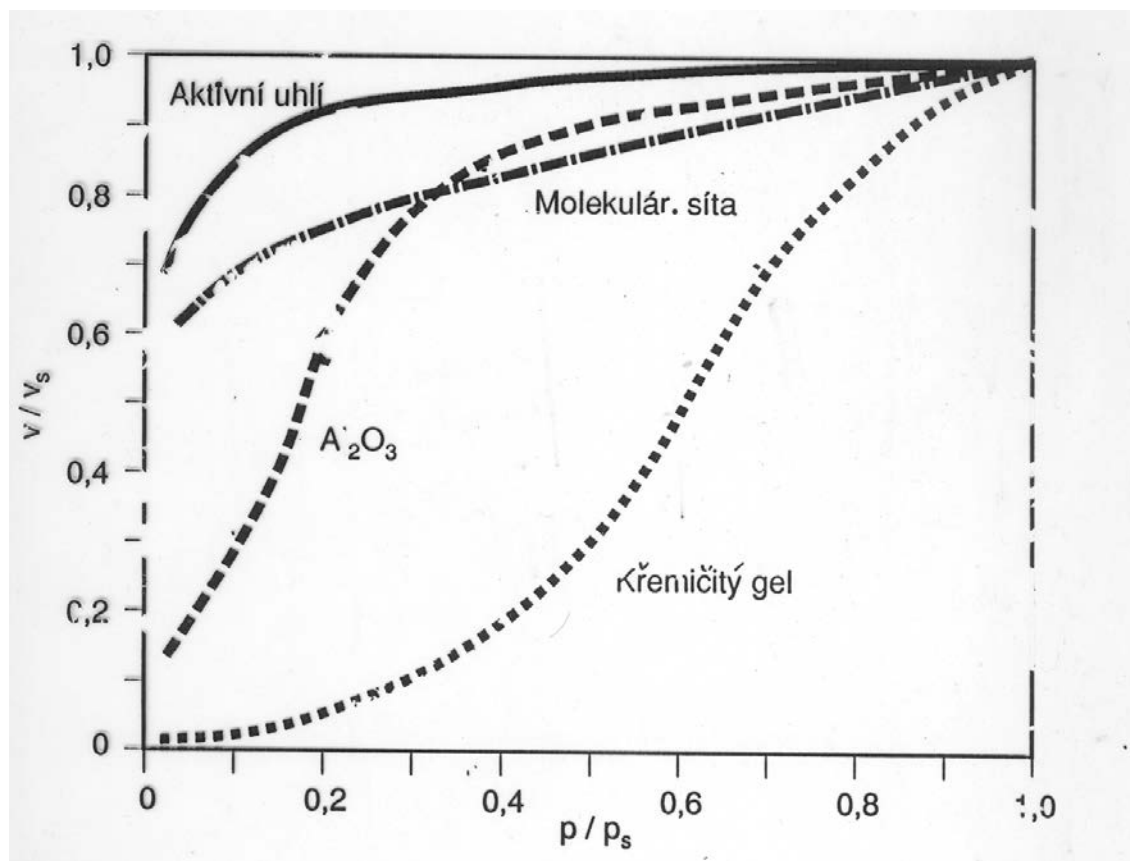


rel. tlak = skutečný tlak/ tlak sytých par

Zdroj: Ciahotný K.: *Vlastnosti, výroba a použití uhlíkatých adsorbentů*; skriptum VŠCHT Praha, 2005

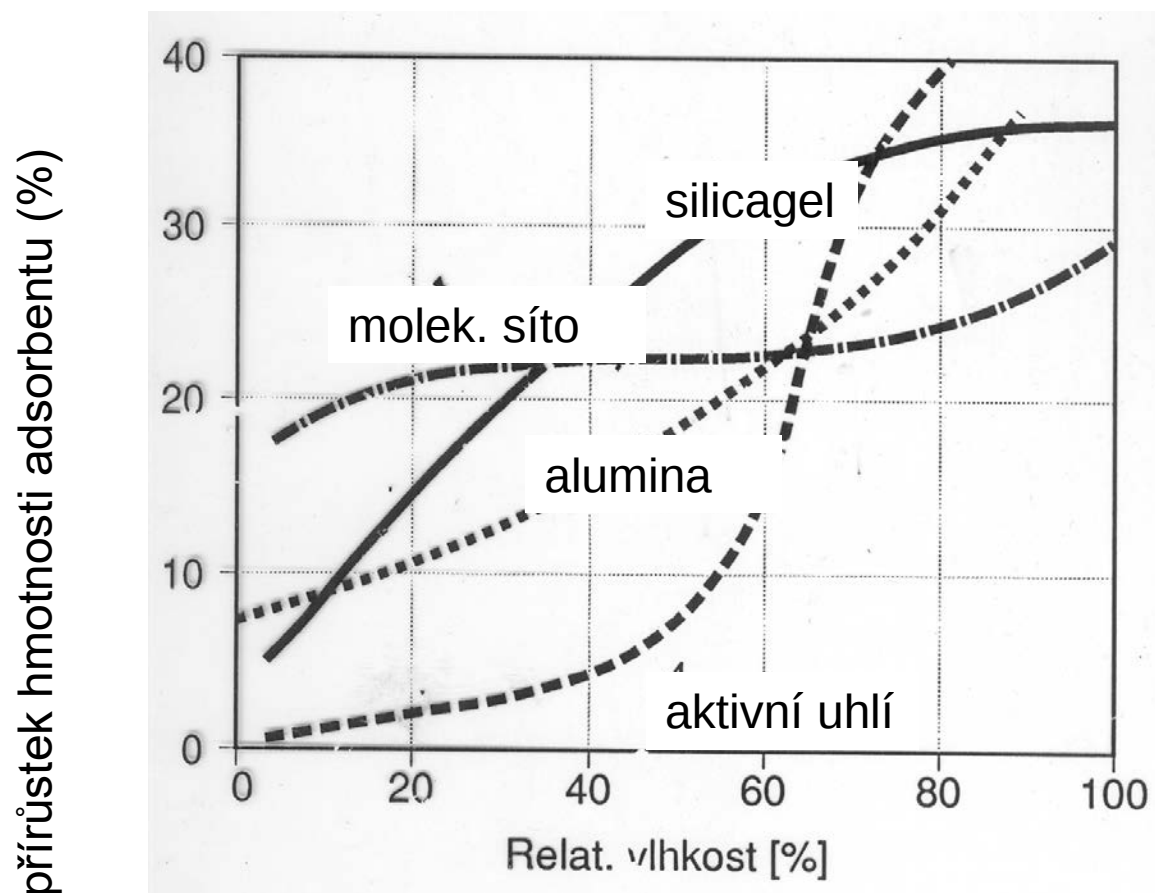


Průběhy adsorpčních isoterem benzenu (nepolární látka) na různých adsorbentech



Zdroj: Ciahotný K.: Vlastnosti, výroba a použití
uhlíkatých adsorbentů; skriptum VŠCHT Praha,
2005

Průběhy adsorpčních isoterem vody (polární látka) na různých adsorbentech



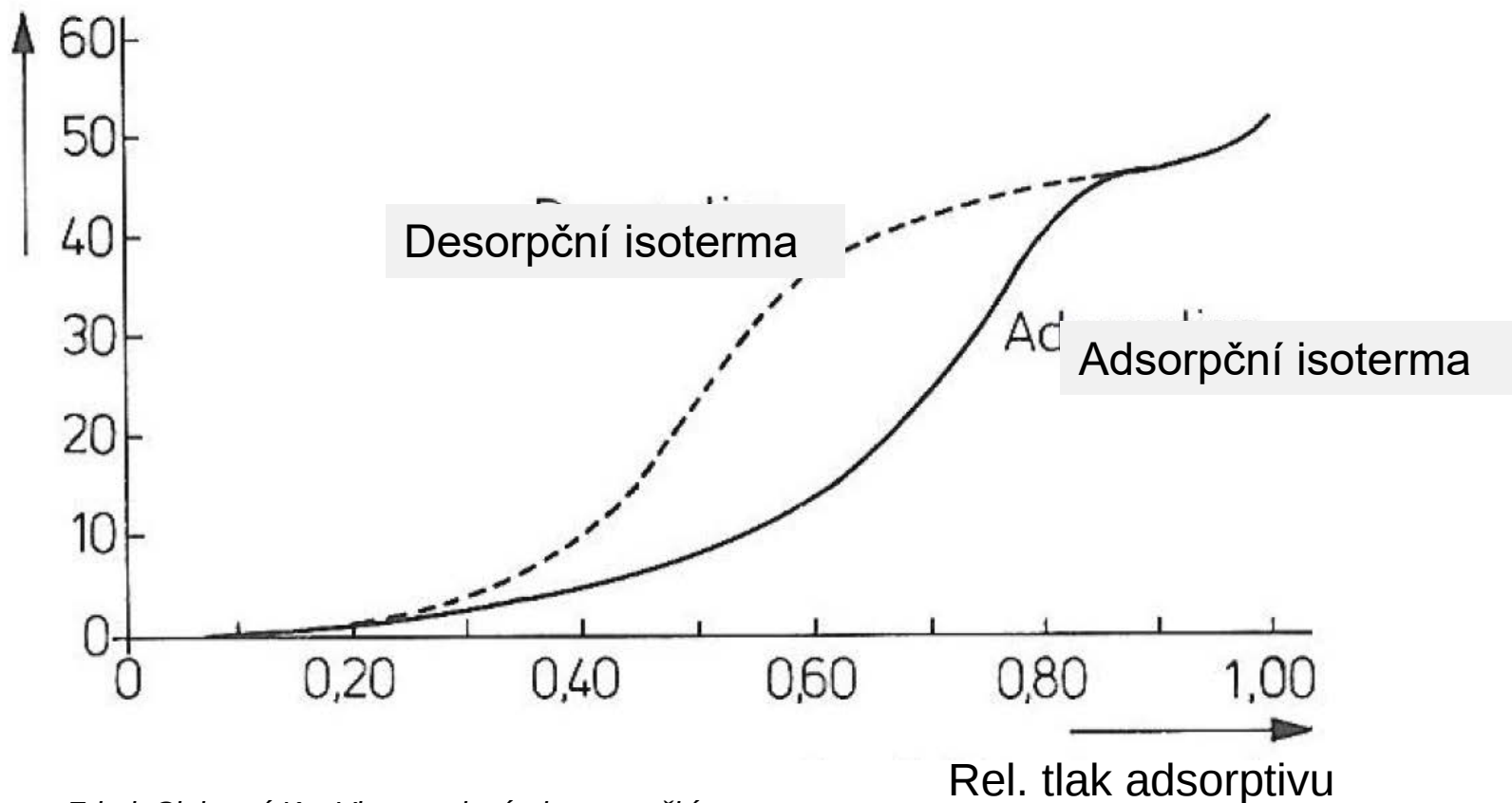
Zdroj: Cíahotný K.: Vlastnosti, výroba a použití
uhlíkatých adsorbentů; skriptum VŠCHT Praha,
2005

Tvary adsorpčních a desorpčních isoterem

- Odlišný průběh ads. a des. Isotermy v určitém rozmezí relativních tlaků adsorptivu se nazývá hystereze.
- Hystereze je způsobena kondenzací adsorptivu v pórech adsorbentu – ads. isotermy plynů nevykazují hysterezi.
- Hystereze se projevuje u lahvičkových typů pórů – póry, které mají na vstupu zúžená hrdla.

Tvary adsorpčních a desorpčních isoterem

Ads. kapacita



Zdroj: Ciahotný K.: Vlastnosti, výroba a použití
uhlíkatých adsorbentů; skriptum VŠCHT Praha,
2005

Kondenzace adsorptivu v pórech adsorbentu

- Je způsobena kapilárním jevem – přitažlivými silami stěn adsorbentu působícími na částice adsorptivu
- Velikost kapiláry, ve které dochází za určitých podmínek ke kondenzaci, je popsána Kelvinovou rovnicí:

$$\ln p_r = 2 * V_M * \delta * \cos \vartheta / (r * RT)$$

Kde: p_r = rel. tlak adsorptivu (pro kondenzaci = 1)

V_M = mol. objem adsorptivu v kap. fázi

δ = povrchové napětí adsorptivu

ϑ = úhel smáčení (který tvoří kapka adsorptivu na povrchu adsorbentu)

r = poloměr kapiláry (příslušných pórů)



Využití kondenzace adsorptivu v pórech adsorbentu

- Daný jev se prakticky využívá při měření distribuce velikostí pórů.
- Při měření desorpční isotermy se postupně snižuje tlak adsorptivu a v každém kroku se zjistí množství desorbovaného plynu (dusíku).
- Pomocí Kelvinovy rovnice se vypočte příslušný střední poloměr pórů a jemu odpovídající objem daných pórů, který odpovídá objemu desorbovaného plynu v kapalném stavu.
- Měření desorpční isotermy se obvykle provádí pro oblast relativních tlaků 0,99 až 0,2, čemuž odpovídá poloměr pórů asi do 2 nm.
- Pro nižší tlaky je potřeba výkonná vývěva pro odsátí adsorbovaného plynu (turbomolekulární pumpa).





EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



2. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

2. přednáška: Základní mechanismy adsorpce

Obsah přednášky:

- **Základní mechanismy adsorpce:**
 - Fyzikální adsorpce.
 - Chemická adsorpce (chemisorpce).
 - Rozlišení fyzikální adsorpce a chemisorpce.
 - Provozní příklady fyzikální adsorpce a chemisorpce.

Základní pojmy adsorpce

- **Fyzikální adsorpce** – na základě Van der Waalsových přitažlivých sil (síly působící mezi nenabitými částicemi).
- V pórech sorbentu dojde k omezení pohybu molekul – uvolní se teplo (adsorpční teplo).
- V mezopórech může dojít ke kapilární kondenzaci, pokud je adsorptiv pod kritickou teplotou.
- Adsorpční teplo se skládá z kondenzační složky (kondenzační teplo) + adsorpční složky (energie z omezení pohybu molekul).
- Adsorpční teplo je cca 1,7 – 2 násobek příslušného kondenzačního tepla a pohybuje se do 40 MJ/kg adsorptu.
- U sorpce plynů (látky nad kritickou teplotou) **nedochází** ke kondenzaci molekul.
- Adsorpční teplo ze sorpce plynů má pouze adsorpční složku.
- Změna podmínek, např. teploty vede ke změně pochodu (desorpce).

Způsoby zjišťování adsorpčního tepla

- **Kalorimetrické měření:** do kalorimetru se naváží určité množství adsorbentu, kalorimetr se evakuuje a po krocích se do něj postupně přidávají známá množství adsorptivu (plyn nebo páry kapaliny). Měří se nárůst teploty vodní náplně kalorimetru. Adsorpční teplo je možné vypočítat po změření vodní hodnoty kalorimetru (spálením kyseliny benzoové).
- **Měření adsorpčních isotherem pro různé teploty:** z průběhů adsorpční isothermy při různých teplotách se zjistí adsorbované množství pro určitý stupeň nasycení adsorbentu, ze kterého se pak pomocí Clausius-Clapeyronovy rovnice vypočte příslušné adsorpční teplo.
- Adsorpční teplo se stupněm saturace sorbentu postupně klesá. Daná závislost má obvykle tvar hyperboly.



Výpočet adsorpčního tepla z adsorpčních isoterem

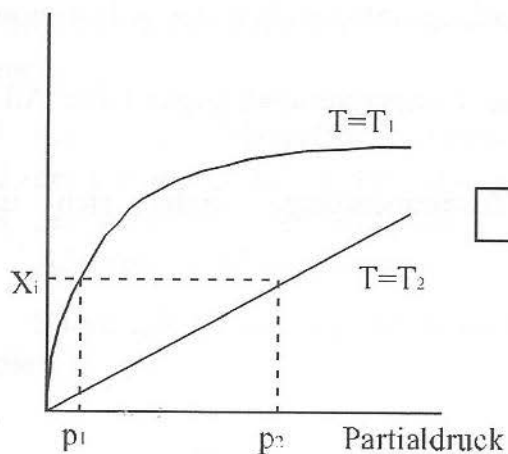
Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\frac{d(\ln p)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta h_{Ads}}{R}$$

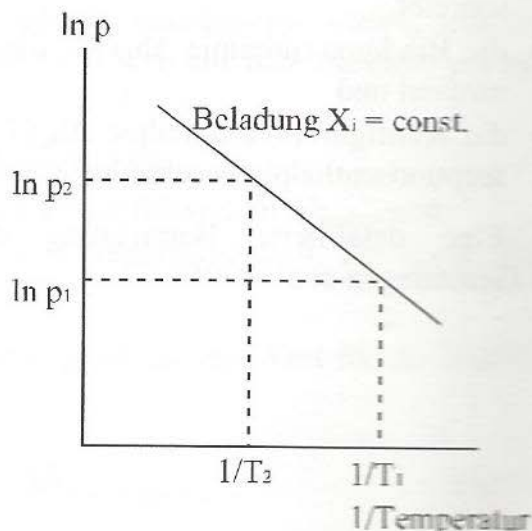
Směrnice adsorpční isostery

Adsorpční isotermy

Beladung



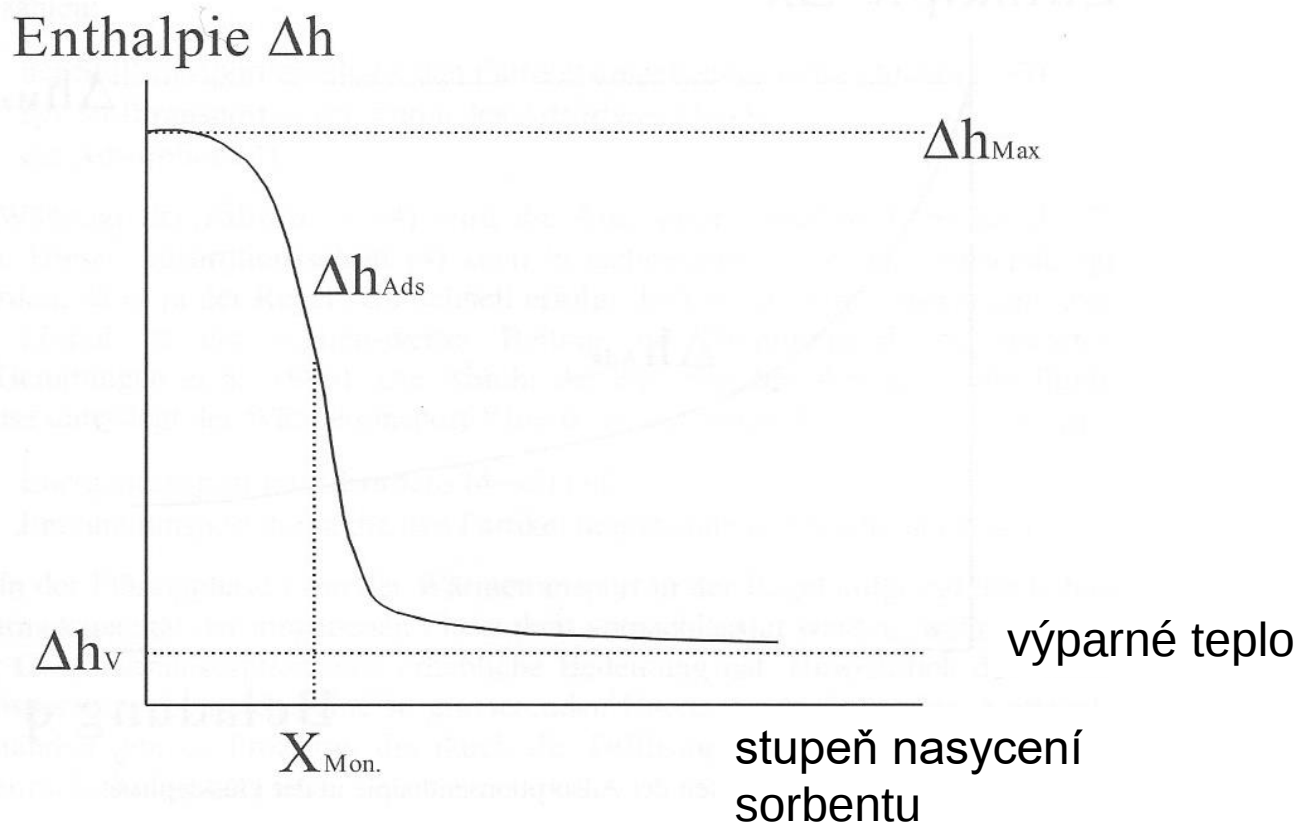
Adsorpční isostera



Zdroj: Bathen D., Breitbach M.: Adsorptionstechnik;
Springer Verlag, 2001

Výpočet adsorpčního tepla z adsorpčních isoterem

Závislost adsorpčního tepla na stupni nasycení sorbentu



Zdroj: Bathen D., Breitbach M.: Adsorptionstechnik;
Springer Verlag, 2001



Základní pojmy adsorpce

- **Chemisorpce** – nastává na základě chemické reakce adsorptivu s adsorbentem nebo impregnantem.
- Adsorpční teplo představuje reakční teplo. Často bývá značně větší, než 40 MJ/kg adsorptu.
- Nemá specifickou závislost na teplotě, je nutné pouze překonat příslušnou aktivační energii.
- Změnou podmínek se nedá obrátit směr probíhajícího pochodu.

Rozlišení fyzikální adsorpce a chemisorpce

- U fyzikální adsorpce s rostoucí teplotou systému klesá sorpční kapacita všech adsorbentů pro různé adsorptivy.
- K ustavení adsorpční rovnováhy při fyzikální adsorpci dojde během několika sekund. Je však potřeba odvést uvolněné adsorpční teplo, které může zahřát adsorbent až o několik desítek °C.
- Adsorbenty saturované cestou fyzikální adsorpce se dají snadno regenerovat – např. zvýšením teploty nebo snížením tlaku.
- U chemisorpce je sorpční kapacita adsorbentu nezávislá na teplotě, pokud je dosaženo příslušné teploty (aktivační energie) pro rozběhnutí dané reakce.
- Teplota v případě chemisorpce ovlivňuje rychlost reakce – při vyšších teplotách probíhají reakce rychleji.
- Adsorbenty saturované chemisorpčně je třeba většinou vyměnit za nové.

Provozní příklady fyzikální adsorpce a chemisorpce

- Řada adsorpčních pochodů probíhá jak pomocí fyzikální adsorpce, tak pomocí chemisorpce (např. zachycování H_2S z plynů na uhlíkatých adsorbentech).
- Převládající mechanismus je ovlivněn konkrétními podmínkami procesu.
- Při nižších teplotách obvykle převládá mechanismus fyzikální adsorpce, za vyšších teplot může převládnout mechanismus chemisorpce (je dosaženo příslušné aktivační energie a potřebné reakční rychlosti, adsorpční kapacita pro fyzikální adsorpci s rostoucí teplotou klesá).
- Chemisorpce se používá tam, kde fyzikální adsorpce vykazuje nízké sorpční kapacity.



Provozní příklady fyzikální adsorpce a chemisorpce

Příklady fyzikální adsorpce z provozní praxe:

- adsorpce par organických látek na aktivním uhlí
- adsorpce vodní páry na silikagelu nebo molekulovém síť
- adsorpce nečistot z pitných vod na aktivním uhlí
- adsorpce PCDD a PSDF ze spalin na aktivním koksu

Provozní příklady fyzikální adsorpce a chemisorpce

Příklady chemisorpce z provozní praxe:

- adsorpce H_2S z plynů na impregnovaném aktivním uhlí (vzniká elementární síra, sulfidy nebo jiné produkty podle druhu impregnace)
- adsorpce SO_2 ze spalin na aktivním koksu (vzniká H_2SO_4)
- adsorpce Hg ze spalin na sorbentech impregnovaných sírou (vzniká HgS)

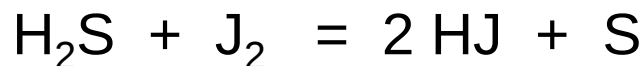
Příklady impregnovaných adsorbentů

Aktivní uhlí:

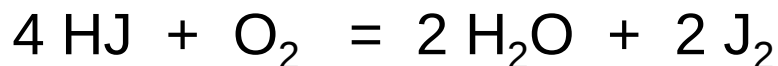
impregnant	oblast použití	reakční produkt
jód	odstranění H_2S z plynů	sulfidy, elementární síra
K_2CO_3	odstranění H_2S z plynů odstranění kyselých plynů	K_2SO_4 , KCl , KNO_3
H_3PO_4	odstranění amoniaku a org. amínů	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
močovina	odstranění formaldehydu z plynů	močovino-formaldehydová pryskyřice
elementární síra	odstranění rtuti z plynů a ze spalin	HgS
KMnO_4	odstranění zápachu ze vzduchu	CO_2 , H_2O

Příklady chemických reakcí probíhajících na na impregnovaných adsorbentech

Odstraňování H_2S z plynů na aktivním uhlí impregnovaném jódem:



Regenerace impregnantu (je-li v plynu přítomen kyslík):

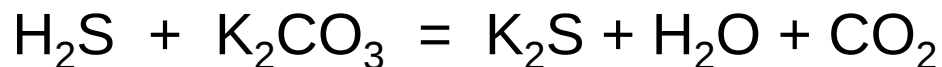


Je-li v plynu přítomen kyslík, je ads. kapacita adsorbentu impregnovaného jódem pro H_2S vyšší, než v případě bez kyslíku.

Nevýhodou použití jódu jako impregrantu je jeho těkavost (sublimace). Po určité době vytěká jód z adsorbentu do plynu.

Příklady chemických reakcí probíhajících na na impregnovaných adsorbentech

Odstraňování H_2S z plynů na aktivním uhlí impregnovaném K_2CO_3 :



Regenerace impregnantu není v daném případě možná.

Adsorpční kapacita sorbentu pro H_2S je dána množstvím impregnantu přítomného v pórech adsorbentu. Obvykle je při úplné saturaci sorbentu využito 80 – 90 % z celkového množství impregnantu.

Důvodem je deaktivace zbylého impregnantu vzniklými reakčními produkty.

Výhody impregnantu K_2CO_3 : současné odstranění dalších kyselých plynů (SO_3 , H_2SO_4 , HCl a další kyselé plyny).



Příklady chemických reakcí probíhajících na na impregnovaných adsorbentech

Odstraňování amoniaku a org. amínů z plynů na aktivním uhlí impregnovaném H_3PO_4 :

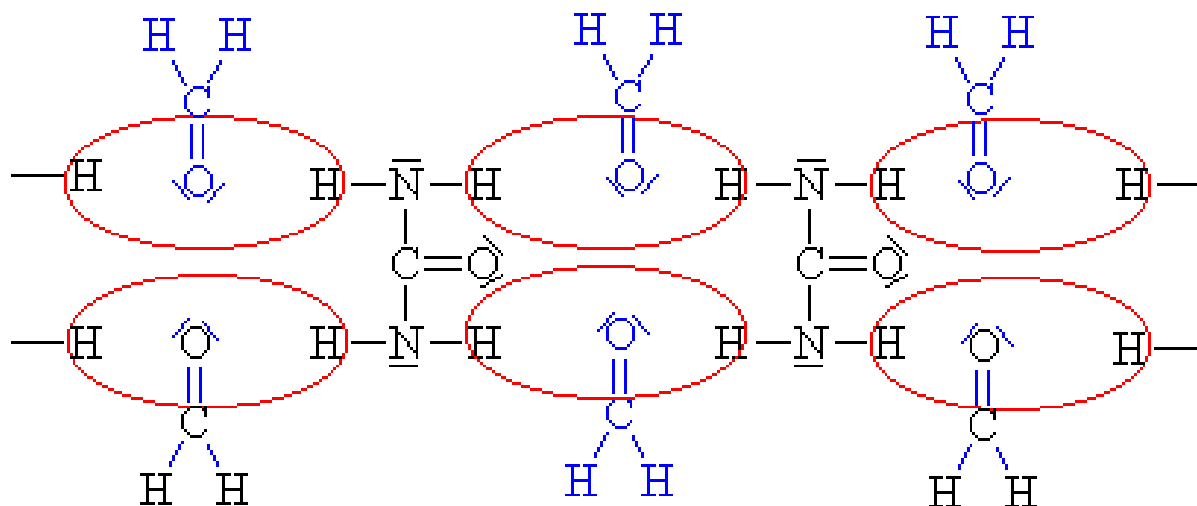
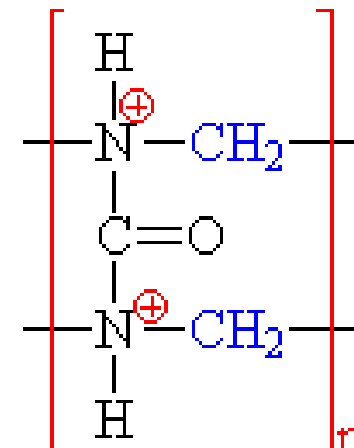


Obdobným způsobem probíhá odstraňování org. amínů:



Příklady chemických reakcí probíhajících na na impregnovaných adsorbentech

Odstraňování formaldehydu z plynů:



vznikající polymer (termoset) má stejnou strukturu, jako pryskyřice používané k výrobě dřevotřískových desek.

Příklady chemických reakcí probíhajících na na impregnovaných adsorbentech

Odstraňování par rtuti ze spalin na aktivním uhlí impregnovaném sírou:



Sulfid rtuťnatý je tepelně stabilní, rozkládá se při teplotách nad 580 °C.

Proto je možné daný způsob odstraňování rtuti ze spalin použít i za vyšších teplot (do 200 °C).

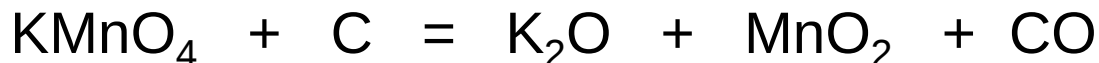
Fyzikální adsorpcí není možné Hg za těchto podmínek zachytit.

Způsob se využívá při čištění spalin z elektráren spalujících uhlí.

Příklady chemických reakcí probíhajících na na impregnovaných adsorbentech

Odstraňování zápachu ze vzduchu na sorbentech impregnovaných manganistanem draselným:

Při impregnaci aktivního uhlí pomocí KMnO_4 dochází k jeho redukci uhlíkem na MnO_2 , což snižuje výslednou oxidační kapacitu impregnovaného sorbentu.



Proto se často impregnují manganistanem draselným také široce porézní silikagely, kde k redukci KMnO_4 nedochází.



Provozní příklady fyzikální adsorpce a chemisorpce

Způsoby výroby impregnovaných adsorbentů:

- Nástřikem roztoku adsorpční chemikálie na povrch sorbentu a jeho následným vysušením (nejjednodušší, avšak nejméně efektivní způsob, protože impregnant se nedostane rovnoměrně do všech pórů).
- Ponořením adsorbentu do impregnačního roztoku (je nutná následná evakuace nádoby, protože adsorbenty mají v pórech velké množství sorbovaných plynů a obvykle plavou na hladině impregnačního roztoku). Následně je nutné adsorbent opět vysušit.
- Přimícháním impregnantu k surovině v procesu výroby adsorbentu.

Provozní příklady fyzikální adsorpce a chemisorpce

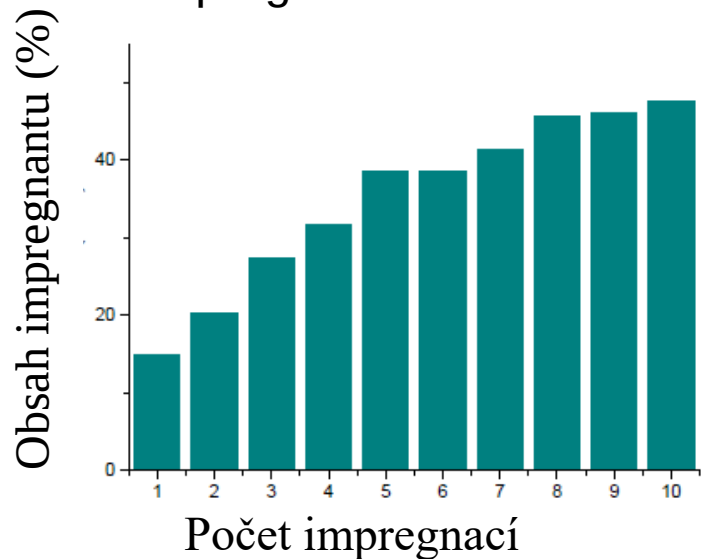
Kvalita impregnovaných adsorbentů:

- Závisí na rovnoměrnosti nanesení impregnantu na vnitřní plochu pórů adsorbentu.
- Nejlepší impregnované sorbenty mají vnitřní plochu pórů pokrytou tenkou vrstvou impregnantu.
- S rostoucím množstvím impregnantu v pórech klesá vnitřní povrch pórů adsorbentu i jeho objem adsorpčních pórů.

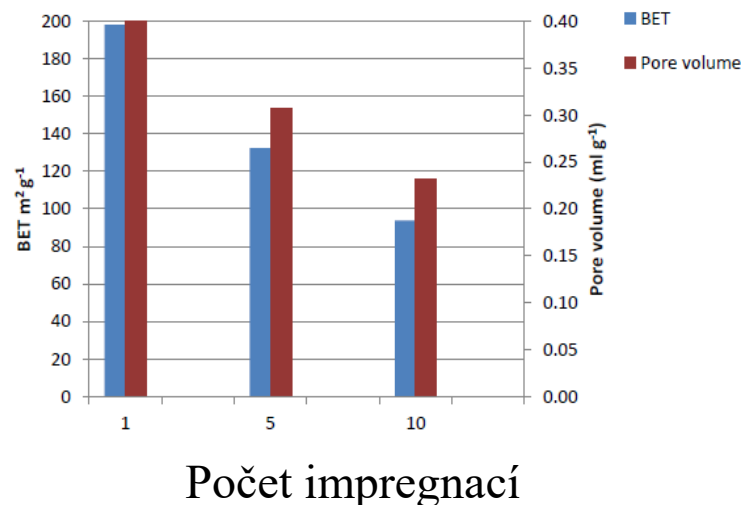
Provozní příklady fyzikální adsorpce a chemisorpce

Vliv počtu impregnací na velikost vnitřního povrchu sorbentu a objem adsorpčních pórů:

Vliv počtu impregnací na obsah impregnanu v adsorbentu



Vliv počtu impregnací na BET-povrch a objem adsorpčních pórů



Zdroj: Baraj E.:., Hydrogen production from syngas using catalysts; dizertační práce, VŠCHT Praha, 1918





EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



3. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

3. přednáška: Teorie adsorpce – základní adsorpční rovnice a jejich používání v praxi

Obsah přednášky:

- **Základní teorie adsorpce:**
 - Langmuirova.
 - Freundlichova.
 - BET.
 - Dubininova.

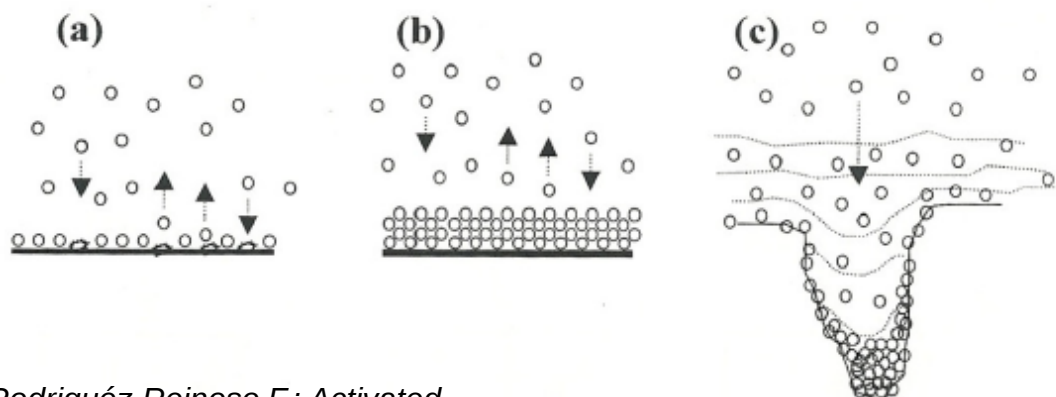
Teorie adsorpce – základní adsorpční rovnice a jejich používání v praxi

- Teorie adsorpce popisují mechanismus vazby molekul adsorptu v pórech adsorbentu.
- Pro zjednodušení popisu vycházejí z určitých předpokladů, které nejsou v praxi většinou úplně splněny.
- Základem každé teorie adsorpce je příslušná adsorpční rovnice, která vyjadřuje matematický popis adsorbovaného množství určitého adsorptu na určitém adsorbentu v závislosti na koncentraci (tlaku) adsorptu v okolí adsorbentu.
- Některé adsorpční rovnice obsahují teplotu jako proměnný parametr adsorpce a umožňují tak výpočty průběhu ads. Isoterem dané látky za různých teplot.

Teorie adsorpce – základní adsorpční rovnice a jejich používání v praxi

Jednotlivé teorie adsorpce vycházejí z různých předpokladů uspořádání molekul adsorptu v pórech adsorbentu:

- a) adsorpce v monovrstvě (Langmuirova teorie)
- b) adsorpce ve více vrstvách (Teorie BET)
- c) objemové zaplňování pórů (Dubininova teorie)



Zdroj: Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.: *Activated Carbon*, Elsevier, 2006

Henryho rovnice a její použití v oblasti adsorpce

Henryho rovnice představuje nejjednodušší možnost vyhodnocení naměřených adsorpčních dat. Ve stejné formě se používá také v oblasti absorpce a extrakce.

Je založena na následujících předpokladech:

- všechna adsorpční místa jsou si energeticky rovna
- každé adsorpční místo může být obsazeno pouze jednou molekulou adsorptu
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují

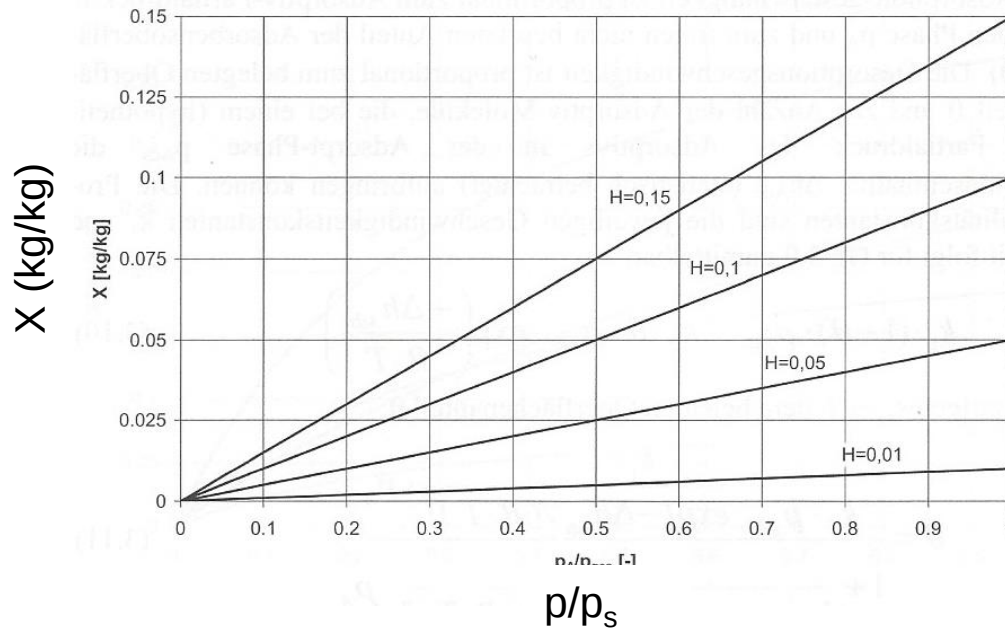
$$X_m = k_H \cdot p$$

X_m je aktuální nasycení adsorbentu při tlaku adsorptivu p za teploty T

k_H je Henryho konstanta (pro teplotu T)

P tlak adsorptivu v okolí adsorbentu

Henryho isotermy pro typické koeficienty H



Zdroj: Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.: *Activated Carbon*, Elsevier, 2006

Henryho rovnice nevychází z žádných termodynamických předpokladů adsorpce, proto je nutné používat ji pouze jako zjednodušenou možnost řešení.

Jednotlivé adsorpční isotermy představují přímkové závislosti, což v praxi většinou není splněno. Použití této rovnice je možné pouze v omezeném rozsahu parciálních tlaků, a to ještě s malou přesností.

Langmuirova teorie adsorpce

Langmuirova rovnice:

- předpokládá monomolekulární pokrytí vnitřního povrchu adsorbentu molekulami adsorptu
- všechna adsorpční místa jsou si energeticky rovna a každé může být obsazeno pouze jednou molekulou adsorptu
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují

$$X_m = X_{m,mono} \cdot \frac{K_L \cdot p / p_s}{1 + K_L \cdot p / p_s}$$

X_m je aktuální nasycení adsorbentu při tlaku p

K_L je Langmuirova konstanta

$X_{m,mono}$ je nasycení adsorbentu odpovídající úplnému pokrytí vnitřního povrchu monovrstvou adsorptu

Langmuirova teorie adsorpce

- Langmuirova rovnice se často používá pro popis adsorpce plynů při nadkritické teplotě, protože plyny nemohou kondenzovat v pórech adsorbentu a vytvářejí tak obvykle pouze monomolekulární vrstvu na vnitřním povrchu adsorbentu.
- Tím je splněn základní předpoklad Langmuirovy teorie adsorpce.
- V případě adsorpce plynů obvykle hodnoty adsorpční isotermy vypočtené z Langmuirovy rovnice dobře korespondují s naměřenými hodnotami v celém rozsahu tlaků adsorptivu.

Freundlichova teorie adsorpce

Freundlichova rovnice:

- předpokládá adsorpci ve více vrstvách
- jedná se o empirický vztah, který v logaritmickém tvaru představuje přímkovou závislost

$$X_m = K_F \cdot (p/p_s)^m$$

K_F je Freundlichova konstanta

m je Freundlichův exponent

BET rovnice:

- předpokládá adsorpci ve více vrstvách
- pro adsorpci v první vrstvě platí stejné podmínky, jako u Langmuirovy rovnice
- molekuly adsorbované v dalších vrstvách mají vlastnosti kapaliny

$$\frac{X_m}{X_{m,mono}} = \frac{p / p_s}{(1 - p / p_s)} \cdot \frac{b}{1 + (b - 1) \cdot p / p_s}$$

X_m je aktuální nasycení adsorbentu při tlaku p

$X_{m,mono}$ je nasycení adsorbentu odpovídající úplnému pokrytí vnitřního povrchu monovrstvou adsorptu

b je konstanta (měřítko vazebné energie)

Metoda t-plot:

- je používána pro určení objemu mikropórů a povrchu mezopórů
- adsorbovaný objem plynu se vynese proti tloušťce filmu vytvořeného adsorbovanými molekulami
- tloušťka filmu se vypočte podle rovnice Harkinse a Jura

$$t = 3,54 * \left[\frac{5}{2,303 * \log \frac{p_0}{p_s}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

- objem mikropórů = 0,001574 * výseč na ose „y“
- povrch mezopórů = 1547 * směrnice t-plotu
- povrch mikropórů = BET-povrch – povrch mezopórů

Dubininova teorie adsorpce

Dubininova rovnice:

- Vystihuje teplotní závislost adsorpce.
- Umožňuje odhad průběhu ads. isoterem libovolných látek ze znalosti průběhu ads. isotermy jedné látky.

$$X_m = \frac{w_0}{v} \cdot \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \cdot \log \frac{p_s}{p} \right)^n \right]$$

w_0 je objem adsorpčních pórů

v je molární objem adsorptu za teploty adsorpce

B je adsorbent-specifická konstanta

β je afinitní koeficient

Afinitní koeficienty

Vyjadřují, zda se daný adsorptiv bude sorbovat více, nebo méně, než standardní adsorptiv.

Afinitní koeficienty pro některé adsorptivy a benzen jako standard.

adsorptiv	afinitní koef.	adsorptiv	afinitní koef.	adsorptiv	afinitní koef.
benzen	1	propan	0,78	n-pentan	1,12
methanol	0,40	chloroform	0,86	toluen	1,25
ethanol	0,61	aceton	0,88	chlorpikrin	1,28
dichlormethan	0,66	n-butan	0,90	n-hexan	1,35
chlorethan	0,76	cyklohexan	1,04	n-heptan	1,59

Způsob použití adsorpčních rovnic

Naměřené údaje pro adsorpční isotermy se zpracovávají pomocí linearizovaných tvarů jednotlivých rovnic odpovídajících tvaru rovnice přímky:

$$y = m \cdot x + b$$

Linearizované tvary jednotlivých rovnic

	Langmuir	Freundlich	BET	Dubinin
y	$p/X_m \cdot p_s$	$\log X_m$	$(p/p_s)/(X_m \cdot (1 - p/p_s))$	$\log X_m$
x	p/p_s	$\log p/p_s$	p/p_s	$(\log p_s/p)^n$
m	$1/X_{m,mono}$	m	$(b - 1)/(b \cdot X_{m,mono})$	$-0,434 \cdot B \cdot (T/\beta)^n$
b	$1/X_{m,mono} \cdot K_L$	$\log K_F$		$\log w_0/v$

- jednotlivé body vynesené dle linearizované formy příslušné adsorpční rovnice by měly poskytnout přímku; pokud tomu tak není, nedá se příslušná rovnice pro vyhodnocení dané ads. isotermy použít
- z průběhu získané přímky se zjistí její parametry (směrnice, úsek na ose „y“ (tedy hodnoty „m“ a „b“))
- z těchto zjištěných údajů se vypočtou konstanty příslušné rovnice
- přesnost popisu naměřených hodnot pomocí příslušné adsorpční rovnice se dá zkontrolovat tak, že se naměřené body ads. isotermy porovnají s průběhem ads. isotermy vypočteným pomocí této rovnice za použití zjištěných konstant
- průběhy ads. isoterem různých látek na různých adsorbentech slouží k výběr optimálního adsorbentu pro každý konkrétní případ použití v technické praxi

Využití výsledků adsorpčních rovnic

- všechny rovnice – popis průběhu adsorpčních isoterem při dané teplotě
- Langmuirova rovnice, rovnice BET – výpočet vnitřního povrchu adsorbentu z hodnot konstant $X_{m,mono}$ a velikosti plochy, kterou zaujímá na vnitřním povrchu adsorbentu jedna molekula adsorptu (např. u CO_2 při 20 °C zaujímá jedna jeho molekula plochu $19,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, v případě dusíku při 77 K pak jedna molekula zaujímá plochu $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$)
- při výpočtech vnitřního povrchu adsorbentů je nutné pracovat s hodnotami ads. isotermy v rozmezí rel. tlaků 0 – 0,25; při vyšších tlacích hrozí nebezpečí kapilární kondenzace, která zkresluje výsledky

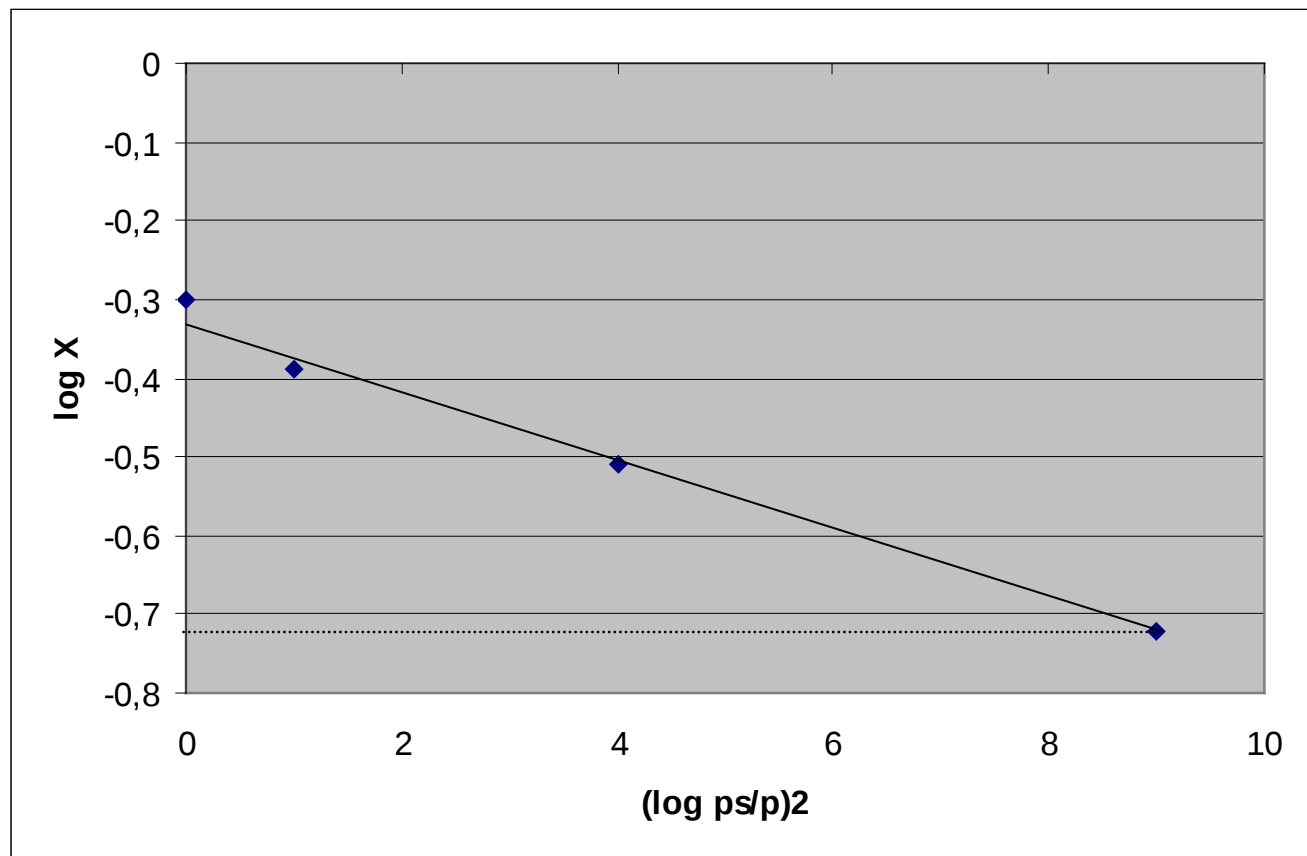
Příklad použití Dubininovy rovnice k výpočtu ads. isoterem

- je nutné mít k dispozici průběh nějaké ads. isothermy (výrobci akt. uhlí obvykle poskytují údaje o adsorpci benzenu při rel. tlacích 0,001; 0,01; 0,1 a 0,9 při 20 °C)
- příklad údajů o adsorpci benzenu při 20 °C

rel. tlak par benzenu	ads. množství (g benz./g akt. uhlí)
0,001	0,19
0,01	0,31
0,1	0,41
0,9	0,50

- tyto údaje se vynesou do linearizované formy rovnice (vytvoří se graf. závislost $\log X$ na $(\log p_s/p)^2$)
- $\log X_m = -0,434 \cdot B \cdot (T/\beta)^n \cdot (\log p_s/p)^n + \log w_0/v$

$\log X \quad (y)$	$(\log p_s/p)^2 \quad (x)$
-0,721	9
-0,509	4
-0,387	1
-0,301	0,002



- z grafu se následně určí hodnoty „m“ (směrnice přímky)

$$m = (-0,33 - 0,72)/9 = -0,04333$$
- z hodnoty „m“ se následně vypočte adsorbent specifická konstanta „B“. Jako β se dosadí jednička (benzen), jako „T“ teplota 293 K (20 °C).

$$B = m / -0,434 / (T/\beta)^2$$

$$= -0,04333 / -0,434 / (293/1)^2 = \underline{1,163 \cdot 10^{-6}}$$
- z úseku (b), který vytíná přímka na ose Y, se zjistí objem ads. pórů w_0 : $b = \log(w_0/v)$; v = měrný objem benzenu při 20 °C (převrácená hodnota hustoty) = 1,138
- $b = -0,33$; $w_0 = 0,532 \text{ cm}^3/\text{g}$
- nyní je možné rovnici použít pro výpočet průběhu jiných ads. isoterem; např. pro isotermu toluenu při 30 °C; k tomu je potřeba zjistit pro toluen měrný objem (1,153) a afinitní koeficient β (1,25), teplota = 303 K

- průběh ads. isotermy toluenu se pak vypočte z rovnice: $X = \frac{w_0}{V} \cdot \exp(-B \cdot \frac{T^2}{B^2} \cdot (\log p_s/p)^2)$
 $X = 0,532 / 1,163 \cdot \exp(-1,163 \cdot 10^{-6} \cdot 303^2 / 1,25^2) \cdot (\log p_s/p)^2$

Vypočtené hodnoty

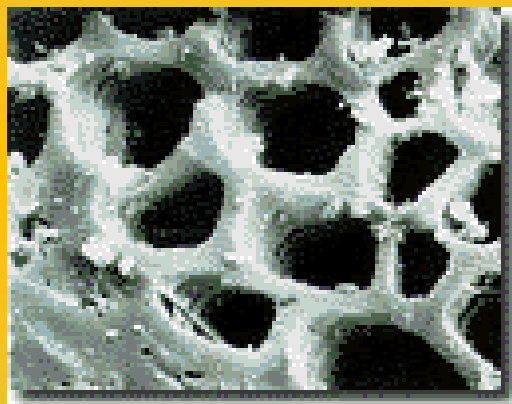
	ads. množství v g/g	
rel. tlak	benzen při 20 °C	toluen při 30 °C
0,001	0,19	0,25
0,01	0,32	0,35
0,1	0,43	0,43
0,9	0,47	0,46



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



4. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

4. přednáška: Metody testování adsorbentů

Obsah přednášky:

- **Metody testování adsorbentů:**
 - Měření základních vlastností adsorbentů.
 - Měření adsorpčních isotherem.
 - Speciální metody testování adsorbentů.

Metody měření vnitřního povrchu adsorbentů

- **adsorpce dusíku při 77 K:** proměří se adsorpční isoterma dusíku při dané teplotě v rozmezí rel. tlaků 0 – 0,3; provede se linearizace naměřených dat pomocí BET rovnice a na základě získaných údajů o maximálním monomolekulárním pokrytí sorbentu se následně vypočte vnitřní povrch sorbentu
- **adsorpce CO₂ při 0 °C:** podobný postup využívající jiných podmínek měření; způsob vyhodnocení naměřených dat je stejný

Měření vnitřního povrchu a distribuce velikostí pórů metodou rtuťové porozimetrie

- do porézního systému adsorbentu se vtlačí pod vysokým tlakem rtuť
- měří se objem vtlačené rtuti v závislosti na tlaku
- distribuce velikostí pórů se vypočte z rovnice:

$$p = 2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta / r$$

kde: γ je povrchové napětí rtuti
 θ je úhel smáčení povrchu
 r je efektivní poloměr pórů

z objemu vtlačené rtuti pro každý tlak se pak vypočte příslušná plocha pórů daného průměru – součtem je možné zjistit celkovou plochu pórů

- dá se zjistit distribuce velikostí pórů s průměrem nad 3 nm

Orientační měření vnitřního povrchu pomocí adsorpce jódu

- měří se adsorbované množství jódu z vodného roztoku
- při měření se využívá skutečnosti, že při zbytkové koncentraci jódu v roztoku $0,05 \text{ mol/dm}^3$ se vytvoří úplná monovrstva jódu na povrchu adsorbentu
- nejjednodušší je použít pro stanovení zbytkové koncentrace jódu v roztoku metodu měření potenciálu na Pt elektrodě (kalomelová elektroda jako vztažná)
- do kádinky s odváženým vzorkem adsorbentu se z byrety postupně za stálého míchání připouští roztok jódu o známé koncentraci tak dlouho, dokud po ustálení potenciálu není dosaženo hodnoty odpovídající koncentraci $0,05 \text{ mol/dm}^3$
- adsorbované množství jódu v mg/g adsorbentu udává přibližnou velikost vnitřního povrchu

Stanovení skutečné hustoty adsorbentů

- provádí se pyknometricky pomocí helia, které proniká i do pórů nejmenší velikosti
- k měření se používají přístroje pracující na volumetrickém principu
- součástí přístroje je měrná a referenční nádoba, které jsou temperovány na nastavenou teplotu
- systém je vybaven velice přesným měřením tlaku
- odvážený vzorek se umístí do měrné nádoby a celý systém se propláchne heliem
- poté se referenční nádoba natlakuje na vyšší tlak a po ustálení teploty se obě nádoby propojí – z výsledného tlaku se zjistí objem materiálu a z něj pak jeho skutečná hustota (heliová hustota)

Pyknometr pro stanovení skutečné hustoty adsorbentů



Zdroj: Prospekt firmy Thermo Scientific Instruments, 2006

Schéma pyknometru pro stanovení skutečné hustoty adsorbentů

*Zdroj: Prospekt firmy Thermo Scientific
Instruments, 2006*



Metody měření adsorpčních isoterem

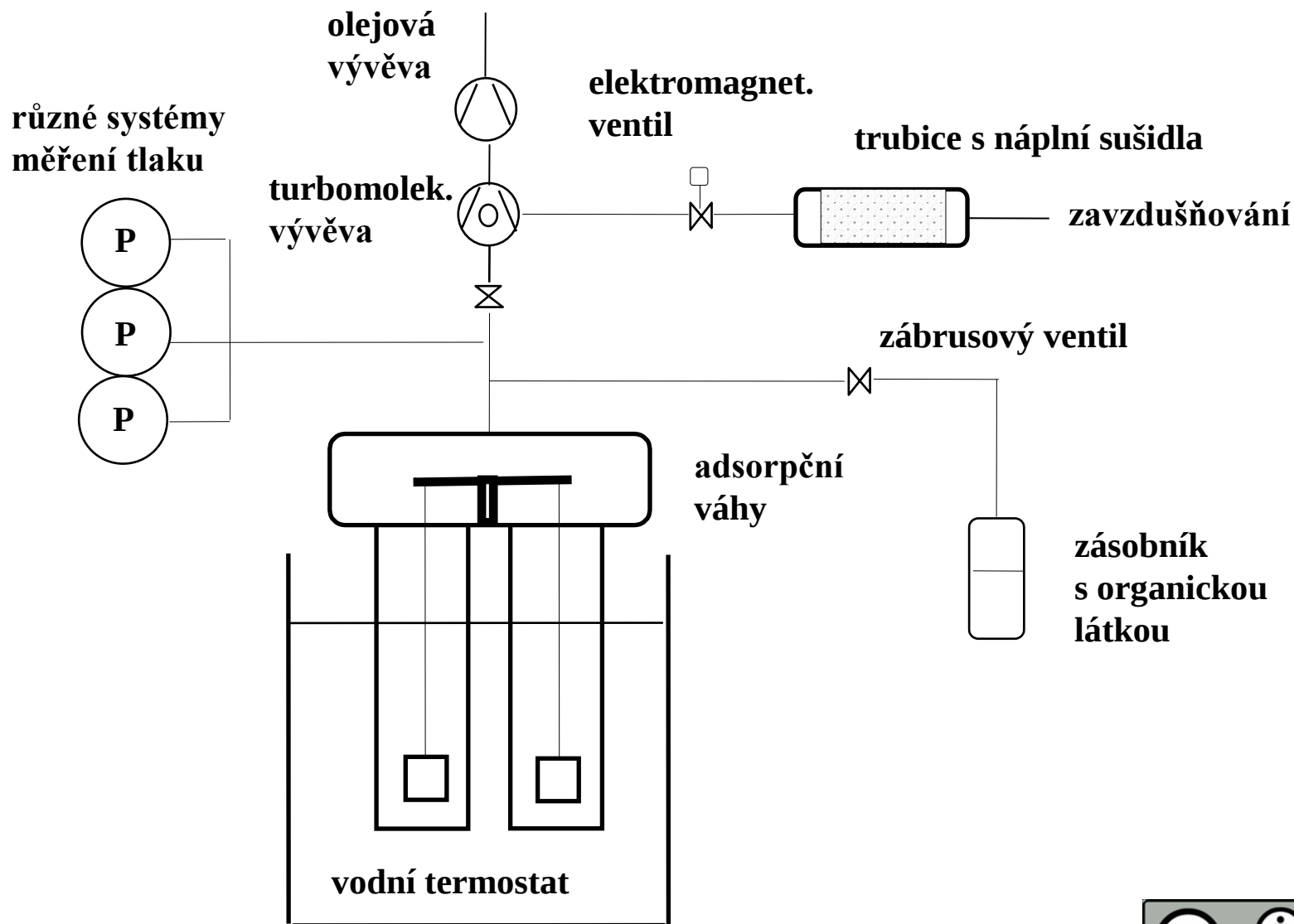
- **statické metody:** adsorbent se nachází v prostředí čistého adsorptivu, mění se tlak adsorptivu a pro každý tlak se zjistí přírůstek hmotnosti adsorbentu (množství adsorptu)
- **průtočné metody:** kolem adsorbentu proudí směs adsorptivu a inertu (nesorbuje se) o konstantní koncentraci a pro každou koncentraci se zjistí přírůstek hmotnosti adsorbentu (množství adsorptu)

Metody měření adsorpčních isoterem

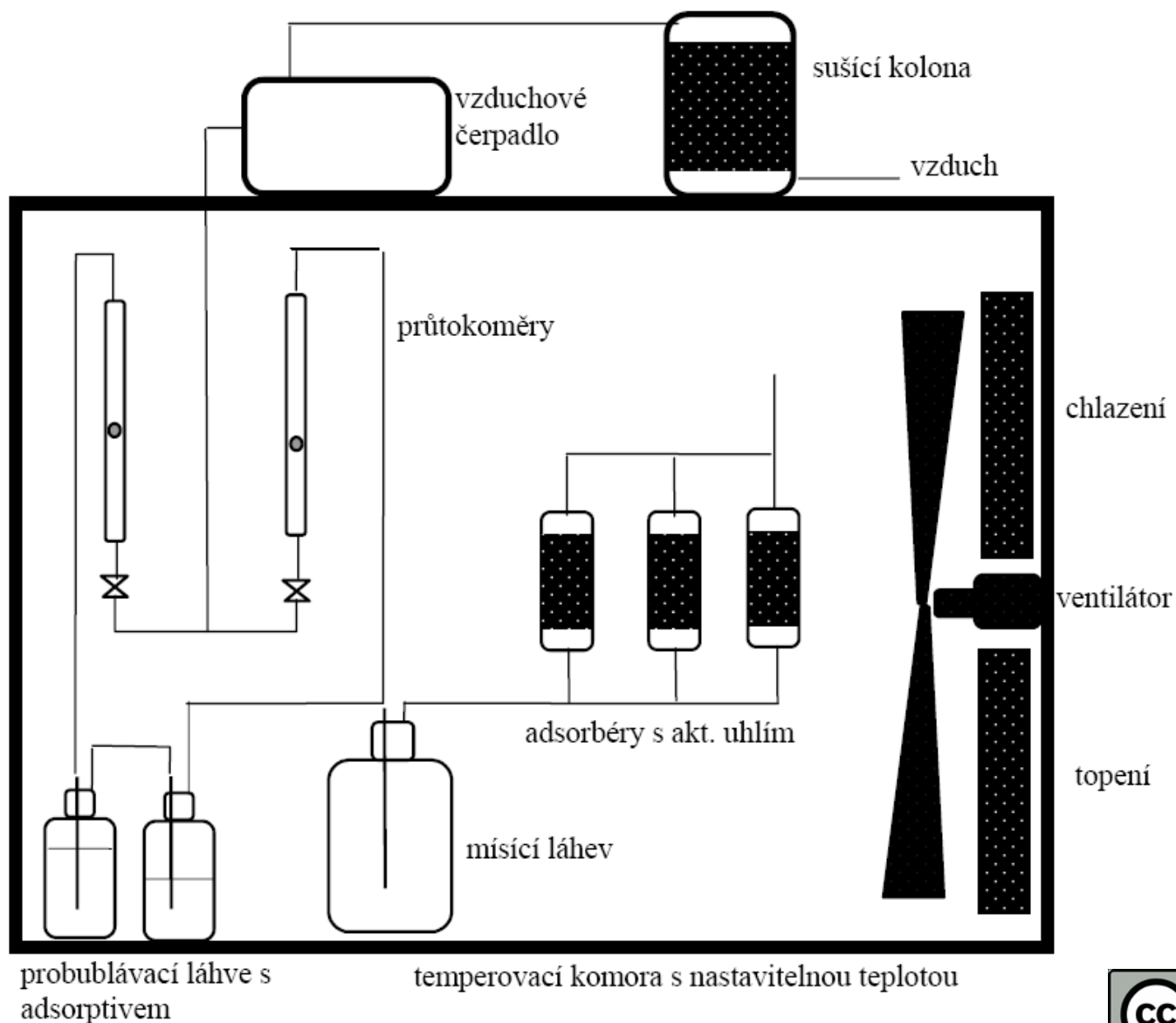
Zjišťování adsorpčních schopností adsorbentu:

- **gravimetricky** – adsorbent se v průběhu měření váží (nejčastější případ)
- **volumetricky** – měří se změna objemu plynu způsobená jeho adsorpcí (používá se většinou pouze pro měření rychlosti adsorpce)
- **měřením změny tlaku** v systému s konstantním známým objemem a následným výpočtem (Coulter)
- **měření změny koncentrace** adsorptivu v plynné směsi a následným bilančním výpočtem

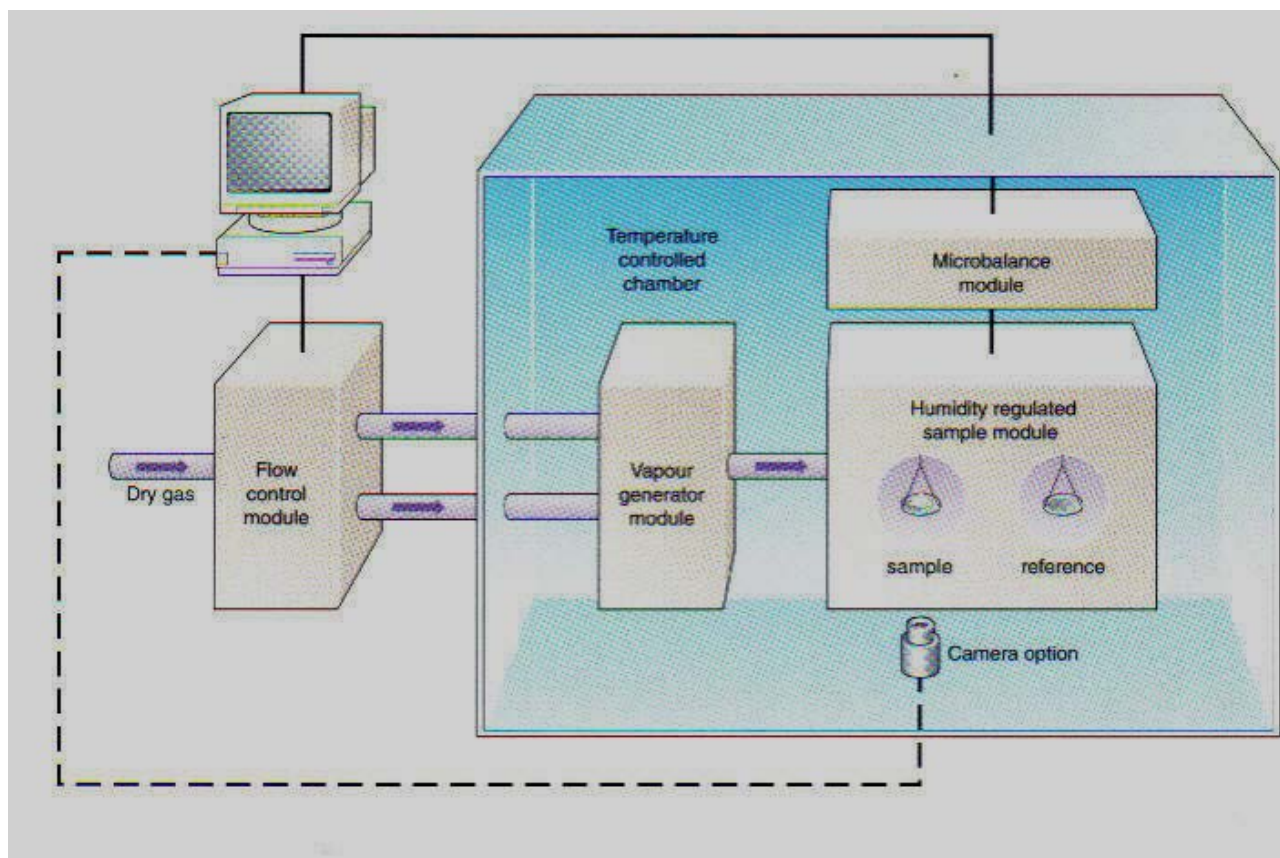
Měření adsorpčních isoterem statickou metodou



Měření adsorpčních isoterem průtočnou metodou

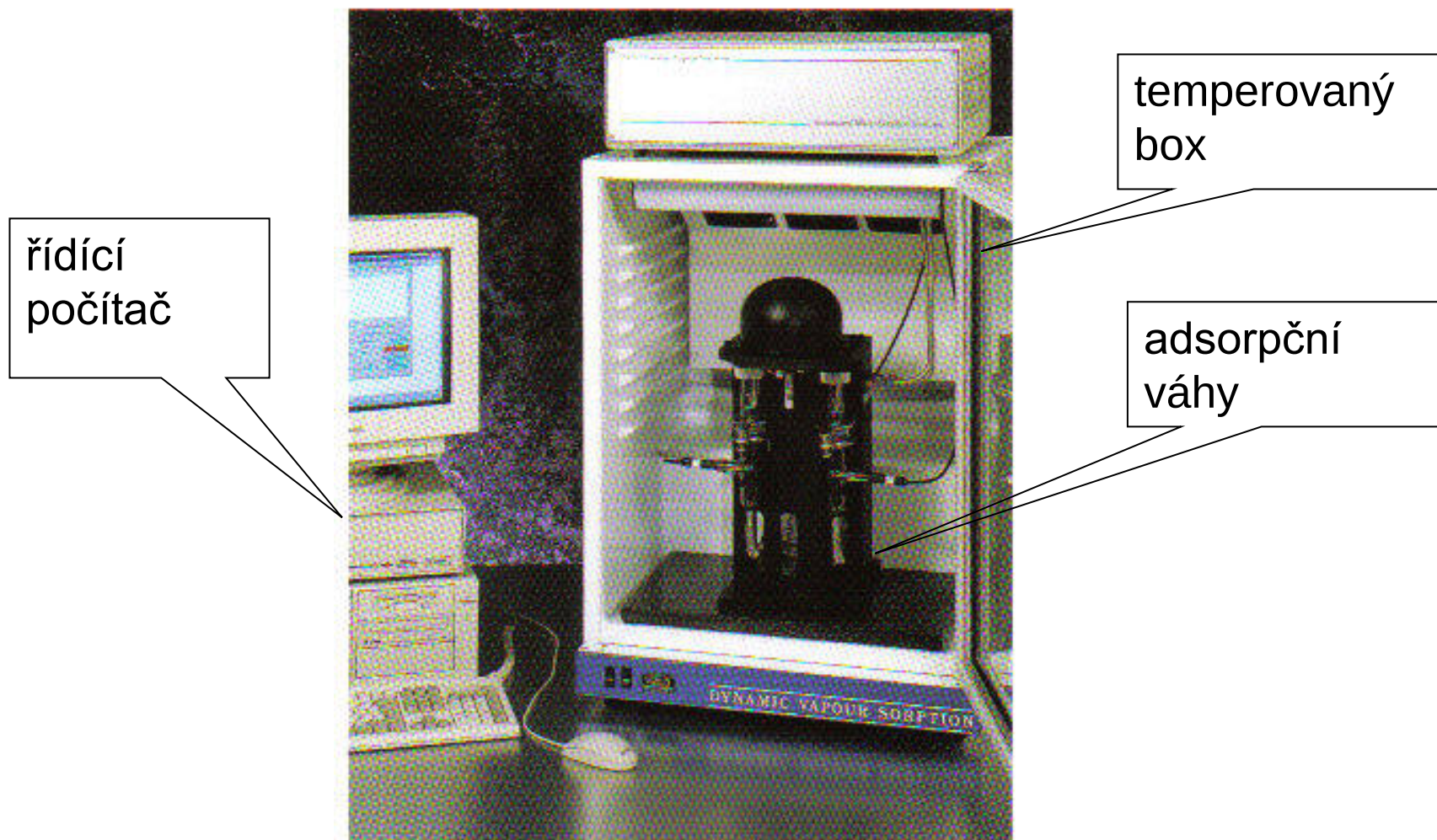


Gravimetrická průtočná metoda měření ads. isoterem (DVS)



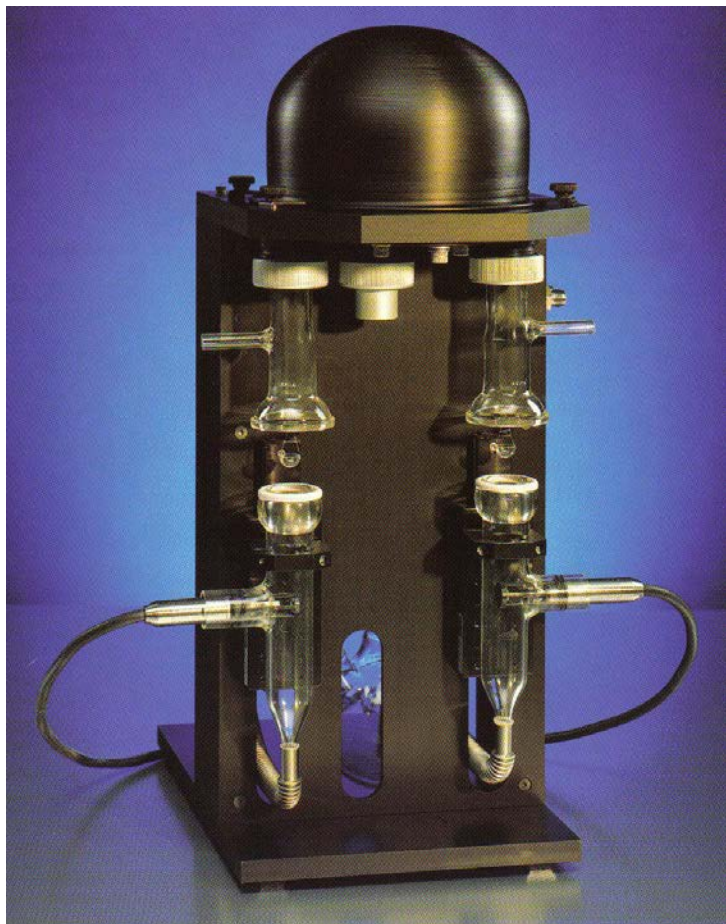
Zdroj: Prospekt firmy Surface Measurement Systems, 2009

Celkové uspořádání DVS



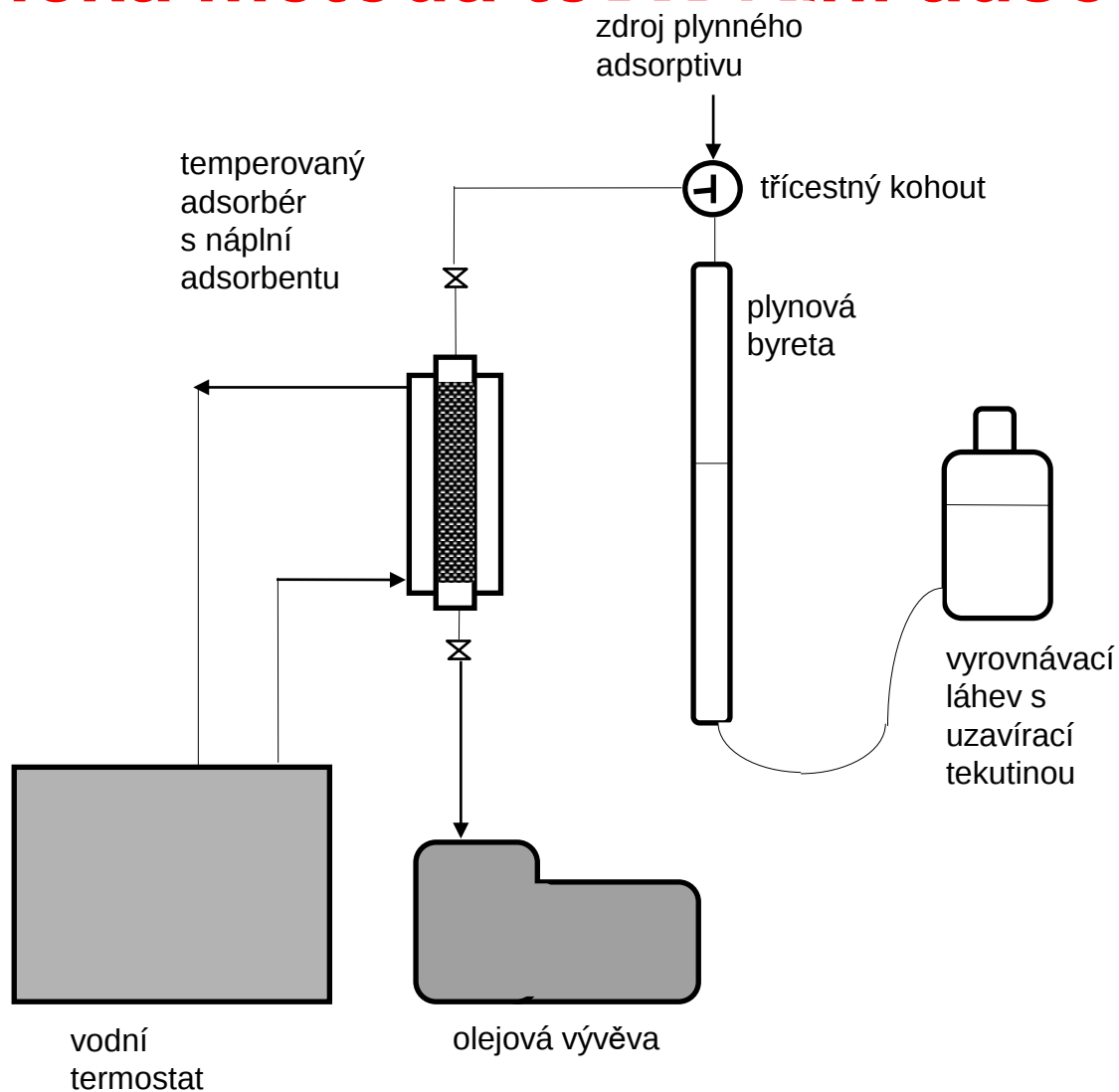
Zdroj: Prospekt firmy Surface Measurement Systems, 2009

Detail adsorpčních vah v systému DVS

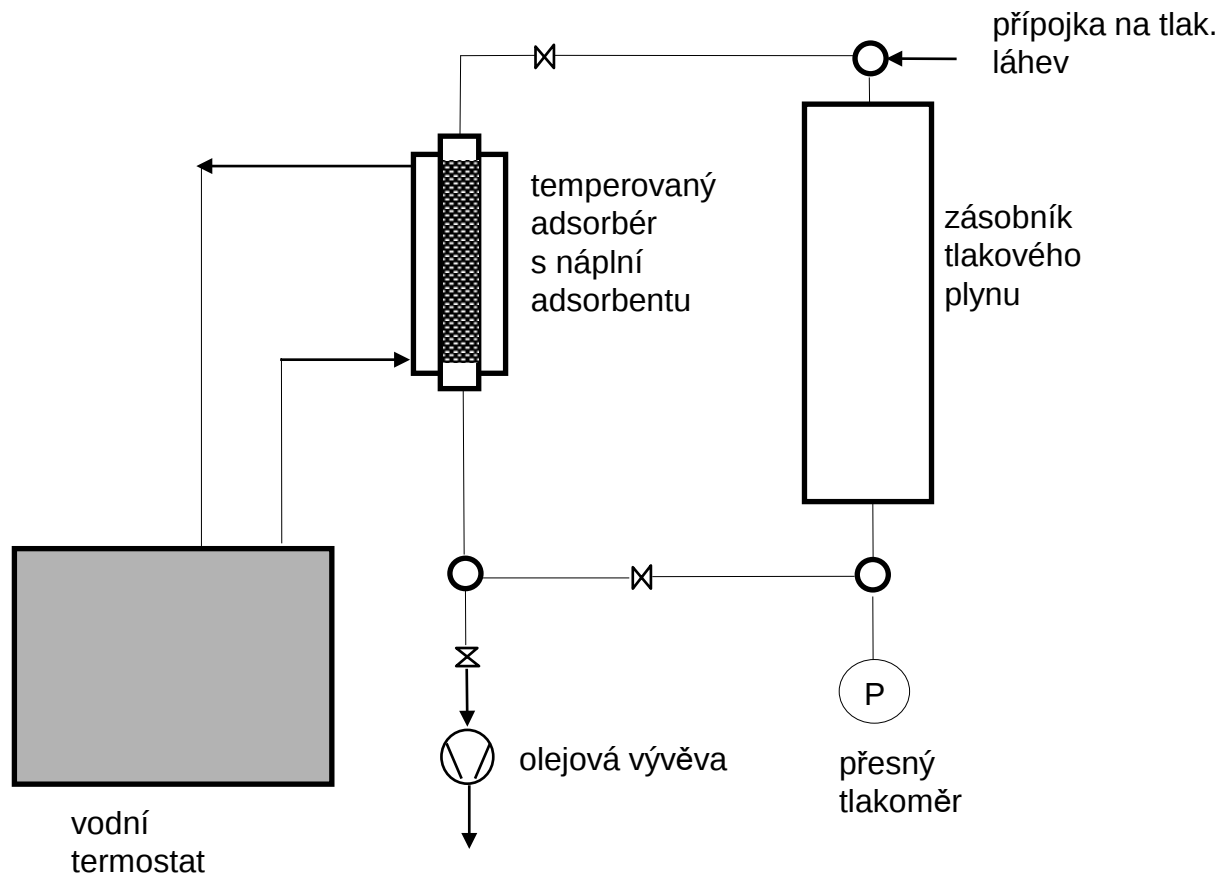


Zdroj: Prospekt firmy Surface Measurement Systems, 2009

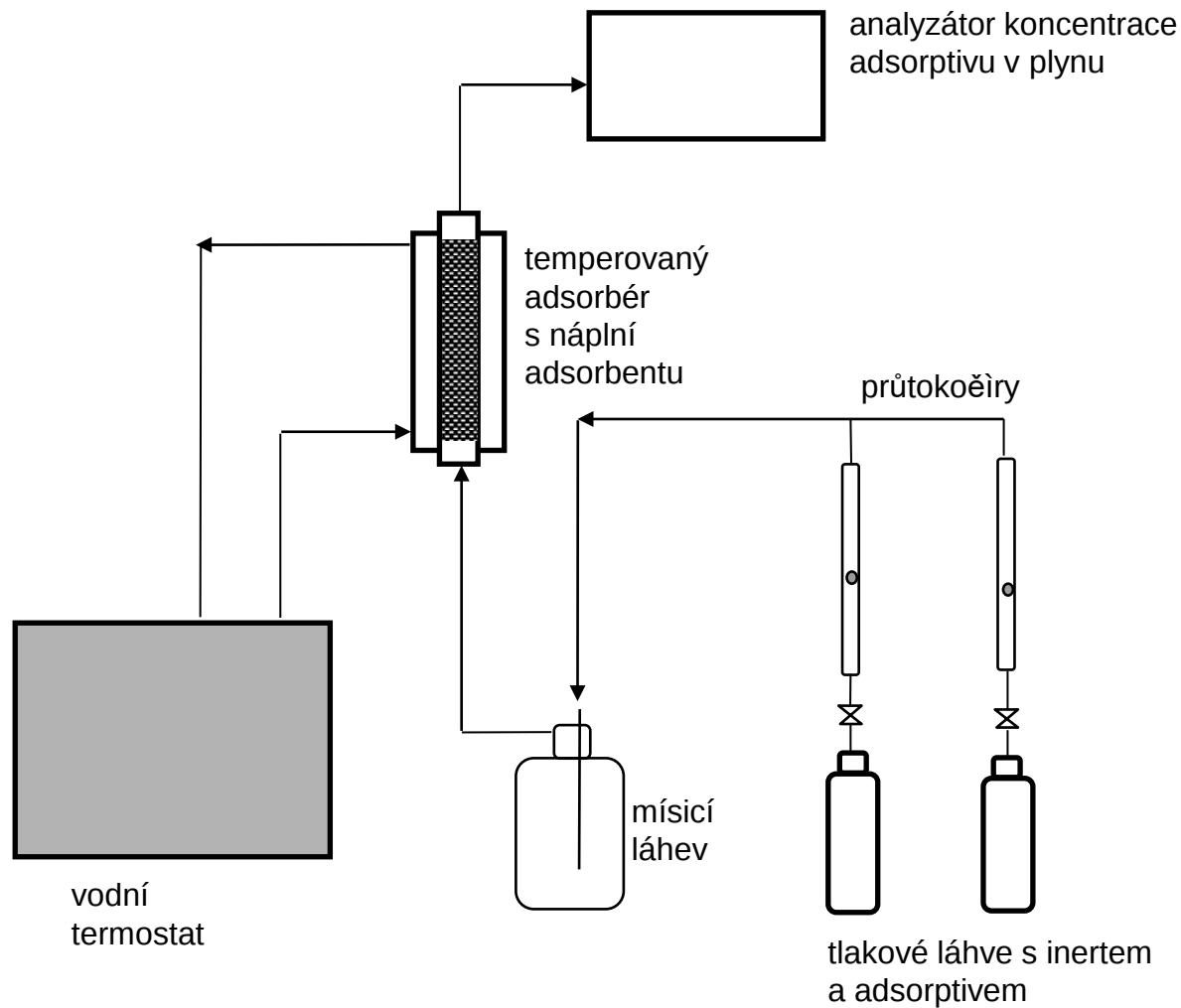
Volumetrická metoda testování adsorbentů



Tlaková metoda měření adsorpčních isoterem



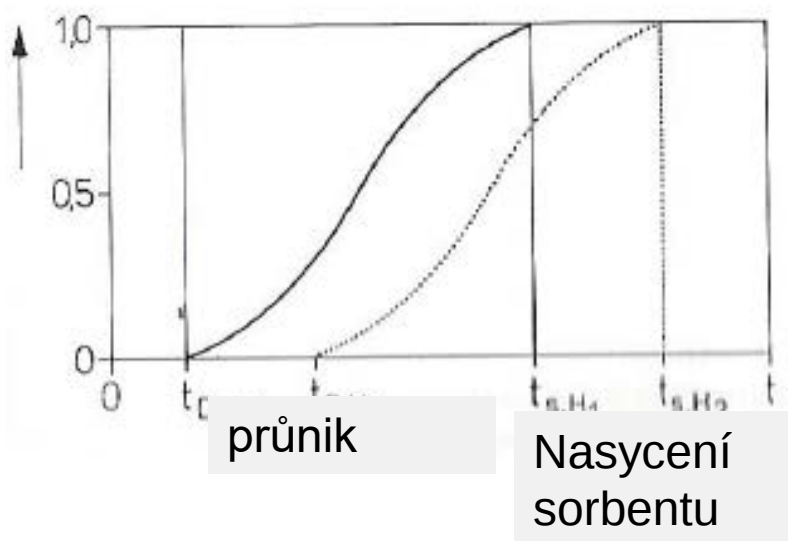
Koncentrační metoda měření adsorpčních isoterem



Koncentrační metoda měření adsorpčních isoterem

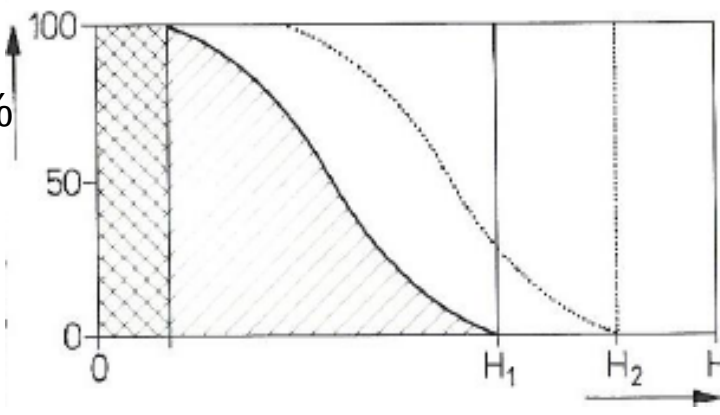
Znázornění průběhu průnikových křivek a saturace adsorbentu

Rel.
koncentrace
adsorptivu



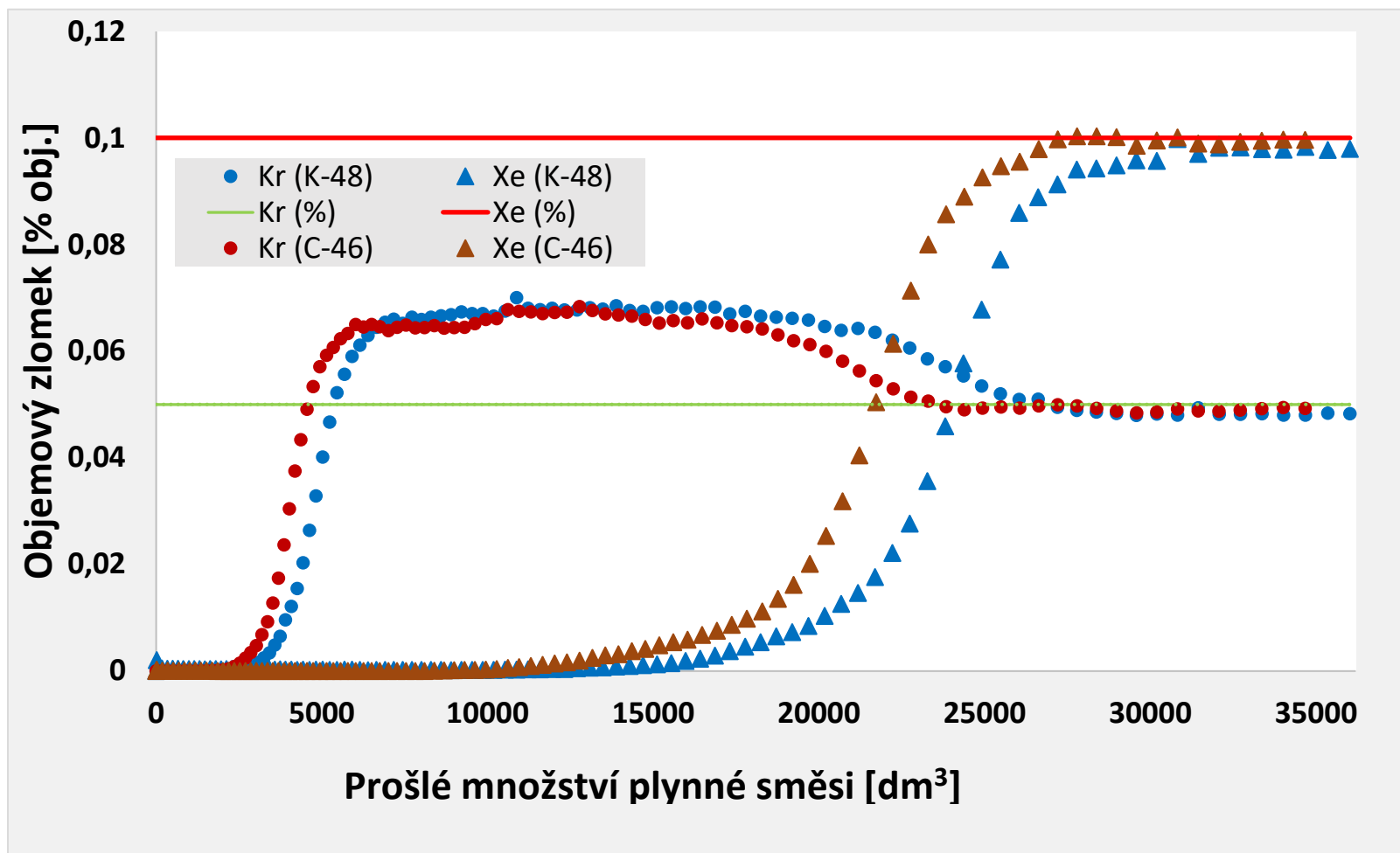
Doba pokusu

Nasycení
adsorbentu (%)
z celkové
sorpční
kapacity)



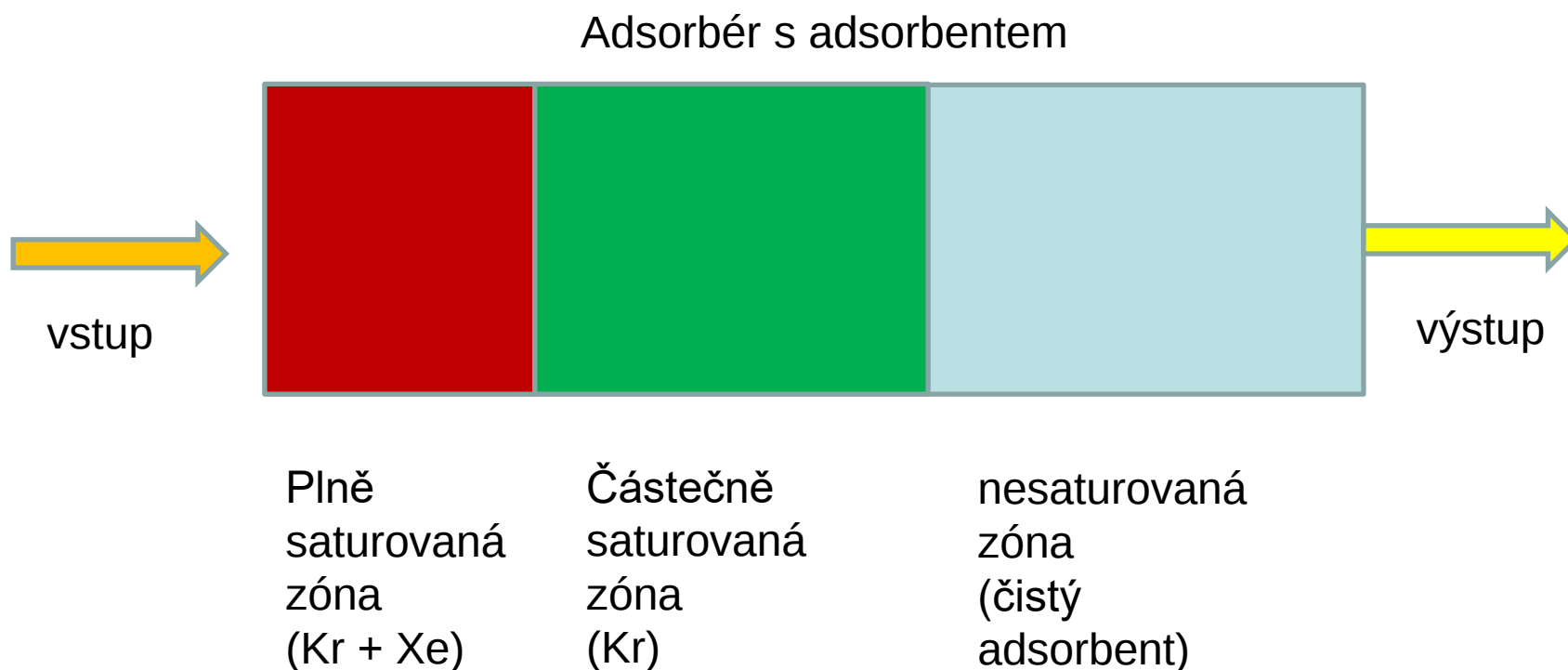
Výška ads. lože

Vícesložková adsorpce



Vícesložková adsorpce

Znázornění adsorpčních zón



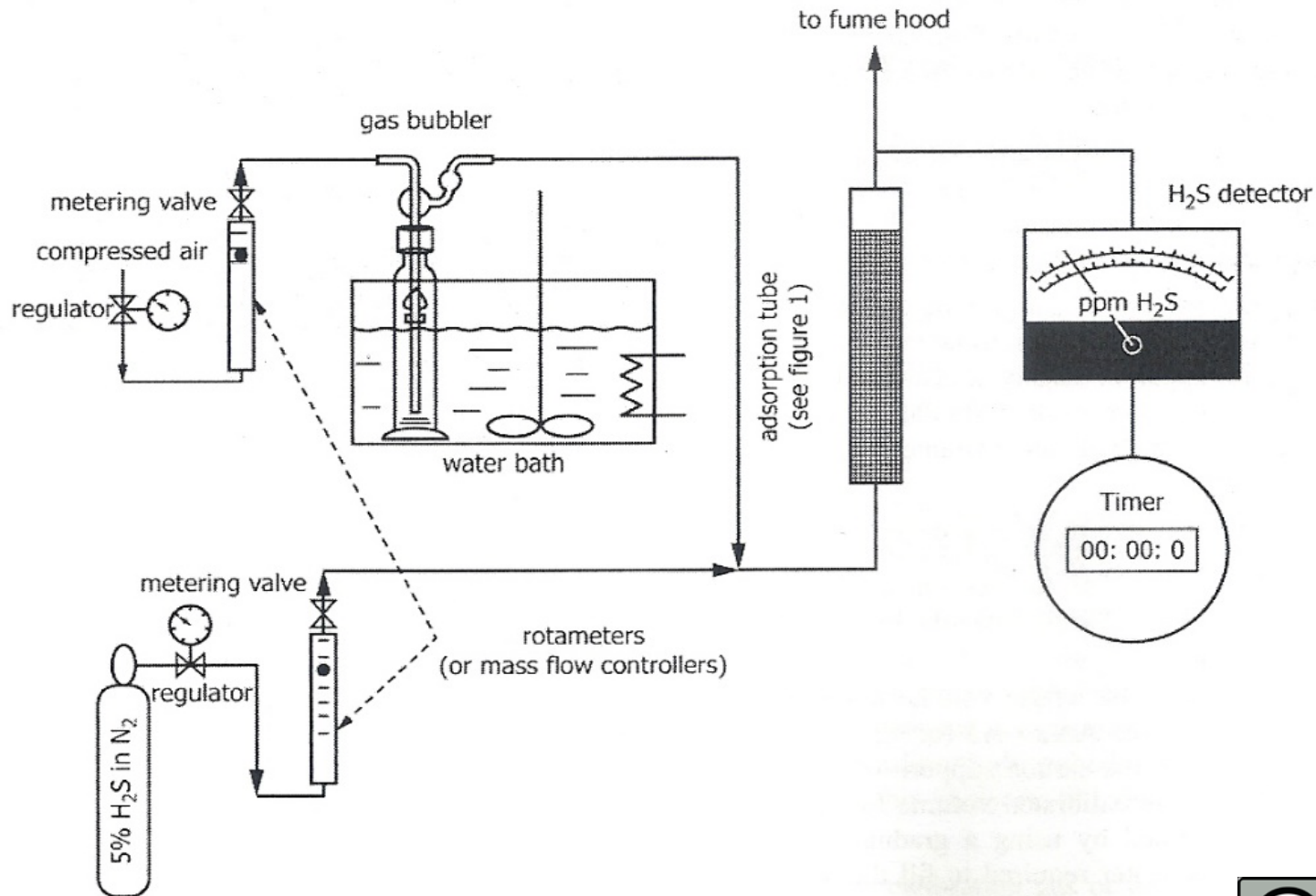
Testování impregnovaných adsorbentů

Používají se různé metody pro jednotlivé typy impregnantů založené na měření průnikových křivek.

Příklad: Testování impregnovaných sorbentů pro záchyt H_2S z plynů (ASTM D6646-03):

- Měří se průnikové křivky pro H_2S po průchodu směsi plynů obsahujících vzduch, H_2S a vodní páru (20 % O_2 , 15 g/m³ H_2O a 5 g/m³ H_2S , zbytek dusík) vrstvou adsorbentu o známém množství.
- Pokus se ukončí při dosažení koncentrace 0,005 % H_2S v plynu na výstupu z adsorbéru.
- Z objemu prošlého plynu, koncentrace H_2S a množství použitého adsorbentu se určí sorpční kapacita adsorbentu pro H_2S .
- V případě impregnovaných sorbentů je možné výsledek ověřit provedením elementární analýzy saturovaného adsorbentu.

Aparatura pro testování impregnovaných sorbentů pro záchyt H_2S z plynů (ASTM D6646-03)





EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



5. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

5. přednáška: Praktické aplikace adsorpčních technologií

Obsah přednášky:

1. Odstraňování par organických látek z odpadního vzduchu.
2. Čištění spalin.
3. Čištění plynů.
4. Dělení plynných směsí.
5. Čištění pitných a odpadních vod.
6. Čištění chemikálií.
7. Rafinace potravinářských produktů.

Odstraňování par organických látek z odpadního vzduchu

Kromě technologie adsorpce se k danému účelu dají využít i technologie pracující na jiných principech:

- technologie absorpce par org. látek ve vhodných absorpčních kapalinách (jsou vhodné pro menší průtoky plynu v max. tisících m^3/h a vysoké koncentrace org. látek)
- technologie termické oxidace par org. látek (vhodné pro průtoky plynu v max. tisících m^3/h a vysoké koncentrace org. látek v jednotkách g/m^3)
- technologie katalytické oxidace par org. látek (vhodné pro průtoky plynu v max. tisících m^3/h a vysoké koncentrace org. látek v jednotkách g/m^3)
- technologie biofiltrace (vhodné pro odstraňování nízkých koncentrací org. látek u kontinuálních proudů odpadního vzduchu po celý rok)
- technologie kryogenního vymražování par org. látek (vhodné pro vysoké koncentrace org. látek a malé průtoky plynu)

Odstraňování par organických látek z odpadního vzduchu

Adsorpční technologie zachytu par org. látek z odpadního vzduchu je vhodná v následujících případech:

- vysoké koncentrace par org. látek v odpadním vzduchu a malé průtoky plynu v max. tisících m^3/h (používají se adsorbéry s pevným ložem adsorbentu bez regenerace sorbentu nebo s tepelnou regenerací sorbentu)
- nízké koncentrace par org. látek a velké průtoky odpadního vzduchu až ve statisících m^3/h - používají se adsorbéry ve tvaru patron bez regenerace sorbentu
- střední koncentrace par org. látek a velké průtoky odpadního vzduchu – používají se kontejnerové adsorbéry s několika vrstvami adsorbentu a tepelnou regenerací, nebo adsorpční kola s tepelnou regenerací saturovaného sorbentu
- vysoké koncentrace par org. látek a vyšší průtoky odpadního vzduchu – používají se adsorbéry s pohyblivou vrstvou adsorbentu a tepelnou regenerací

Odstraňování par organických látek z odpadního vzduchu

Adsorpční technologie záchytu par org. látek z odpadního vzduchu:

Válcové adsorbéry s pevným ložem sorbentu



Kontejnerové adsorbéry s pevným
ložem sorbentu



Zdroj: Prospekt firmy Lurgi AG, 2006

Adsorpční technologie čištění spalin

Adsorpční technologie čištění spalin se používá v následujících případech:

- odstraňování oxidů síry, oxidů dusíku a těžkých kovů ze spalin vznikajících při spalování fosilních paliv
- odstraňování kyselých plynů (SO_2 , NO_x , HCl , HF) ze spalin vznikajících při spalování komunálního a nebezpečného odpadu
- odstraňování PCDD a PCDF ze spalin vznikajících při spalování komunálního a nebezpečného odpadu
- odstraňování CO_2 ze spalin vznikajících při spalování fosilních paliv pomocí fyzikální adsorpce
- vysokoteplotní odstraňování CO_2 ze spalin vznikajících při spalování fosilních paliv pomocí chemisorpce – karbonátová smyčka

Adsorpční technologie čištění spalin

Adsorpční technologie odstraňování SO_2 a NO_x ze spalin –
Elektrárna Arzberg



*Zdroj: Prospekt firmy Energieversorgung
Oberfranken, 1992*



Adsorpční technologie čištění spalin

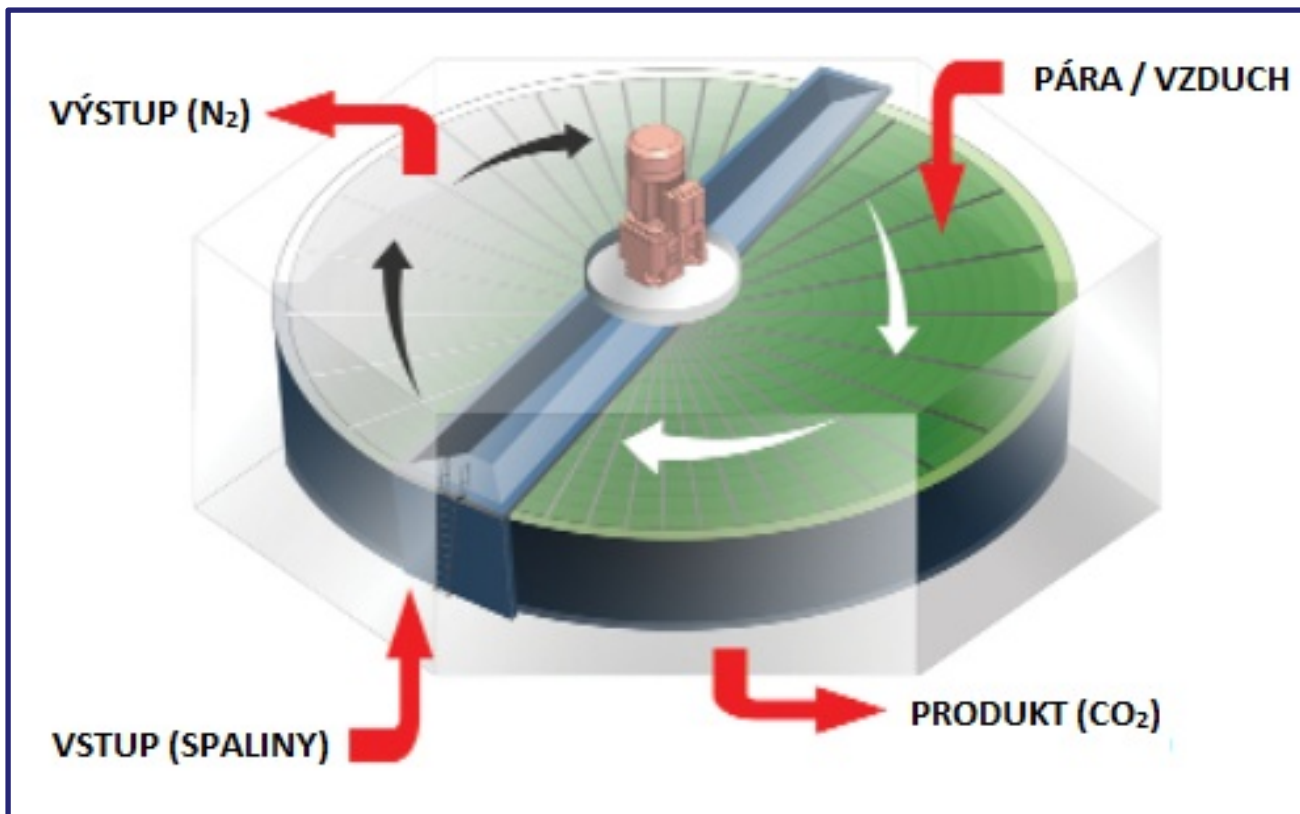
Adsorpční technologie čištění spalin – SAKO Brno



Zdroj: Prospekt firmy SAKO Brno, 1999

Adsorpční technologie čištění spalin

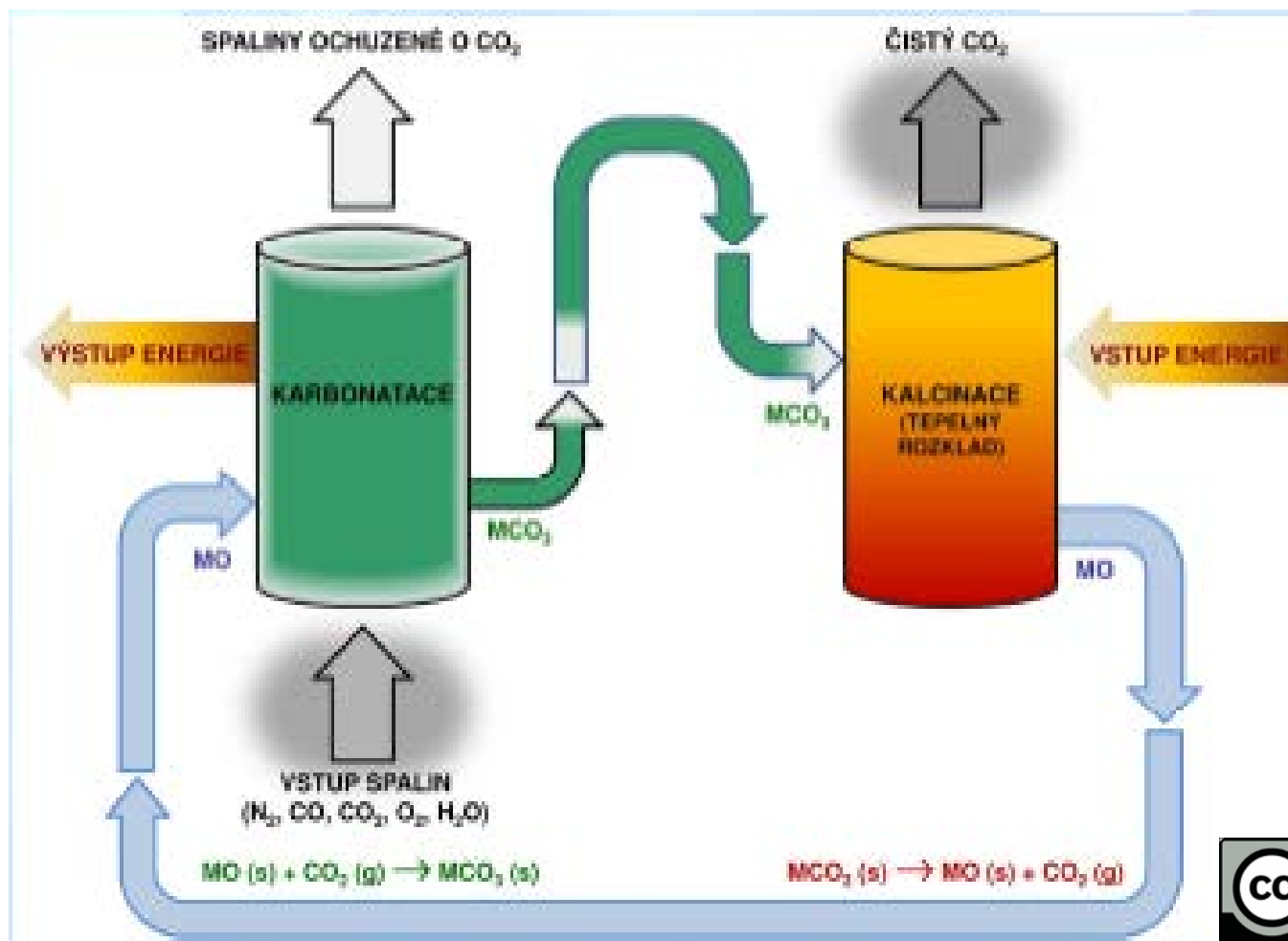
Schéma rotorového adsorbéru
pro odstraňování CO₂ ze spalin



Zdroj: Prospekt firmy Inventys, 2014

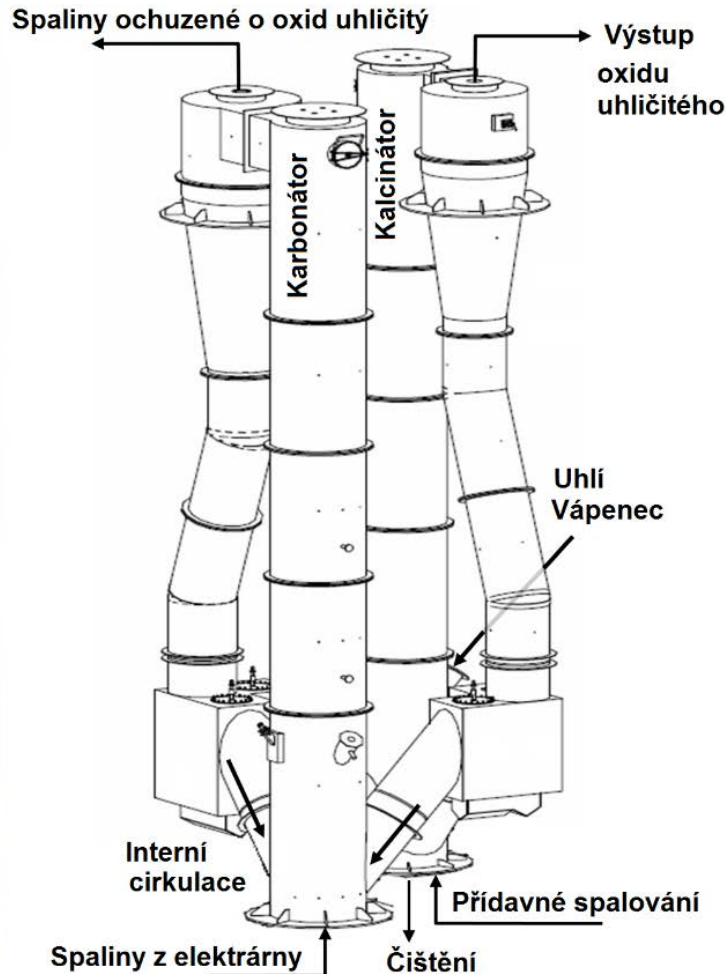
Adsorpční technologie čištění spalin

Schéma vysokoteplotní karbonátové smyčky pro odstraňování CO₂ ze spalin



Technologie vysokoteplotní karbonátové smyčky

Pilotní jednotka La Pereda v Elektrárně Hunosa (severní Španělsko): spaluje uhlí: 50 Mw_{el}



Adsorpční technologie čištění plynů

Adsorpční technologie čištění plynů se používá v následujících případech:

- Odstraňování sulfanu z bioplynu, skládkového plynu, zemního plynu a podobných topných plynů – používají se impregnované adsorbenty s různými impregnanty, které jsou optimální pro konkrétní případ použití.
- Odstraňování siloxanů a dalších organo-křemičitých sloučenin z bioplynu a ze skládkového plynu – používá se aktivní uhlí pracující na principu fyzikální adsorpce.
- Sušení topných plynů – používají se anorganické sorbenty na bázi silikagelu nebo molekulových sít – suší se zejména zemní plyn, který se používá k pohonu motorových vozidel.
- Odstraňování amoniaku z odpadního vzduchu – technologie adsorpce amoniaku na zeolitech se využívá ve velkochovech hospodářských zvířat.

Adsorpční technologie čištění plynů

Adsorpční technologie pro odstraňování siloxanu a sulfanu z plynů:

Adsorbér pro záchyt siloxanů z bioplynu
– ÚČOV Praha



Adsorbér Suloff pro odsiřování bioplynu
– ČOV Kralupy



Zdroj: Ciahotný K.; fotoarchiv

Adsorpční technologie čištění plynů

Adsorpční technologie pro odstraňování vlhkosti z plynů:

Adsorpční zařízení na sušení zemního plynu před dálkovou přepravou



*Zdroj: Prospekt firmy Škoda Plzeň, závod Brno,
1999*

Adsorpční technologie čištění plynů

Adsorpční technologie pro odstraňování vlhkosti z plynů:

Adsorbéry pro sušení zemního plynu na
plnicí stanici Pražské plynárenské a.s.



Adsorbér pro sušení zemního plynu s
termickou regenerací - ATEKO



Zdroj: Ciahotný K.; fotoarchiv

Adsorpční technologie dělení plyných směsí

Adsorpční technologie dělení plyných směsí se používá v následujících případech:

- Výroba dusíku ze vzduchu v množství do 15 tis. m³/h. (pro větší množství je vhodnější kryogenní způsob výroby).
- Odstraňování CO₂ z bioplynu.
- Získávání čistého vodíku z různých plyných směsí (např. z koksárenského plynu, svítiplynu, syntézního plynu, apod.)
- Získávání čistého oxidu uhličitého ze spalin.
- Získávání helia ze zemního plynu.

Všechny tyto systémy pracují v tzv. krátkých adsorpčně -desorpčních cyklech (PSA = pressure swing adsorption, nebo TSA = temperature swing adsorption).

Adsorpční technologie dělení plyných směsí

Adsorpční technologie výroby čistého dusíku ze vzduchu pracující na principu PSA



Adsorpční technologie výroby čistého vodíku pracující na principu PSA



Zdroj: Prospekt firmy Linde AG, 2016

Adsorpční technologie čištění pitných a odpadních vod

Adsorpční technologie čištění pitných a odpadních vod se používá v následujících případech:

- odstraňování humínových látek a produktů jejich chlorace nebo ozonizace z pitných vod
- odstraňování toxických látek uvolněných z odumřelých sinic z pitných vod
- odstraňování zbytků léčiv a antikoncepčních přípravků z odpadních vod
- odstraňování org. látek z průmyslových odpadních vod (např. fenolů z koksárenských vod)
- odstraňování těžkých kovů a organických látek z průsakových vod ze skládek odpadů

Adsorpční technologie čištění pitných a odpadních vod

Adsorpční technologie čištění pitných vod od humínových látek a produktů jejich chlorace



Zdroj: Prospekt firmy Carbo Tech, 2009

Adsorpční technologie čištění pitných a odpadních vod

Adsorpční jednotka pro čištění odpadních vod z průmyslu



Zdroj: Prospekt firmy Carbo Tech, 2009

Adsorpční technologie pro čištění chemikálií a farmaceutických produktů

Adsorpční technologie pro čištění chemikálií a farmaceutických produktů se používá zejména v následujících případech:

- Odstraňování zbarvení kyseliny fosforečné vyráběné z apatitů reakcí s kyselinou sírovou. Produkovaná H_3PO_4 je zbarvena organickými barvivy na bázi humínových látek a produkty jejich kyselého rozkladu.
- Čištění hydroxidu sodného vyrobeného elektrolýzou roztoku NaCl. Vznikající hydroxid je znečištěn zbytky rtuti. Při použití aktivního uhlí dochází k redukci iontů rtuti uhlíkem na elementární rtuť, která zůstane v pórech aktivního uhlí.
- Odbarvování kyseliny citrónové vyráběné z melasy. Produkt obsahuje barevné doprovodné látky z melasy, které jej barví do hněda. Odstraňují se pomocí práškového aktivního uhlí.
- Čištění glycerínu vznikajícího jako vedlejší produkt zmýdelněním tuků. Pomocí práškového aktivního uhlí se odstraňují doprovodné látky, aby produkt bylo možné použít ve farmacii.

Adsorpční technologie pro rafinační procesy v potravinářství

Adsorpční technologie pro rafinační procesy v potravinářském průmyslu se používá zejména v následujících případech:

- Rafinace cukru – odbarvování cukerných roztoků před krystalizací.
- Rafinace potravinářských tuků a olejů – odstraňování volných mastných kyselin, odbarvování, dezodorizace.
- Rafinace moštů a vín – odstranění nežádoucího zabarvení a nežádoucí chuti.
- Odbarvování ovocných šťáv – přidavkem vhodného aktivního uhlí se dá odstranit nežádoucí tmavé zbarvení vzniklé oxidací některých látek obsažených ve šťávě.
- Rafinace alkoholu – přidavkem aktivního uhlí se dají odstranit aldehydy a další látky způsobující zvláštní příchuť alkoholu vyráběného kvašením přírodních produktů.

Adsorpční technologie pro rafinační procesy v potravinářství

Zařízení pro rafinaci surové cukerné šťávy pomocí aktivního uhlí



Zdroj: Ciahotný K.; fotoarchiv



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



6. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

6. přednáška: Základní druhy adsorpčních materiálů

Obsah přednášky:

- Základní způsoby dělení adsorbentů:
 - Uhlíkaté adsorbenty.
 - Anorganické adsorbenty.
 - Směsné adsorbenty.
 - Adsorpční vlákna a tkaniny.

Základní dělení adsorbentů

Podle polarity:

- **nepolární:** aktivní uhlí, aktivní koks, uhlíkatá molekulová síta, uhlíková vlákna, aktivní saze a další podobné adsorbenty
- **polární:** silicagel, zeolity, alumina a další podobné adsorbenty

Nepolární adsorpční materiály se přednostně používají k adsorpci nepolárních látek (uhlovodíky), polární adsorbenty pak pro adsorpci polárních látek (voda, organické látky rozpustné ve vodě).

Anorganické adsorpční materiály

Mezi nejvýznamnější anorganické adsorbenty patří:

- silicagel
- alumina
- zeolitická molekulová síta
- přírodní zeolity

Ukázky anorganických adsorpčních materiálů



Zdroj: Ciahotný K.; fotoarchiv

Silicagel

Ukázky anorganických adsorpčních materiálů

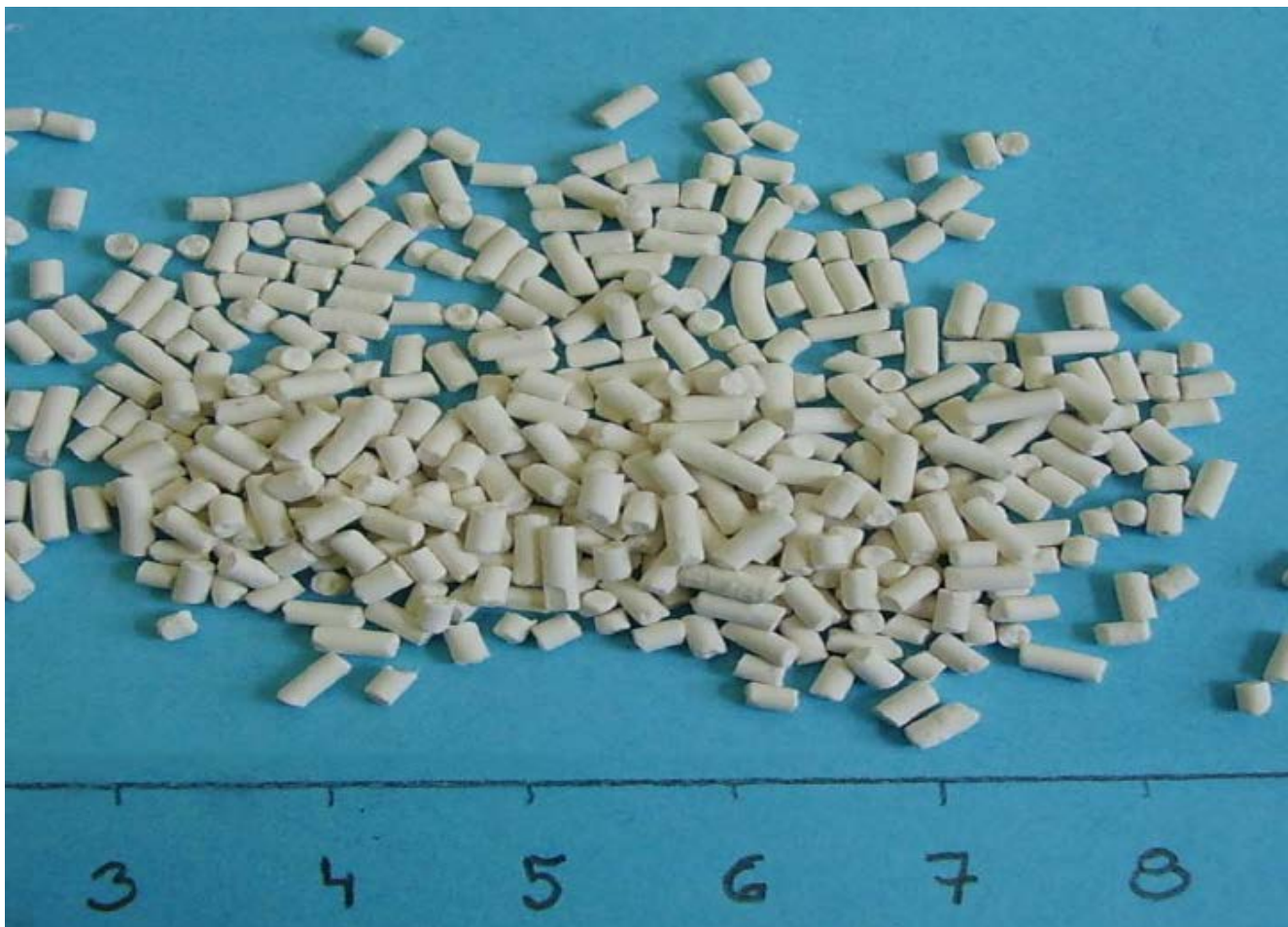


Zdroj: Ciahotný K.; fotoarchiv

Přírodní zeolit Klinoptilolit



Ukázky anorganických adsorpčních materiálů

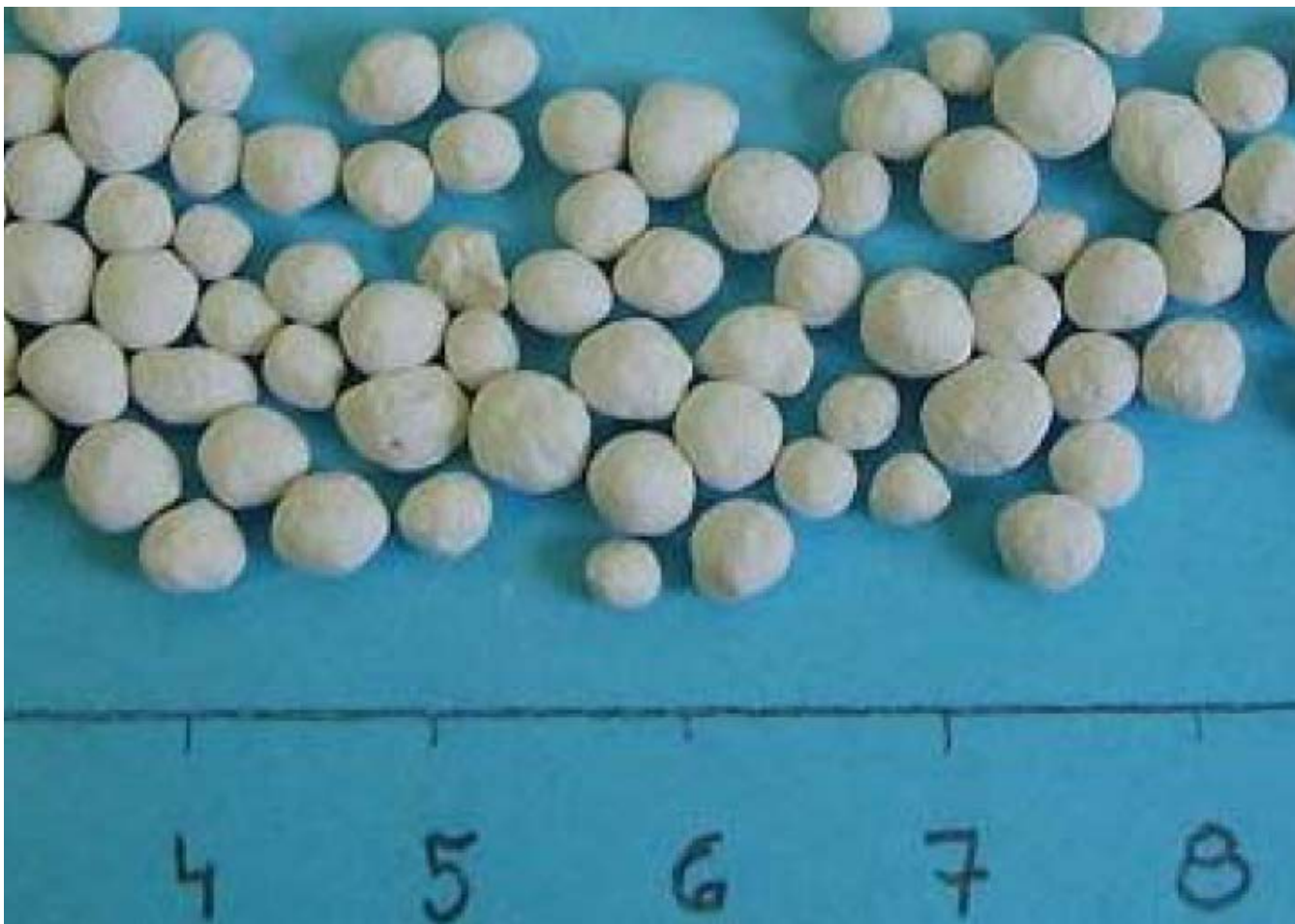


Zdroj: Cíahotný K.; fotoarchiv

Molekulové síto 5 Å



Ukázky anorganických adsorpčních materiálů



Zdroj: Ciahotný K.; fotoarchiv

Molekulové síto 13 X



Ukázky anorganických adsorpčních materiálů



Zdroj: Cíahotný K.; fotoarchiv

Směsný adsorbent SiO₂ + aktivní uhlí

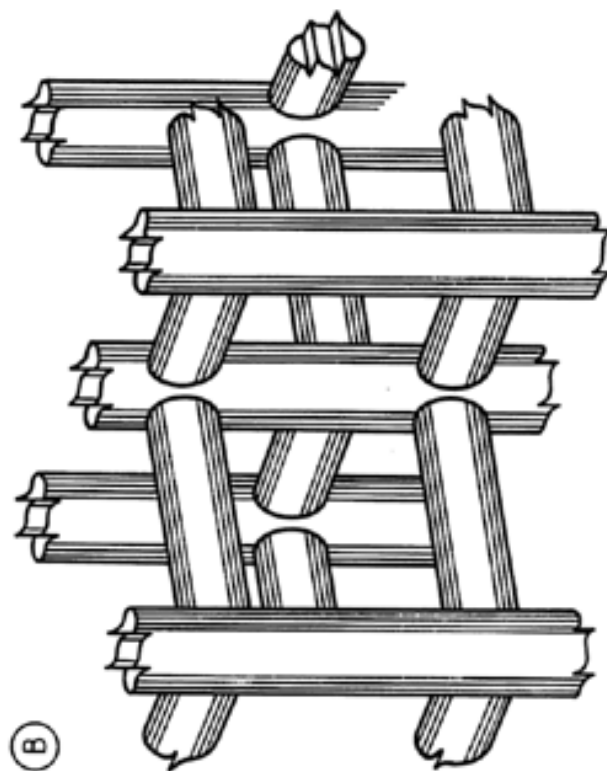
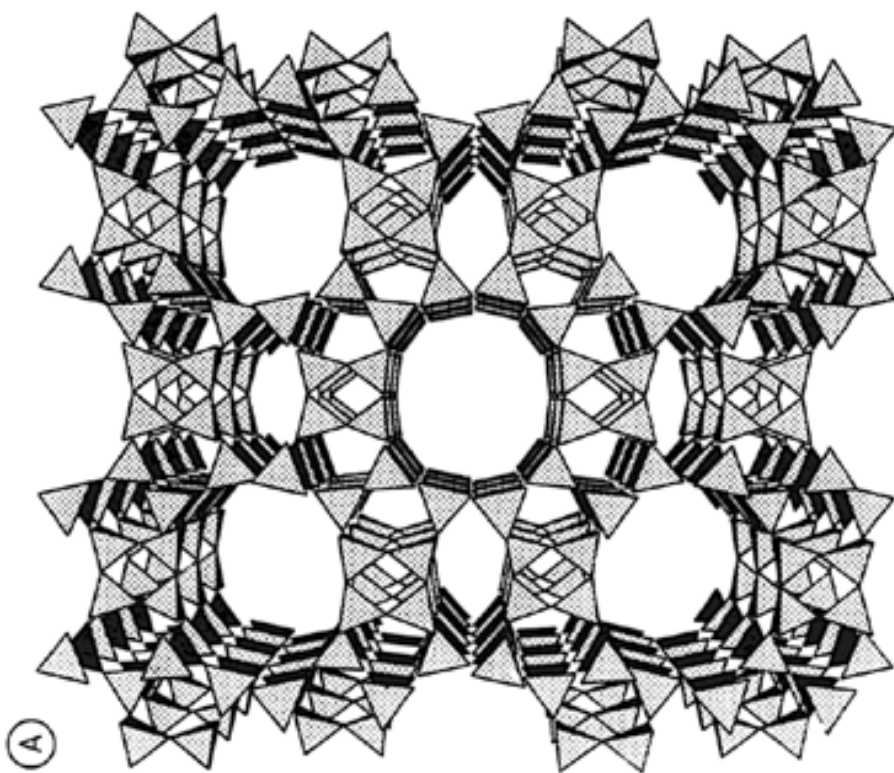


Zeolitické adsorbenty

- jsou to látky na bázi hlinitokřemičitanů obsahující ve své struktuře volné ionty Na, K a Ca
- zeo = vroucí, lithos = kámen
- chemické složení odpovídá vzorci $(M^+{}_2, M^{2+})O \cdot Al_2O_3 \cdot gSiO_2 \cdot zH_2O$
- základními stavebními jednotkami jsou tetraedry SiO_4 (AlO_4)
- počet tetraedrů AlO_4 určuje záporný náboj mřížky, tetraedry SiO_4 jsou elektronově neutrální
- spolu sousedící tetraedry sdílejí jeden můstkový kyslíkový atom
- dva tetraedry AlO_4 se nikdy nenacházejí bezprostředně vedle sebe
- vlastnosti zeolitů rozhodujícím způsobem ovlivňuje poměr Si/Al

- velikost vstupních oken do kanálové struktury je v rozmezí 0,3 – 0,5 nm
- čím vyšší je obsah Si, tím vyšší tepelnou stabilitu má zeolit
- nositelem polarity zeolitu je Al; čím je ho v zeolitu více, tím více je zeolit polární
- se vzrůstajícím obsahem Al v zeolitu roste jeho výměnná kapacita (při použití jako iontoměniče)
- jednotlivé tetraedry se skládají do jednoduchých útvarů, které se opakují v celé struktuře zeolitu; tyto útvary se nazývají sekundární stavební jednotky
- centrální atomy (Si, Al) v těchto jednotkách tvoří body, které jsou propojeny úsečkami (každá úsečka představuje jeden atom kyslíku)

Znázornění základní struktury zeolitů



Zdroj: kolektiv autorů: Atlas zeolitů, 1992

Sekundární stavební jednotky zeolitů



4



6



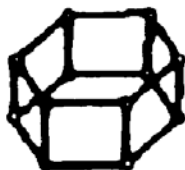
8



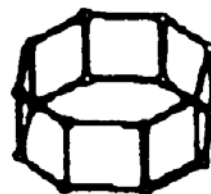
5



4-4



6-6



8-8



6-2



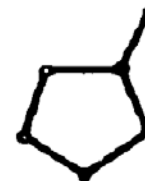
4-1



6=1



5-2



5-1



4=1



4-4=1

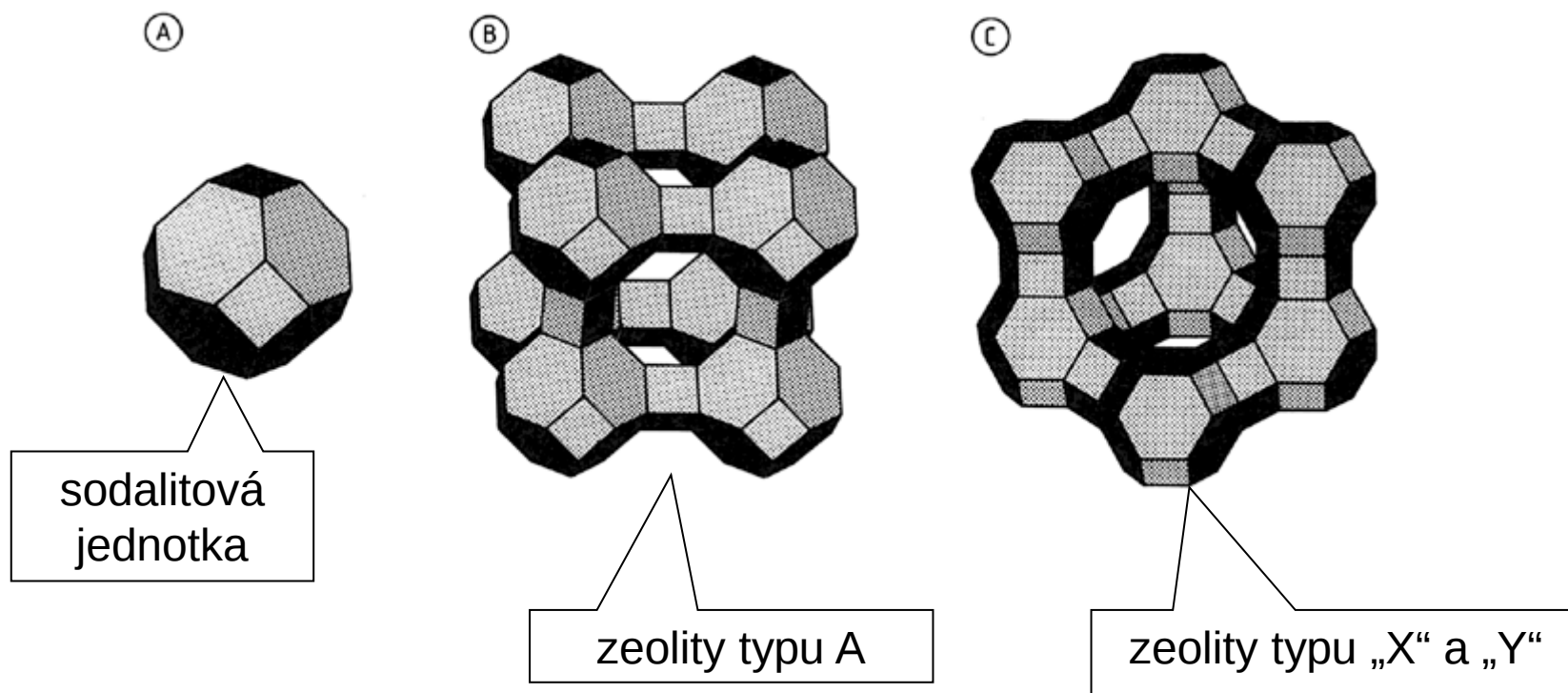


5-3



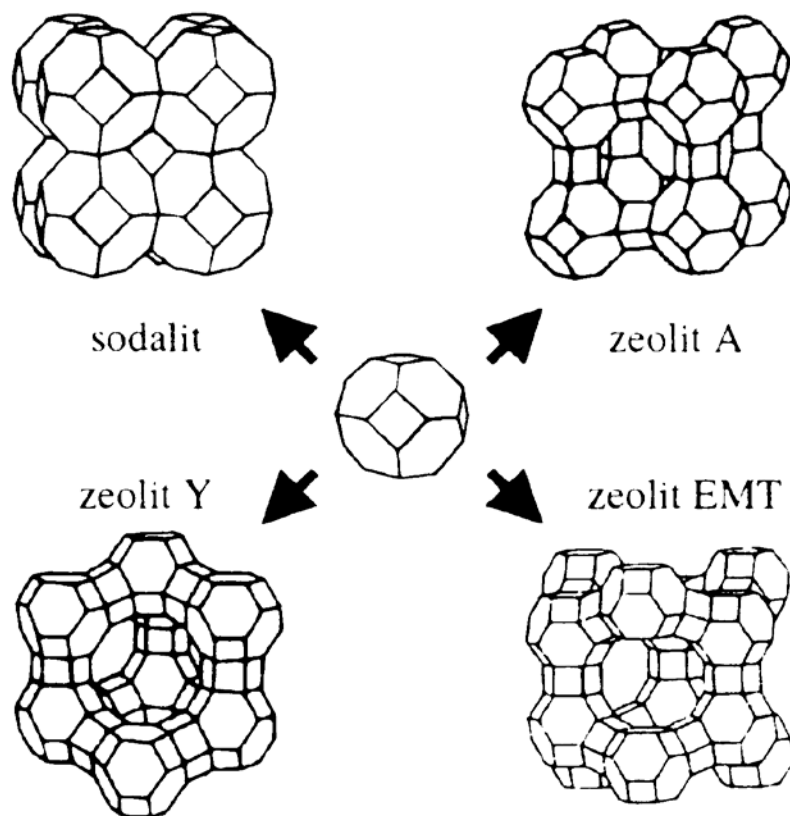
Spiro-5

Základní stavební struktura zeolitů



Zdroj: kolektiv autorů: Atlas zeolitů, 1992

Tvorba zeolitů spojováním sodalitových jednotek



Zdroj: kolektiv autorů: Atlas zeolitů, 1992

Zeolity typu NaA

- poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je 2
- srážení gelu probíhá při teplotách 50 – 70°C
- krystalizace zeolitu se provádí při teplotách 80 – 90°C v míchaném reaktoru a trvá déle, než 1 hodinu
- produkt je filtrován a následně sušen, případně je stabilizován v suspenzi přidavkem látek zabraňujících sedimentaci (a je následně používán jako iontoměnič při výrobě detergentů)

Zeolity typu NaY

- poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je 5 – 5,6
- srážení gelu probíhá při teplotách 50 – 70°C
- krystalizace zeolitu se provádí při teplotách 85 – 100°C v míchaném reaktoru a trvá 12 – 24 hodin
- produkt je filtrován a následně sušen, případně je stabilizován v suspenzi přidavkem látek zabraňujících sedimentaci

Přírodní zeolity

- V přírodě doposud objeveno 48 zeolitických materiálů s různou strukturou a složením.
- Technicky nejvýznamnější jsou klinoptilolit, analcim, phillipsit, erionit, mordenit, chabazit a ferrierit.
- Největší světová naleziště jsou v USA, Mexiku, Střední Americe, na Kubě, v Číně, Mongolsku a Vietnamu.
- V Evropě se zeolity těží v zemích bývalé Jugoslávie, Bulharsku, Rumunsku, Maďarsku, Ukrajině a na Slovensku.
- V ČR zeolity objeveny v Českém středohoří, Doupovských horách a v podhůří Beskyd

Přírodní zeolity

- Nejvýznamnější lokalitou na východním Slovensku je Nižný Hrabovec, kde se těží klinoptilolit. Délka ložiska je 7 km, mocnost sloje je 100 m, průměrný obsah zeolitu činí 60 % (maximální je 75 – 80 %), zásoby se odhadují na 7 milionů tun.
- Podstatnou část těženého tufu tvoří vysokokřemičitý zeolitový minerál draselnovápenatého typu.
- Firma Zeocem Bysté zpracovává klinoptilolit z ložiska Nižný Hrabovec, roční produkce asi 140 tis. tun

Uhlíkové adsorpční tkaniny

- Používají se jako součásti ochranných oděvů, filtry do kuchyňských digestoří, filtry odstraňující zápach a v řadě dalších aplikací.
- Jedná se buď o práškový adsorbent nanesený na netkané textilii nebo o textilie na bázi aktivovaných uhlíkových vláken (lepší adsorpční vlastnosti, avšak dražší materiál).
- Filtry jsou na jedno použití, po nasycení se musí zlikvidovat.
- Nevýhodou je nízká hustota materiálu a z ní plynoucí nižší adsorpční kapacita vztažená na jednotku objemu adsorbentu ve srovnání s klasickými sorbenty na bázi zeolitů nebo aktivního uhlí.

Uhlíkové adsorpční tkaniny

Uhlíková adsorpční tkanina Zorflex®

Zorflex® Knitted Cloth

Zorflex® knitted cloth offers a stretchable, elastic fabric which does not shed or fray. It is therefore very useful in applications such as clothing (e.g. NBC protective clothing, gloves and socks) and wound dressings.



Nominal properties

	FM30K	FM50K
Surface Density, g/m ²	110	130
Carbon tetrachloride activity, %www	55-70	55-70
Air permeability cm ³ /cm ² /sec at 10mm w.g.	75	75
Thickness (mm)	0.4	0.5

Construction

Construction FM30K	Double Jersey
Construction FM50K	Double Jersey

Zorflex® Woven Cloth

Zorflex® woven cloth is used in dynamic applications where air permeability is required, for instance, in ostomy bag filters or for general filtration purposes.



Typical Properties

	FM10	FM70	FM100
Surface Density (g/m ²)	120	160	220
Carbon tetrachloride activity, %www	55-70	55-70	55-70
Air permeability cm ³ /cm ² /sec at 10mm w.g.	100	70	60
Thickness (mm)	0.5	0.6	1.0

Construction

Construction FM10	1/1 plain weave
Construction FM70	Compound weave
Construction FM100	1/1 double weave

Zdroj: prospekt firmy Zorflex, 2009



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



7. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

7. přednáška: Významné vlastnosti adsorbentů

Obsah přednášky:

- BET-povrch.
- Objem adsorpčních pórů.
- Sypná hmotnost.
- Zdánlivá hustota.
- Skutečná hustota.
- Metody testování adsorbentů.

Základní vlastnosti adsorbentů důležité z pohledu jejich průmyslového použití

- Rozvinutí porézního systému adsorbentu (množství a velikost pórů v adsorbentu) – čím více mikropórů a mezopórů daný adsorbent obsahuje, tím větší může být jeho kapacita pro zachycované látky.
- Je obvykle charakterizováno tzv. BET-povrchem a objemem adsorpčních pórů.
- BET-povrch charakterizuje veškerou plochu připadající na stěny adsorpčních pórů.
- Objem adsorpčních pórů představuje maximální objem pórů adsorbentu, které se zaplní adsorptem při úplné saturaci adsorbentu.

Měření BET povrchu adsorbentů

Změří se adsorpční isoterma pro nějaký adsorptiv (obvykle dusík při 77 K nebo CO₂ při 273 K). Výsledky se zpracují s použitím adsorpční rovnice Brunauer-Emmet-Teller.

K měření BET povrchu adsorbentů je možné použít také jiné plyny (argon, krypton).

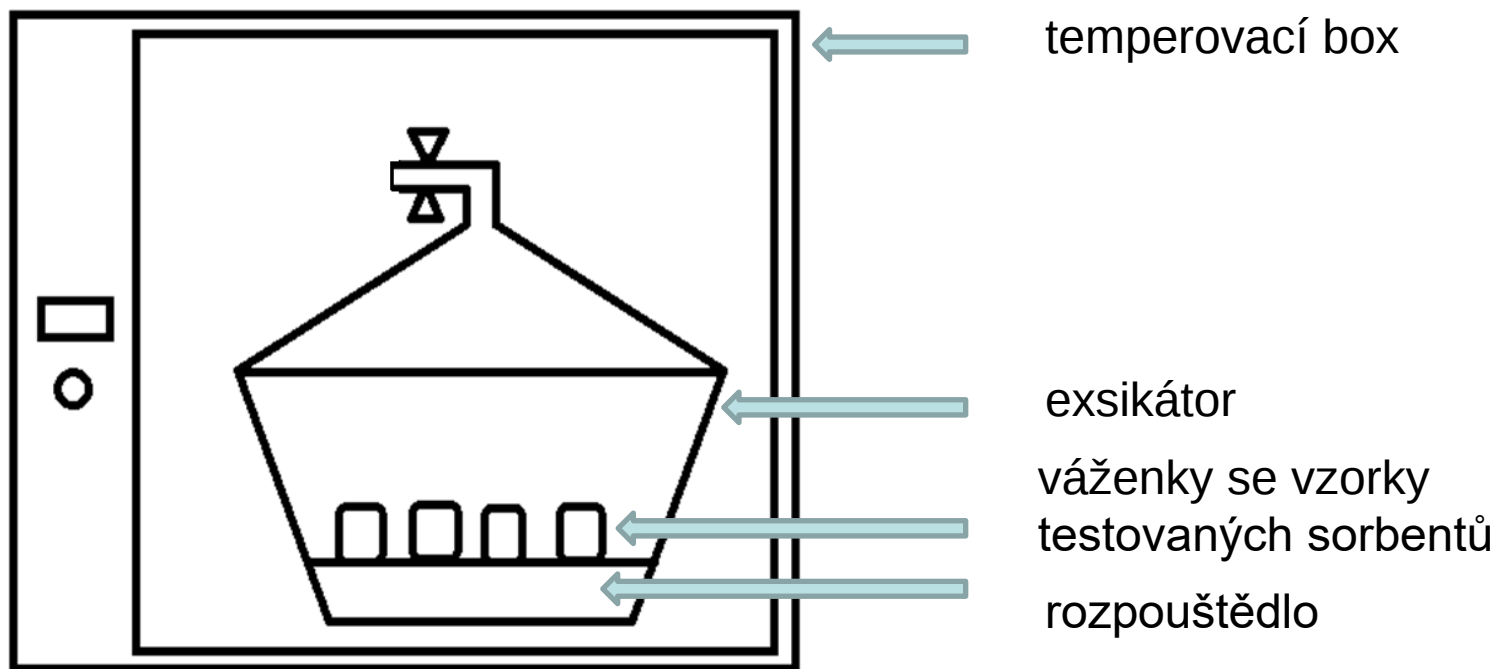
Plochy, které zaujmají molekuly různých plynů při monomolekulárním pokrytí povrchu adsorbentu:

- Dusík při 77 K: 16,2 Å²
- CO₂ při 293 K: 19,5 Å²
- Argon při 77 K: 13,8 Å²
- Krypton při 77 K: 20,2 Å²

Měření objemu adsorpčních pórů adsorbentů

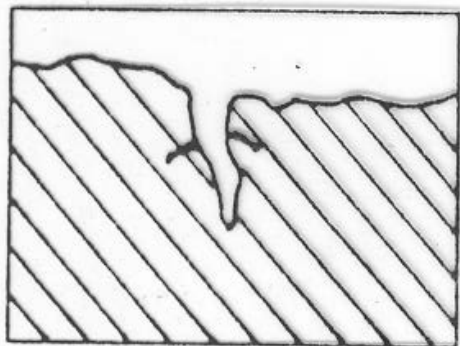
- Používá se saturace adsorbentů v exsikátoru určitým rozpouštědlem až do rovnovážného stavu.
- Jako adsorptiv je výhodné použít těkavější rozpouštědlo, které v adsorbovaném stavu nepodléhá žádné reakci (styrén nebo aceton nejsou vhodné).
- Stupeň nasycení sorbentu se zjišťuje vážením sorbentu v pravidelných intervalech až do doby, kdy se již hmotnost sorbentu nemění.
- Ze sorbovaného množství rozpouštědla a jeho hustoty při dané teplotě se vypočte objem sorbovaného rozpouštědla, který odpovídá objemu adsorpčních pórů.
- Jednotlivá rozpouštědla poskytují podobné výsledky.

Zařízení pro měření objemu adsorpčních pórů adsorbentů



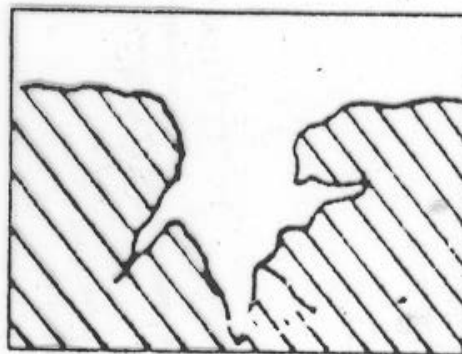
Rozdíly mezi jednotlivými uhlíkatými adsorbenty

aktivní koks



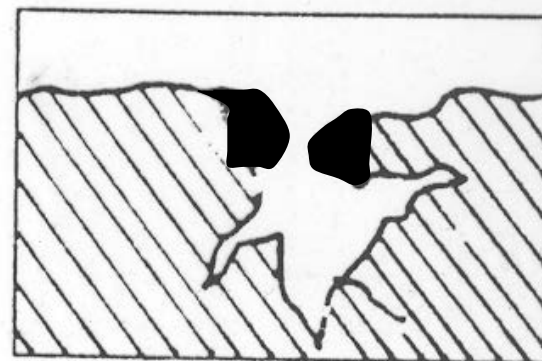
**porézní systém
je málo rozvinut,
větší část
objemu materiálu
je tvořena
uhlíkatým
skeletem**

aktivní uhlí



**porézní systém
je dobře rozvinut,
velká část
objemu materiálu
připadá na póry**

**uhlíkaté
molekulové síto**



**vstupní otvory
do porézního
systému na
vnějším povrchu
částic jsou
zúženy
pyrolýzním
uhlíkem**

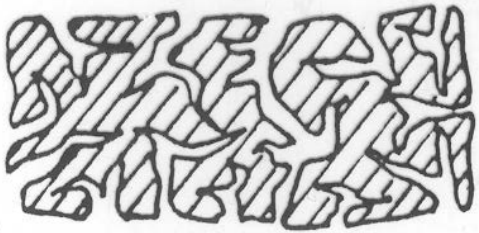
*Zdroj: Ciahotný K.: Vlastnosti, výroba a použití
uhlíkatých adsorbentů; skriptum VŠCHT Praha,
2005*

Vlastnosti nejběžnějších uhlíkatých adsorbentů

adsorbent	forma	hustota (kg/m ³)			BET-povrch	objem pórů
		skutečná hustota	zdánlivá hustota	sypná hmotnost	(m ² /g)	(cm ³ /g)
aktivní uhlí	prášek kousky válečky kuličky	2000 - 2200	600 - 800	350 - 500	400 - 1500	0,5 - 1,1
aktivní koks	prášek kousky válečky	1900 - 2000	800 - 1000	450 - 600	50 - 400	0,2 - 0,6
uhlíkatá molekulová síta	válečky	2000 - 2200	600 - 900	450 - 600	300 - 600	0,4 - 0,8
uhlíkatá vlákna a tkaniny	vlákna rouna tkaniny	2000	500 - 900	150 - 300	1000 - 1400	0,4 - 1,0
aktivní saze Chezacarb	prášek válečky	2200	300 - 400	150 - 180	600 - 900	1,0 - 1,7

Vysvětlení jednotlivých pojmů

skutečná hustota
(heliová hustota)



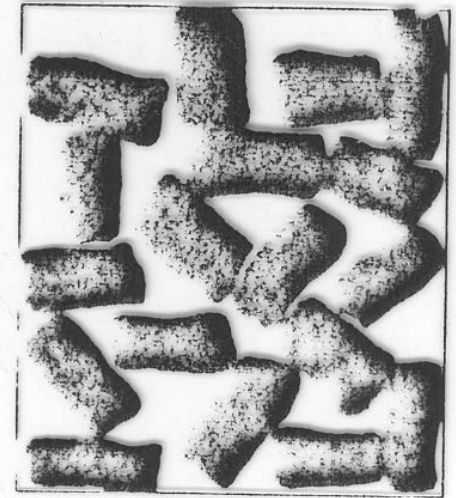
hmotnost
jednotkového
objemu uhlíkatého
skeletu (objem
materiálů **bez** pórů)

zdánlivá hustota



hmotnost
jednotkového
objemu uhlíkatého
skeletu (objem
materiálů **včetně**
pórů)

sypná hmotnost



hmotnost
jednotkového
objemu materiálu
(objem **včetně**
mezer mezi
jednotlivými
kousky)

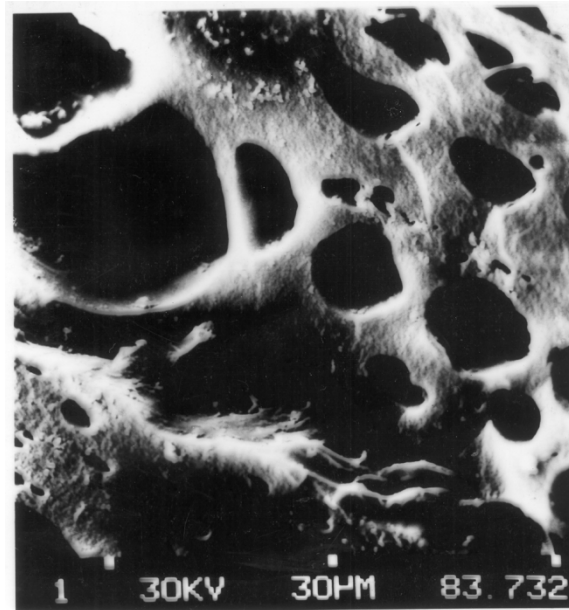
Zdroj: Ciahotný K.: Vlastnosti, výroba a použití
uhlíkatých adsorbentů; skriptum VŠCHT Praha,
2005

Vysvětlení jednotlivých pojmů

BET povrch

celková plocha
vnitřních volných
prostor (pórů)
nacházejících se v
uhlíkatém
adsorbentu vztažená
na jednotku
hmotnosti
adsorbentu

BET = Brunauer,
Emmet, Teller



Objem pórů

celkový objem vnitřních
volných prostor (pórů)
nacházejících se v
uhlíkatém adsorbentu

Rozdělení pórů podle
velikostí:

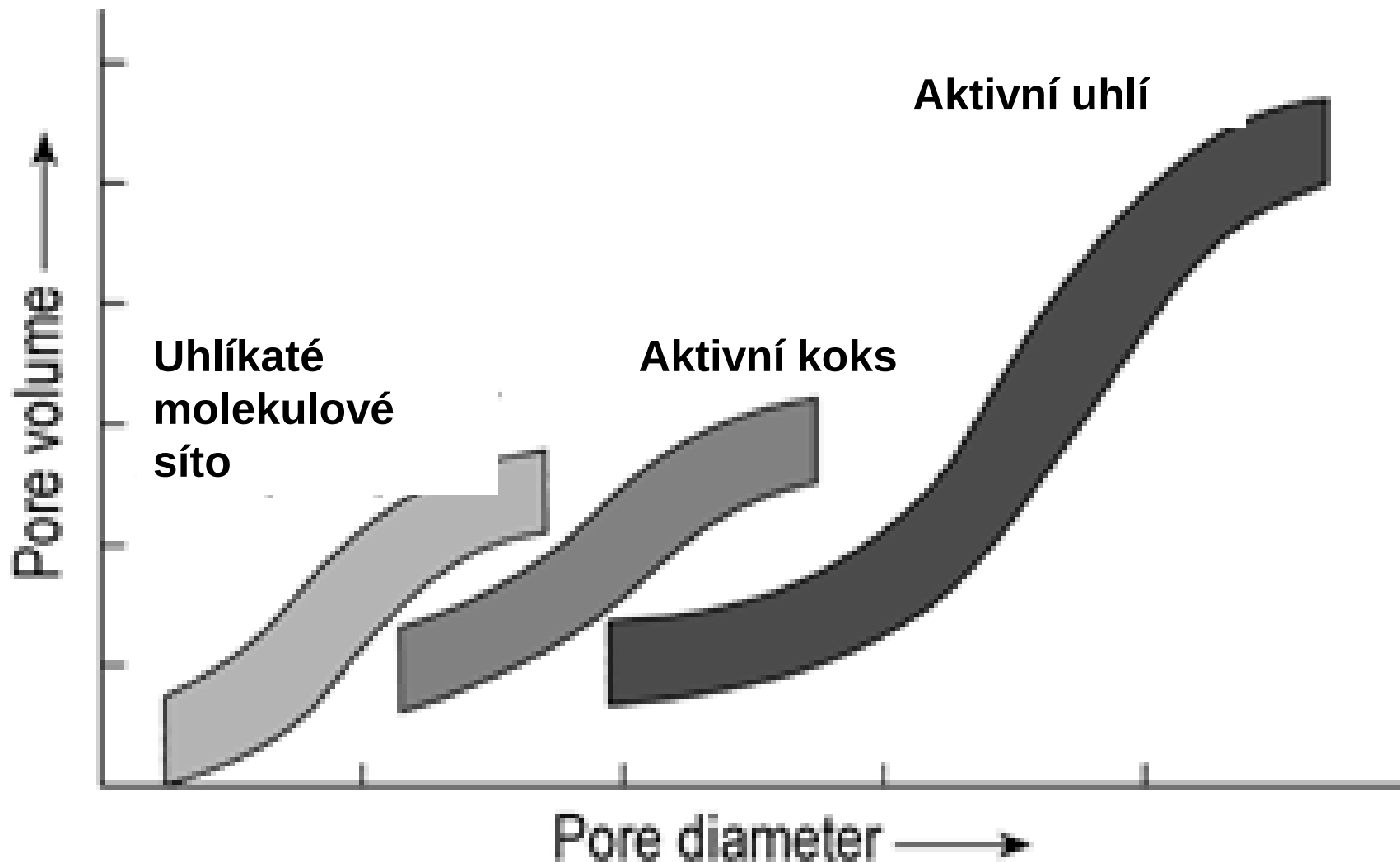
- submikropóry < 0,5 nm
- mikropóry < 2 nm
- mezopóry: 2 – 50 nm
- makropóry: > 50 nm

adsorpce probíhá v submikro a mikropórech, v mezopórech nastává kapilární kondenzace, makropóry slouží jako transportní póry

*Zdroj: Ciahotný K.: Vlastnosti, výroba a použití
uhlíkatých adsorbentů; skriptum VŠCHT Praha,
2005*

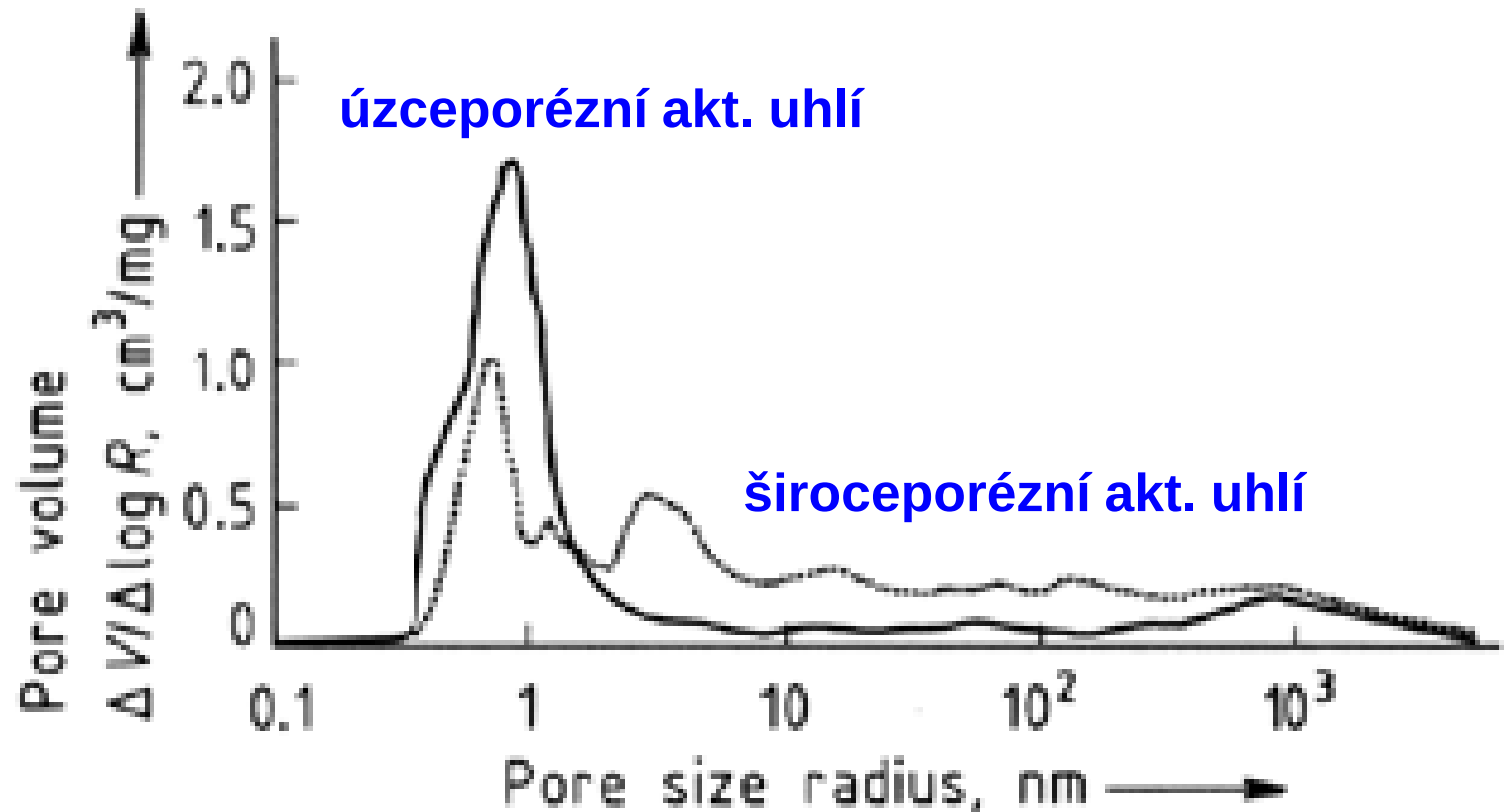


Póry v jednotlivých druzích uhlíkatých adsorbentů



Zdroj: von Kienle H., Bäder E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung; Enke Verlag, 1980

Rozdíly v porézní struktuře jednotlivých aktivních uhlí



Zdroj: von Kienle H., Bäder E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung; Enke Verlag, 1980

Stanovení zdánlivé hustoty adsorbentů

- používá se tekutina, která za normálního tlaku neproniká do porézního systému (rtuť)
- stanovení je možné provádět s použitím klasických pyknometrů pro měření hustoty látek
- při měření se zjistí objem adsorbentu včetně pórů
- zdánlivá hustota adsorbentu je jeho hmotnost vztažena na tento objem

Stanovení sypné hmotnosti adsorbentů

- adsorbent se nasype do odměrného válce přes trychtýř umístěný těsně nad válcem
- neprovádí se žádné zhutňování materiálu (např. poklepy nebo vibracemi)
- vážením se zjistí hmotnost nasypaného objemu adsorbentu
- z hmotnosti a objemu adsorbentu se vypočte jeho sypná hmotnost
- je nutné pracovat s větším objemem materiálu (aspoň 250 ml)

Stanovení skutečné hustoty adsorbentů

- nejjednodušeji se provádí pomocí heliového pyknometru
- je možné použít i klasický pyknometr s náplní methanolu nebo petrolétheru
- pro úplnou saturaci porézní struktury sorbentu organickou tekutinou je nutné sorbent s rozpouštědlem zahřát k varu a poté zpět ochladit na teplotu měření
- z hmotnosti adsorbentu, rozdílu objemu prázdného pyknometru a objemu přidaného rozpouštědla se vypočte skutečná hustota adsorbentu

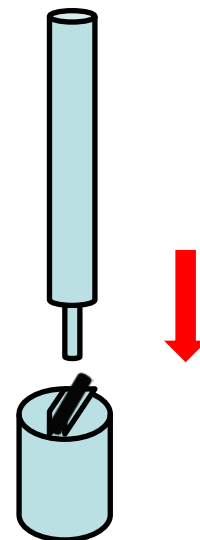
Využití údajů o sypné hmotnosti, zdánlivé a skutečné hustotě

- mezerovitost = $(\text{zdánlivá hustota} - \text{sypná hmotnost}) / \text{zdánlivá hustota} * 100$
- udává % podíl mezer (prostorů mimo zrn adsorbentu) ve vrstvě adsorpčního materiálu
- porozita = $(\text{skutečná hustota} - \text{zdánlivá hustota}) / \text{skutečná hustota} * 100$
- udává % podíl pórů v zrnech adsorbentu

Stanovení pevnosti výlisků sorbentů

- mechanická pevnost výlisků se zjišťuje ve speciálním zařízení jejich stlačováním až do rozpadu výlisku
- měří se síla potřebná k destrukci výlisku
- je nutné otestovat aspoň 20 ks výlisků daného adsorbentu a měření pak statisticky vyhodnotit
- pro použití v technické praxi musí výlisky adsorbentu vydržet stlačování silou aspoň 90 N, aniž dojde k jejich destrukci
- výlisky s nižší pevností mají tendenci se v adsorbéru rozpadat

Přístroj Kahl používaný ke stanovení pevnosti výlisků sorbentů



Zdroj: Ciahotný K, fotoarchiv

Stanovení melasového čísla

- používá se při testování práškového aktivního uhlí pro cukrovarnický průmysl (rafinace cukru)
- při použití tohoto testu k testování kusových nebo formovaných druhů aktivního uhlí je potřeba adsorbent nejdříve rozemlít na prášek
- jedná se o subjektivní metodu, která nedovoluje srovnávat výsledky různých testů mezi sebou
- melasové číslo udává množství aktivního uhlí v gramech, které je nutné přidat k 1 litru roztoku melasy, aby intenzita jeho zbarvení klesla na polovinu

Stanovení melasového čísla

Postup testu:

- spektrometrem se změří intenzita zabarvení roztoku melasy při určité vlnové délce, při které roztok nejvíce sorbuje světlo
- ke vzorkům roztoku se přidají různá množství práškového aktivního uhlí a po určité době působení (20 minut za stálého míchání směsi) se adsorbent odfiltruje
- ve filtrátech se spektrometricky zjistí stupeň jejich odbarvení
- z výsledků se extrapolací vypočte množství aktivního uhlí potřebné k 50 % odbarvení roztoku

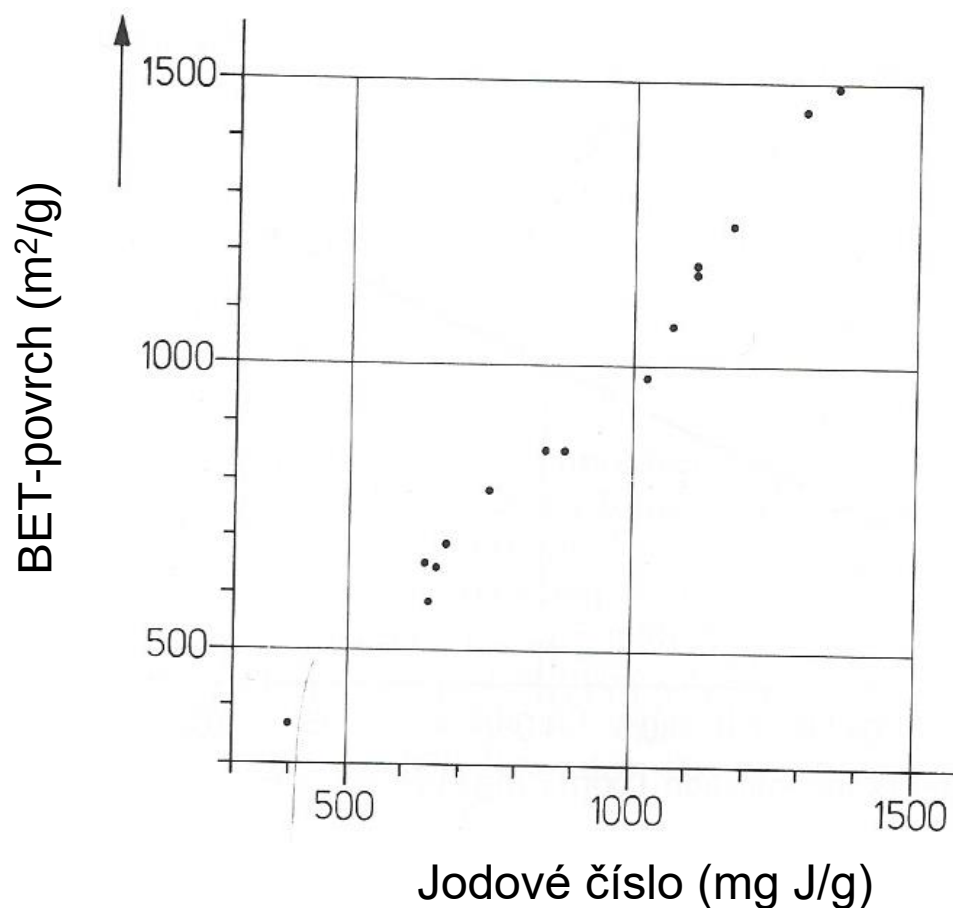
Adsorpce methylenové modři

- metoda umožňuje porovnat povrchy vzorků adsorbentů připadající na póry o průměru větším než 1,5 nm
- používá se roztok methylenové modři o koncentraci 1,5 g/litr
- 200 mg práškového aktivního uhlí se smíchá s určitým množstvím roztoku a míchá 5 minut. Pokud se roztok úplně odbarví, přidá se ke směsi další objem roztoku a opět se 5 minut míchá
- methylenové číslo udává množství roztoku methylenové modři v ml, které je schopen odbarvit přídavek 20 mg aktivního uhlí

Stanovení jodového čísla

- používá se postup podle ASTM D4607-94
- jodové číslo je množství jodu v miligramech, které adsorbuje 1 g aktivního uhlí, když zbytková koncentrace jódu v roztoku po ustavení adsorpční rovnováhy je 0,02 mol/l. Za těchto podmínek se obvykle dosáhne monomolekulárního pokrytí adsorbentu jodem
- jod se adsorbuje v pórech větších než 1 nm
- u běžných aktivních uhlí odpovídá přibližně hodnota jodového čísla BET-povrchu daného adsorbentu

Porovnání jodového čísla a BET povrchu různých vzorků aktivních uhlí



Zdroj: von Kienle H., Bäder E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung; Enke Verlag, 1980

Postup stanovení jodového čísla podle ASTM D4607-94

- připraví se roztok jodu ve vodě o koncentraci 0,2 mol/l obsahující jodid draselný; titrací sirnatanem sodným se stanoví přesná koncentrace jodu v roztoku
- do tří Erlennenmayerových baněk se naváží tři různá množství testovaného adsorbentu, do každé baňky se přidá 10 ml 5%ní kyseliny chlorovodíkové a na vařiči se baňky zahřejí k varu po dobu 30 sek.
- baňky se ochladí na laboratorní teplotu a poté se do každé z nich přidá 100 ml roztoku jodu a směs se 30 sek. míchá; poté se obsahy baněk přefiltrují přes papírové filtry, prvních 25 ml filtrátu se zlikviduje. Ze zbývajících filtrátů se odpipetuje vždy 25 ml, ve kterých se titrací sirnatanem stanoví zbytkový obsah jodu.
- z naměřených údajů se vypočtou sorbovaná množství jodu a interpolací se určí množství jodu odpovídající zbytkové koncentraci jodu v roztoku 0,02 ml/litr.

Adsorpce tetrachlormethanu

- používá se postup podle ASTM D3467-76; metoda je určena k testování kusových a formovaných druhů adsorbentů určených k čištění plyných směsí
- skleněný adsorbér se naplní testovaným sorbentem tak, aby výška vrstvy sorbentu činila 10 cm; adsorbentem se prosává vzduch obsahující páry tetrachlormethanu; sycení vzduchu se provádí v probublávací baňce s tetrachlormethanem chlazené na 0 °C; rychlost proudění vzduchu vrstvou adsorbentu je 16,7 cm/sek.
- vzduch z adsorbéru se vede do hořáku plynového kahanu přes měděnou spirálu; v okamžiku průniku tetrachlormethanu za adsorbér se plamen zbarví zeleně; doba průniku je měřítkem pro adsorpční kapacitu sorbentu
- sorbent se nasytí do rovnovážného stavu a gravimetricky se zjistí jeho sorpční kapacita pro tetrachlormethan



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



8. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

8. přednáška: Uhlíkaté adsorbenty a jejich výroba

Obsah přednášky:

- Historie výroby uhlíkatých adsorbentů v Čechách.
- Základní druhy uhlíkatých adsorbentů.
- Výroba aktivního koksu.
- Výroba aktivního uhlí a uhlíkatých molekulových sít.
- Výroba aktivních sazí.

Historie výroby uhlíkatých adsorpčních materiálů

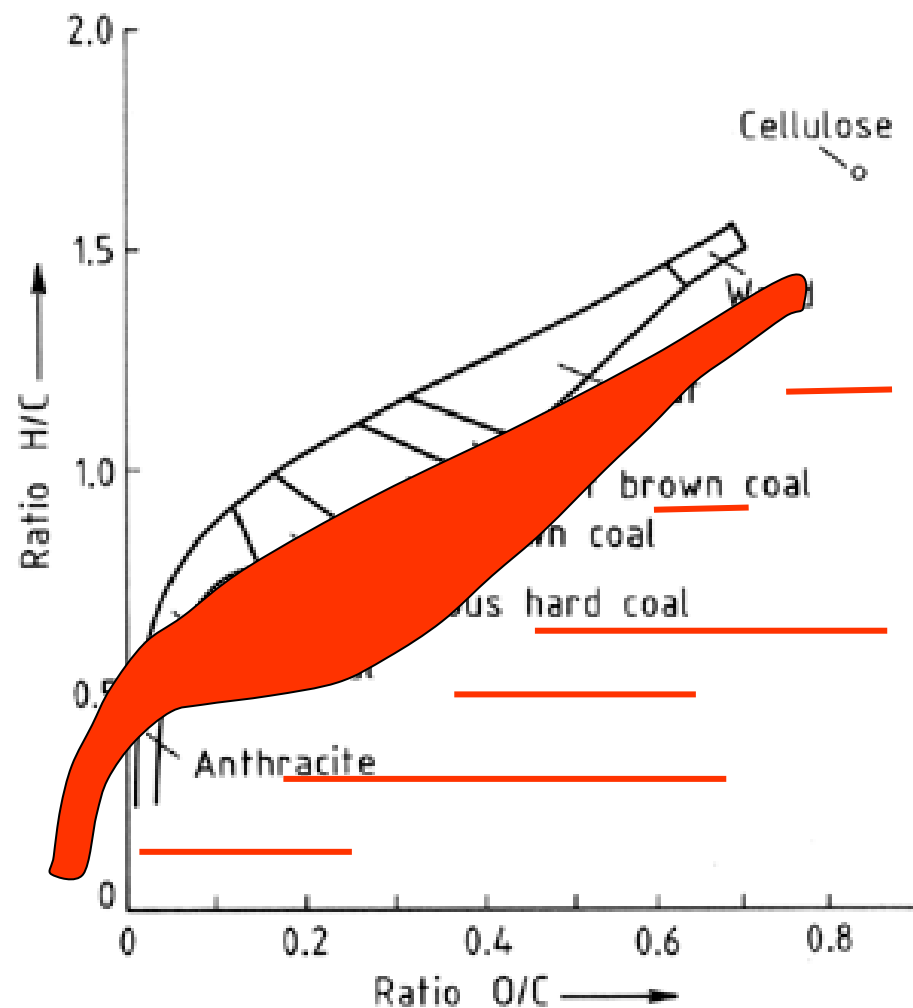
- ~ 1800 rafinace cukru s použitím dřevného uhlí
 - ~ 1820 použití spódiu v cukrovarnickém průmyslu
 - ~ 1900 výroba aktivního uhlí ze dřeva chemickou a termickou aktivací
 - ~ 1910 první výrobní zařízení na výrobu aktivního uhlí termickou aktivací (Ratiboř, Polsko)
 - ~ 1915 první výrobní zařízení na výrobu aktivního uhlí chemickou aktivací (Ústí nad Labem)
- od r. 1910 použití aktivního uhlí k odbarvování různých produktů v potravinářském a chemickém průmyslu
- ~ 1920 vývoj formovaných druhů aktivního uhlí
 - ~ 1930 použití aktivního uhlí pro adsorpci par a plynů
 - ~ 1950 vývoj impregnovaných druhů aktivního uhlí
 - ~ 1975 vývoj a použití aktivního koksu a uhlíkatých molekulových sít
 - ~ 1980 masové použití uhlíkatých adsorbentů v ochraně životního prostředí
 - ~ 1990 vývoj, výroba a použití uhlíkatých vláken, uhlíkatých tkanin a aktivních sazí

Uhlíkaté adsorpční materiály

Vyrábějí se následující druhy uhlíkatých adsorpčních materiálů:

- aktivní uhlí
- aktivní koks
- uhlíkatá molekulová síta
- uhlíkatá vlákna a tkaniny
- aktivní saze Chezacarb
- *organické polymery (pro analytické účely)*
- *Sorbeum – adsorbent na bázi grafitu*
- *adsorbenty na bázi grafenu (atomární uhlíkové vrstvy o různých strukturách uspořádané nad sebou)*

Suroviny vhodné pro výrobu uhlíkatých adsorbentů



Zdroj: Ulmann: Encyklopedie průmyslové chemie, 2010

Princip výroby uhlíkatých adsorbentů

Rozlišujeme tzv. termický a chemický způsob výroby uhlíkatých adsorbentů.

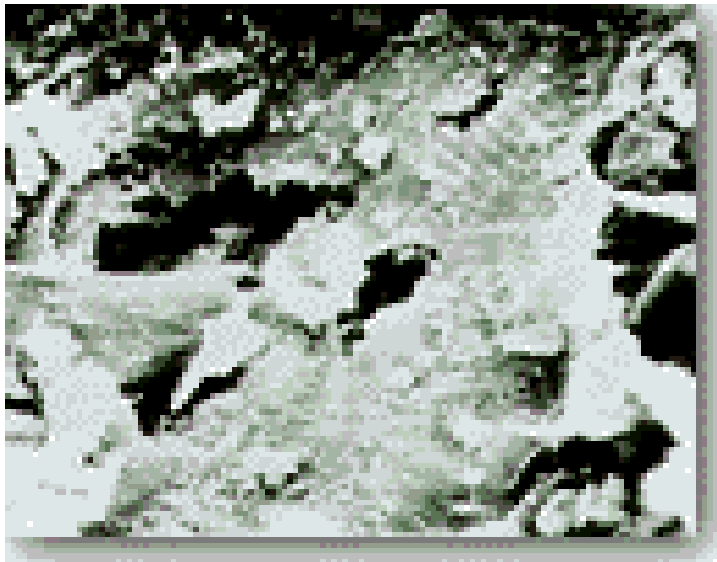
- při termickém způsobu výroby se surovina nejdříve karbonizuje při teplotách do 600 °C, při čemž dojde k odstranění těkavých látek a zuhelnatění materiálu; jeho porézní systém je málo rozvinut, protože je zanesen pyrolýzním uhlíkem
- ve druhé kroku se proto poloprodukt aktivuje; při aktivaci se odstraňuje pyrolýzní uhlík reakcí s vodní parou nebo oxidem uhličitým; tím se vytváří rozsáhlý systém pórů



- při chemickém způsobu výroby se systém pórů vytváří působením chemických činidel se silnými dehydratačními účinky

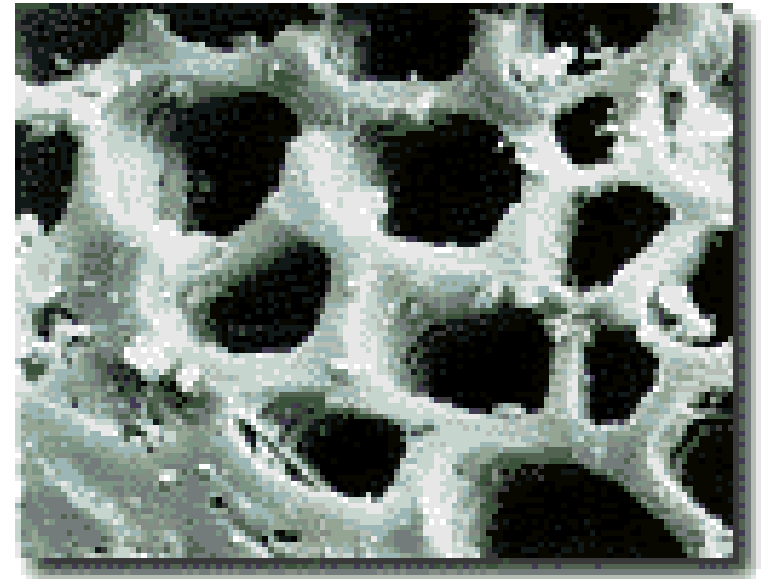
Znázornění principu aktivace

poloprodukt po karbonizaci



póry jsou zaneseny
pyrolýzním uhlíkem

produkt po aktivaci



amorfní pyrolýzní uhlík z
pórů je odstraněn



Zdroj: Prokeš O.: Výroba aktivního koksů z
černouhelných kalů; dizertační práce, VŠCHT
Praha, 2001

Schéma termické výroby uhlíkatých adsorbentů

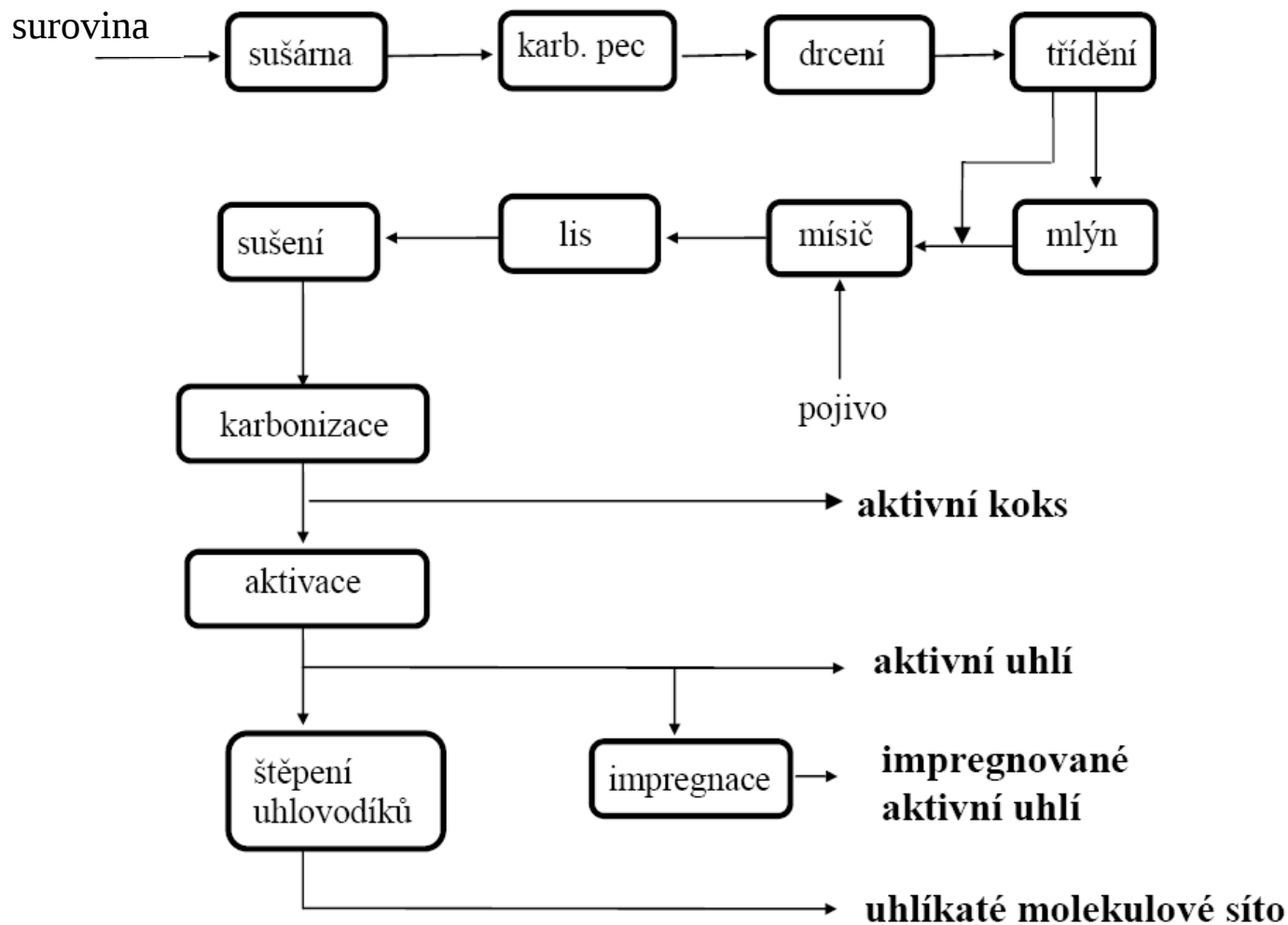
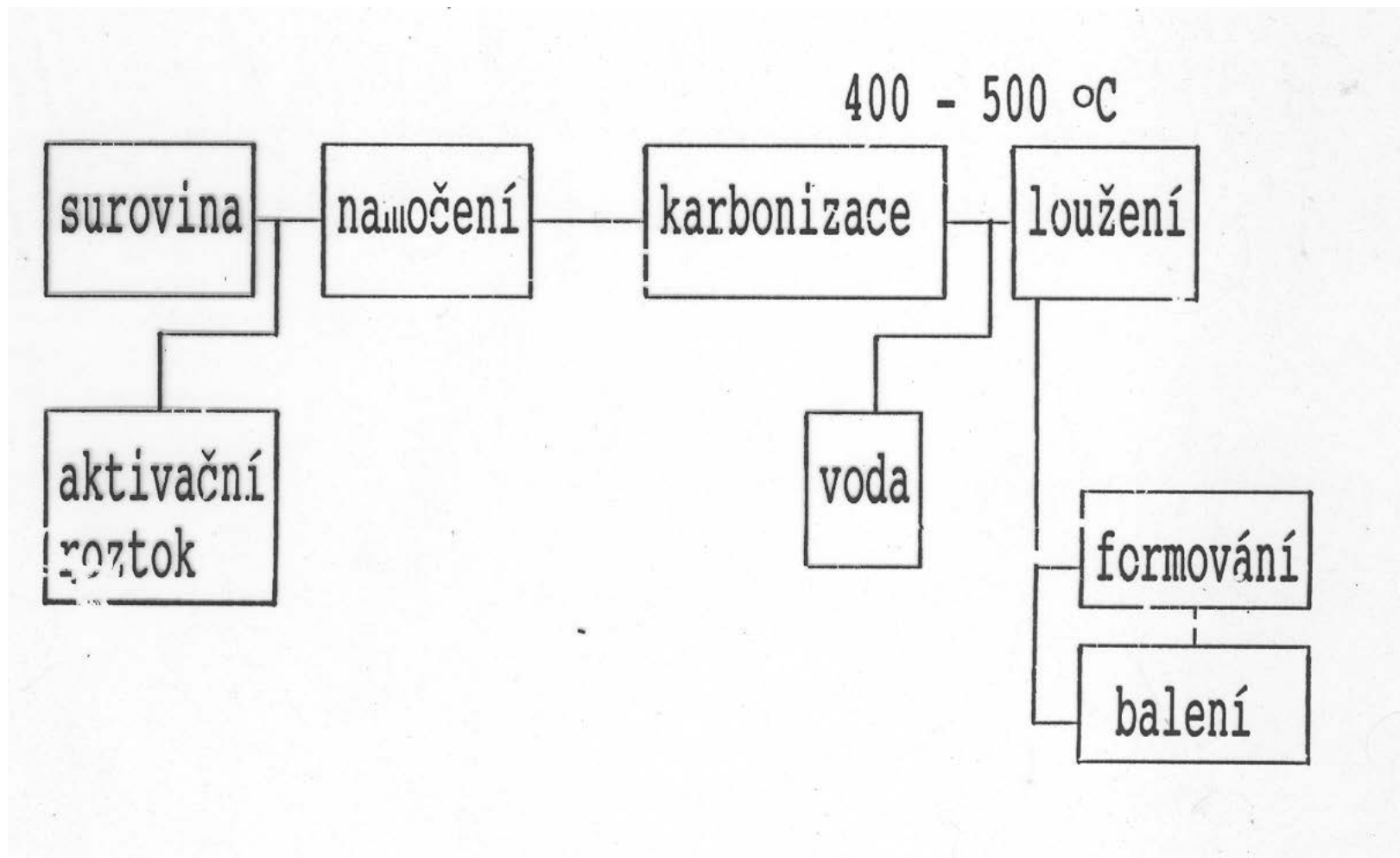
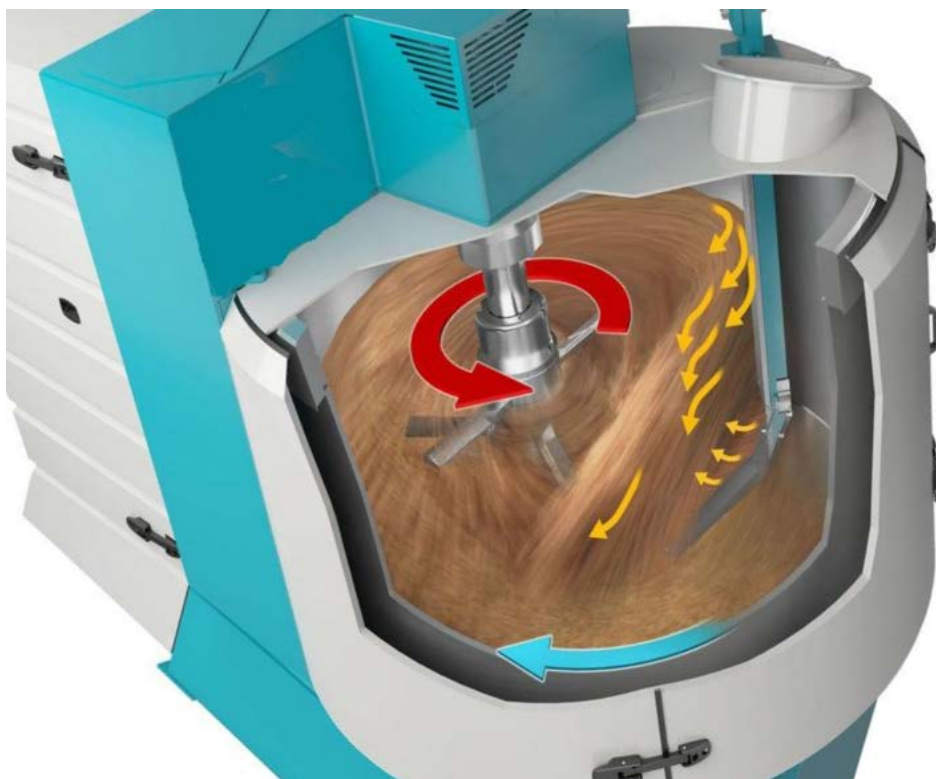


Schéma chemické výroby uhlíkatých adsorbentů



Rotační intenzivní mísič

znázornění funkce mísiče

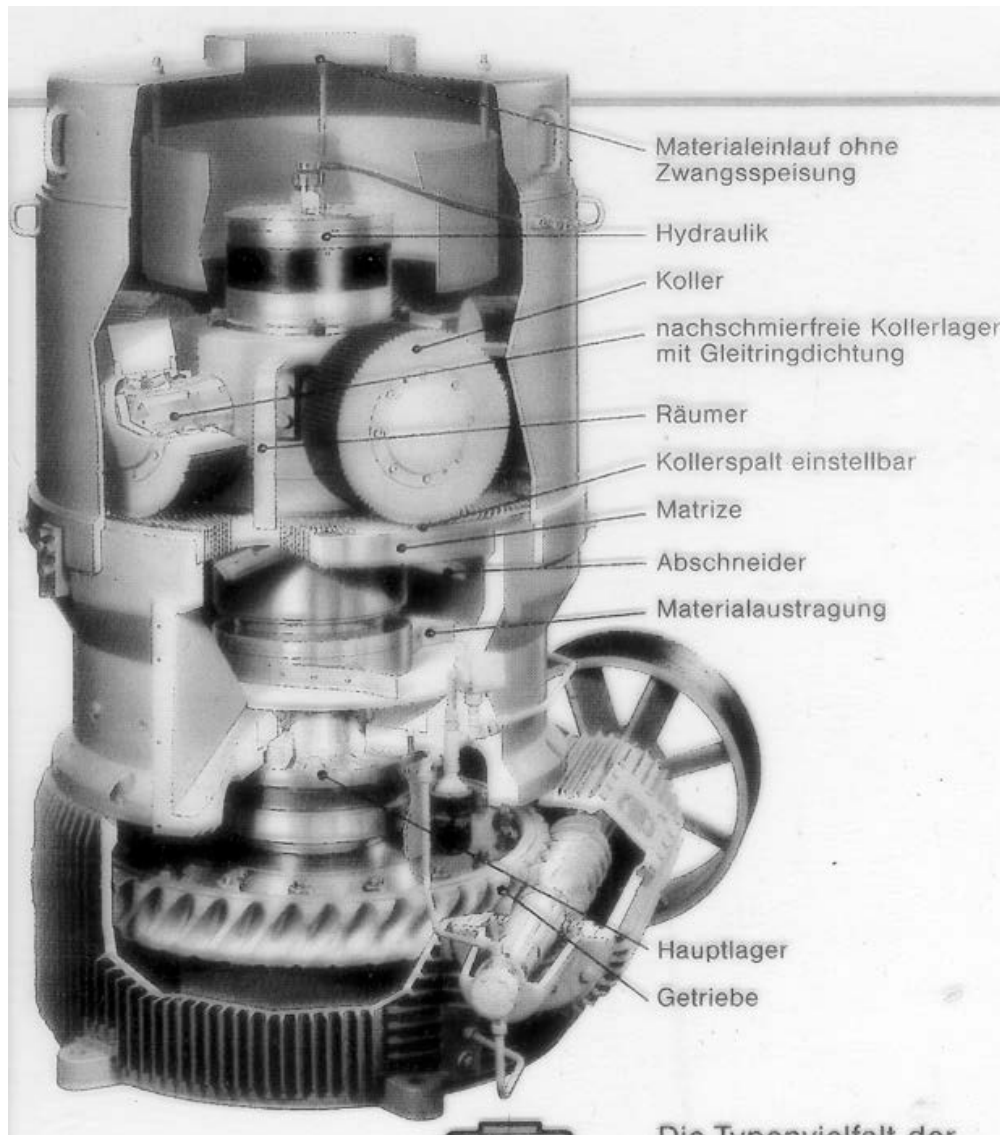


pohled do vnitřního prostoru

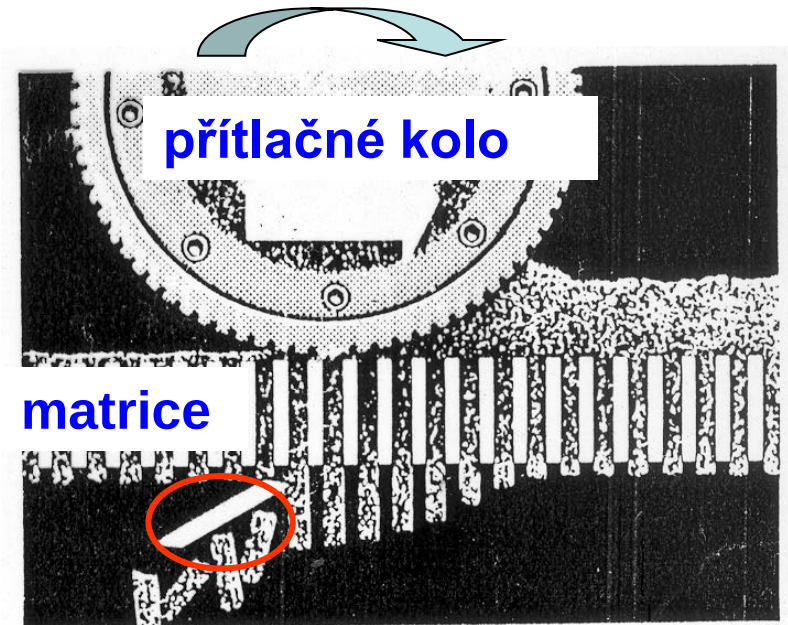


Zdroj: Prospekty firmy Eirich, 2001

Schéma extrudéru



princip extruze



odřezávací nůž

Zdroj: Prospekty firmy Kahl, 2003

Schéma fluidní aktivační pece

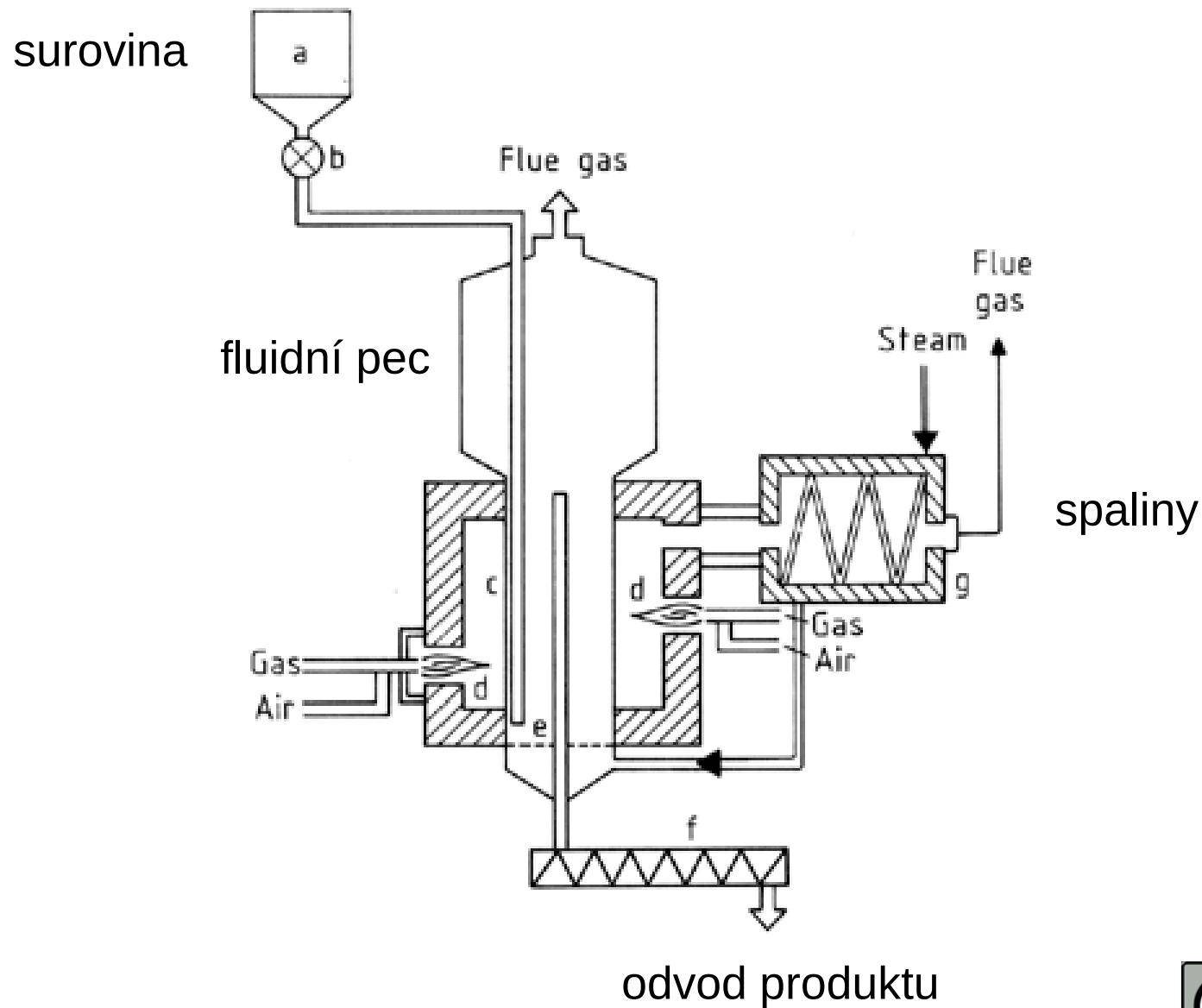


Schéma rotační aktivační pece

směr pohybu zpracovávané suroviny

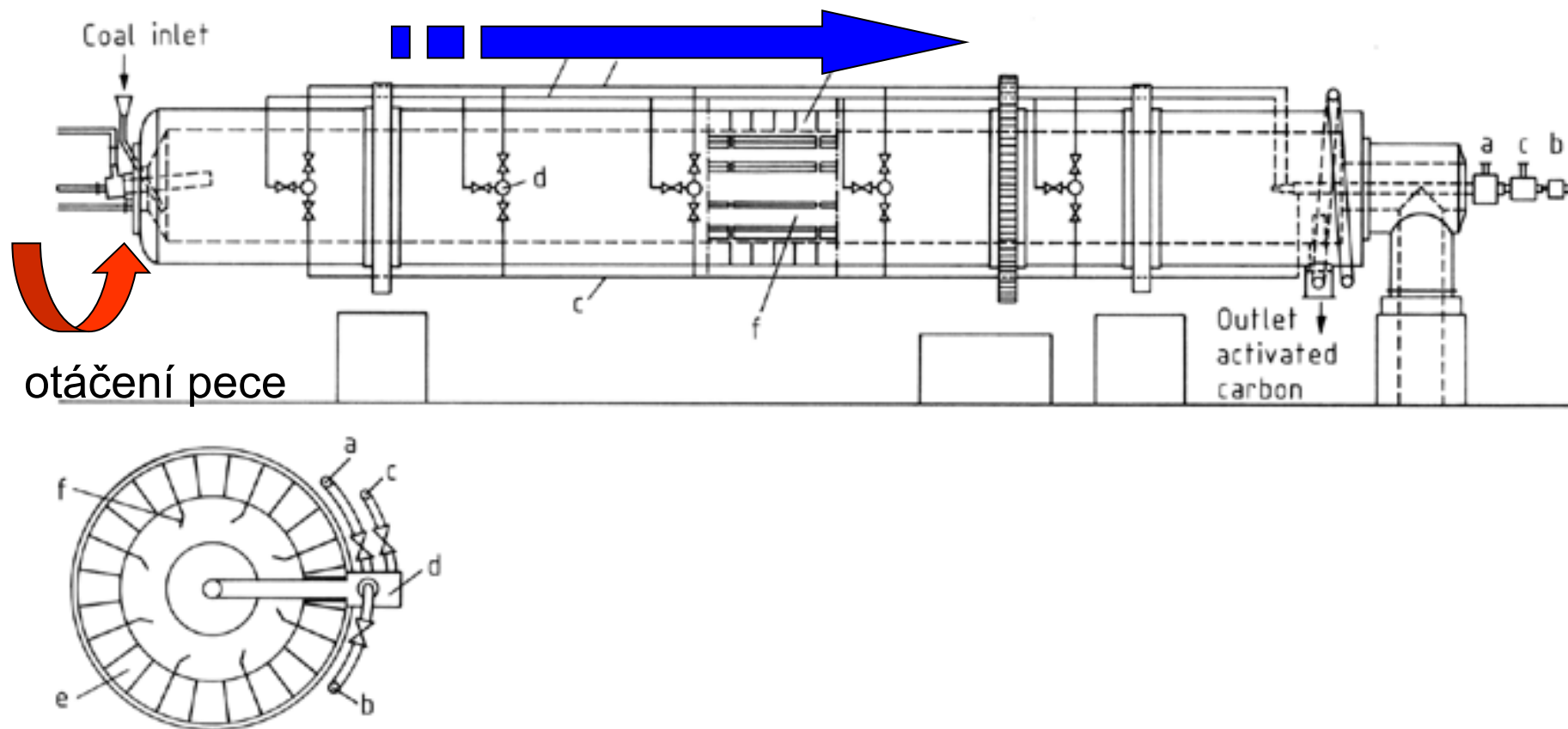
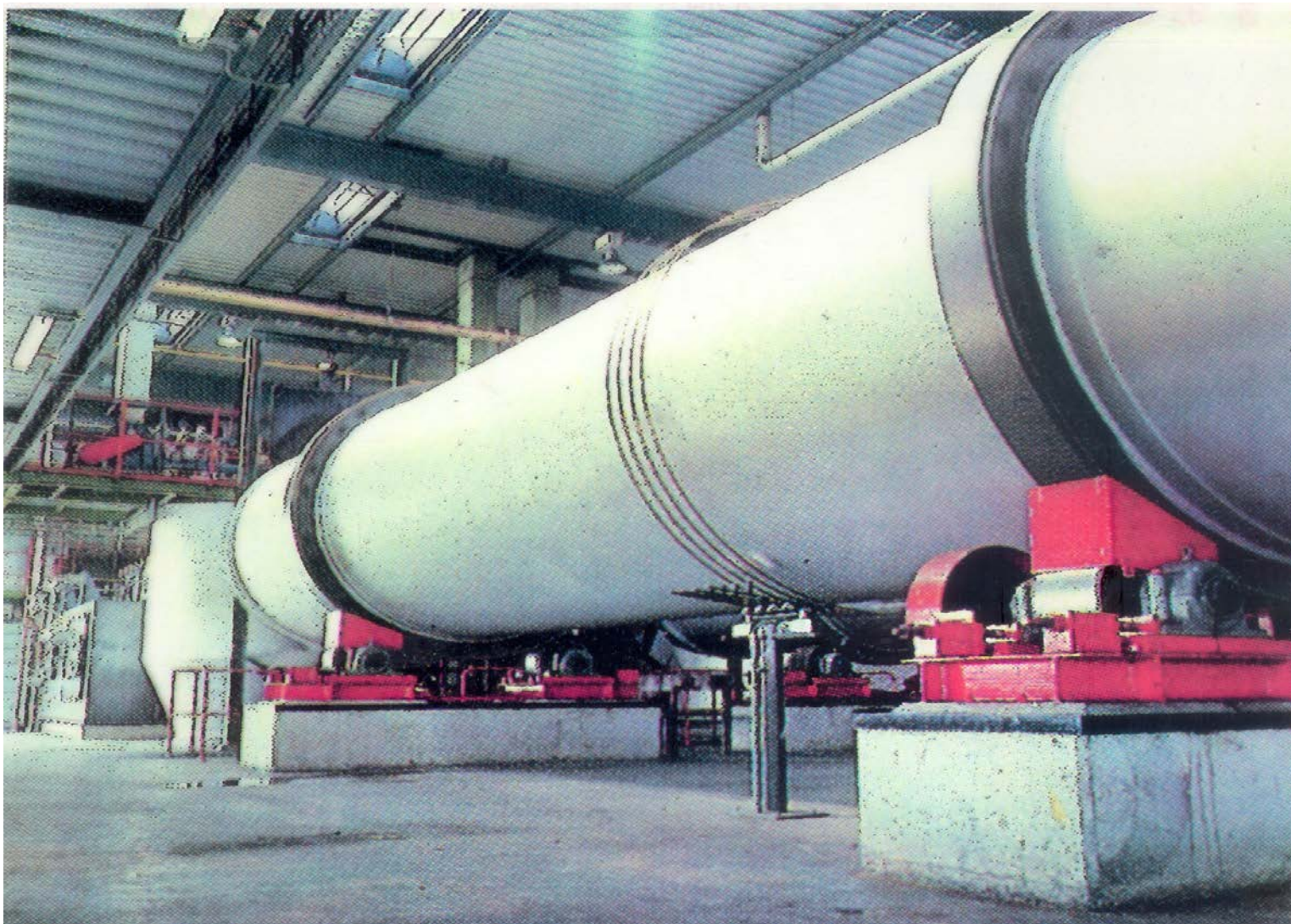


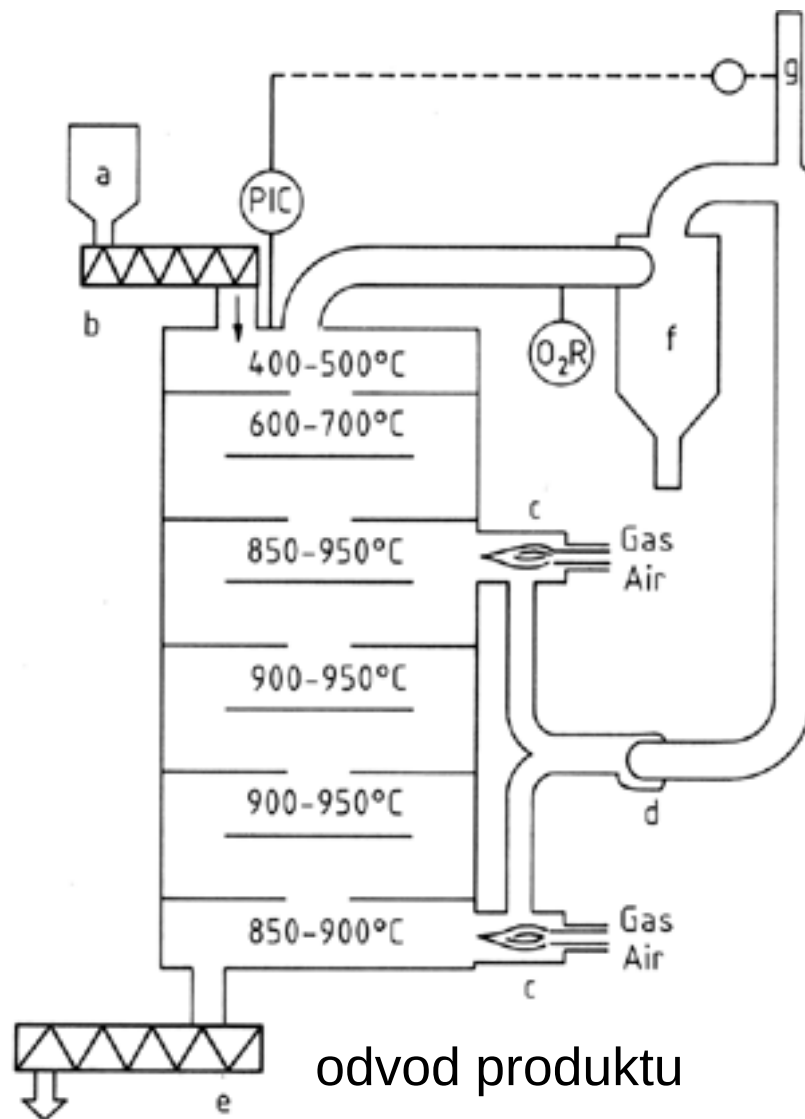
Foto rotační aktivační pece



Zdroj: Prospekty firmy Heidelberg Zement, 2000

Schéma kaskádové aktivační pece

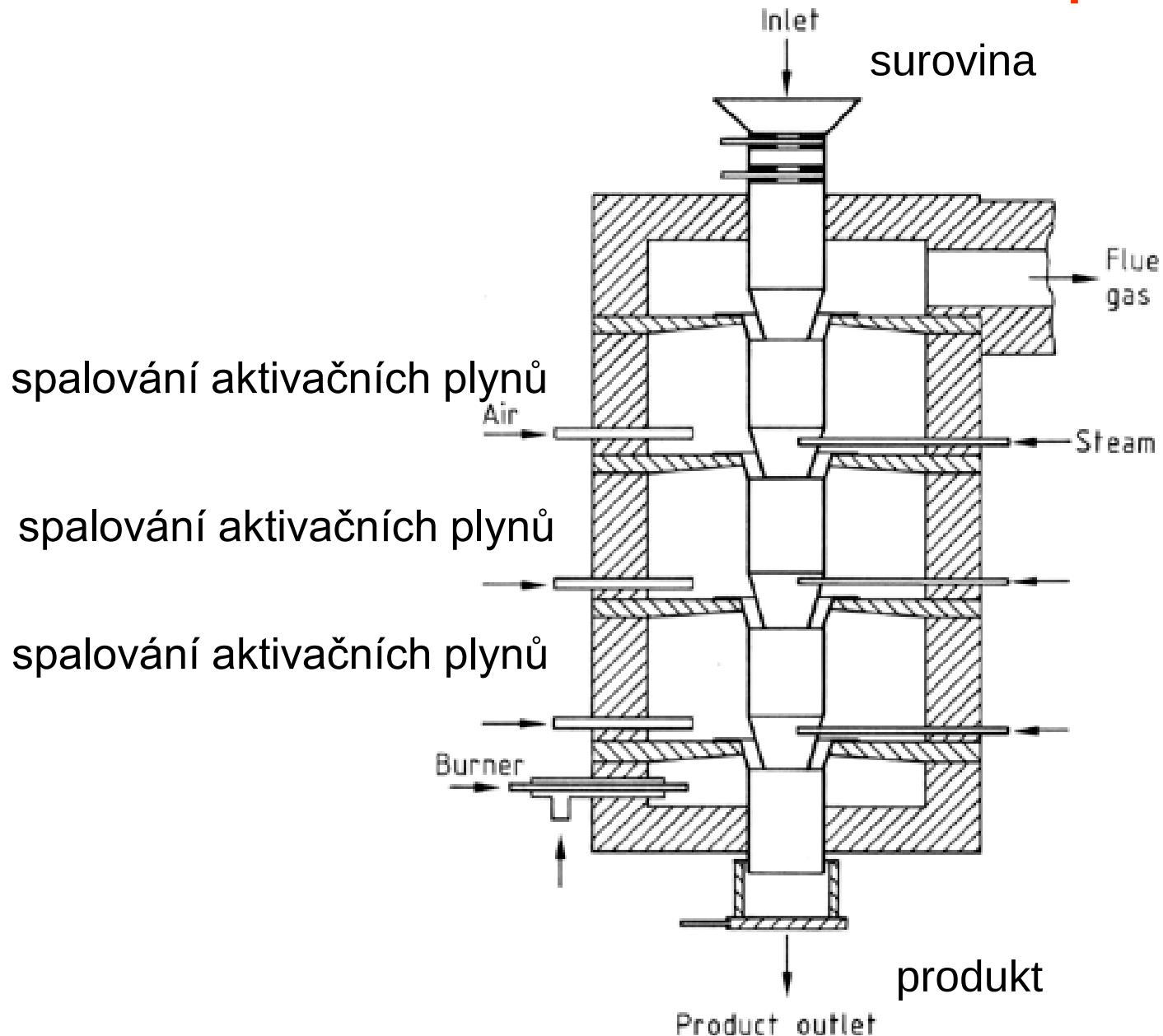
surovina



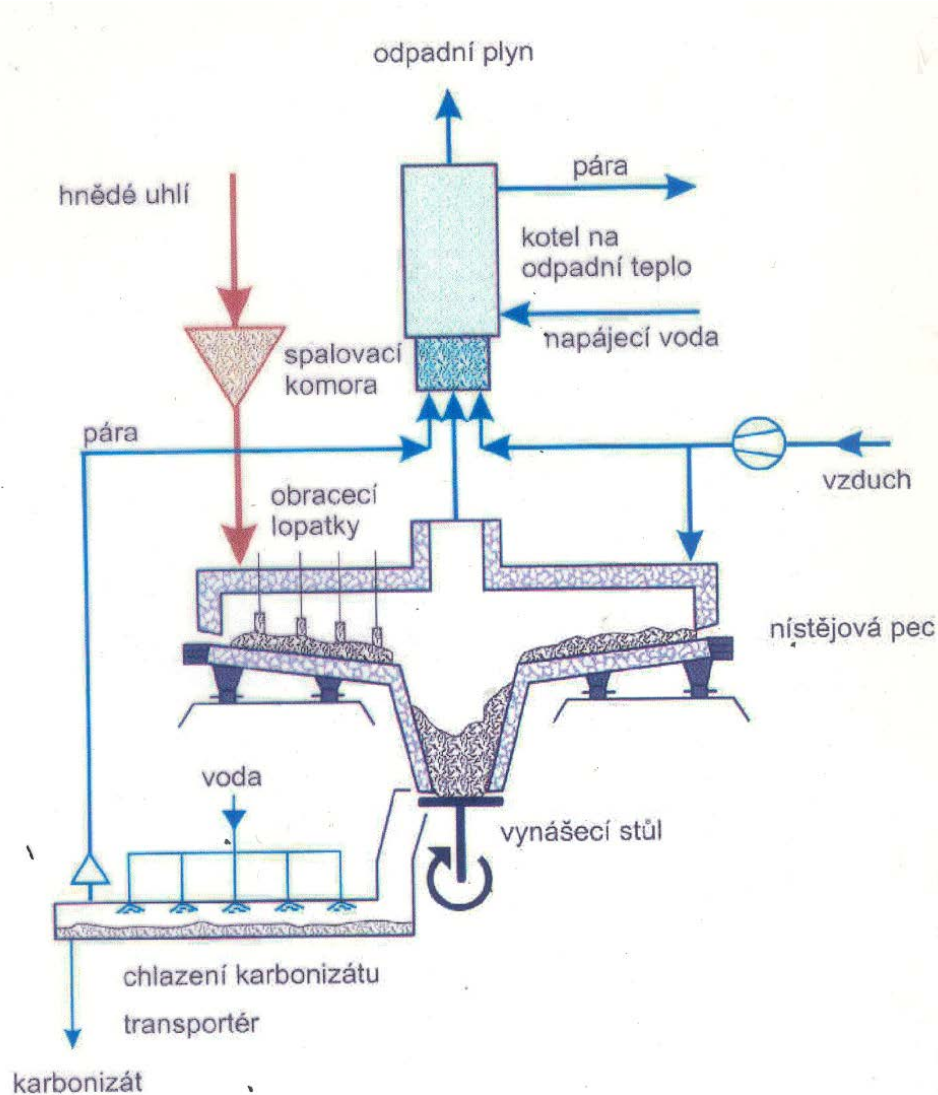
recirkulace
spalin

odvod produktu

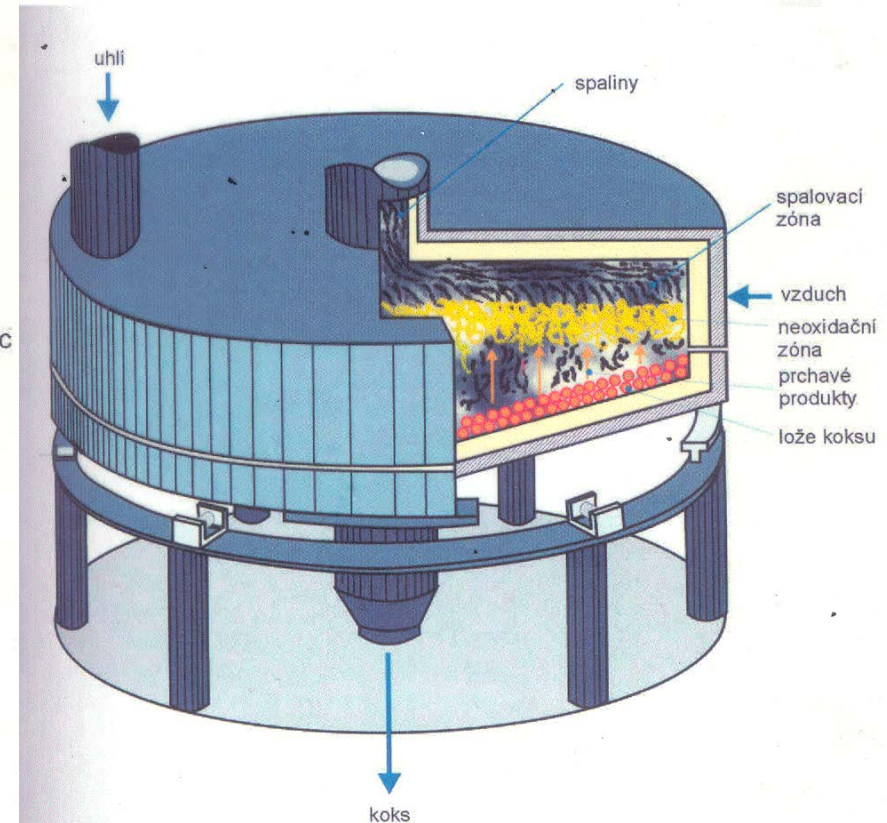
Schéma šachtové aktivační pece



Princip výroby aktivního koksu Rheinbraun



schématické znázornění nístějové pece



Zdroj: Roubíček V., Buchtele J.: Uhlí, zdroje, procesy, užití; 2002

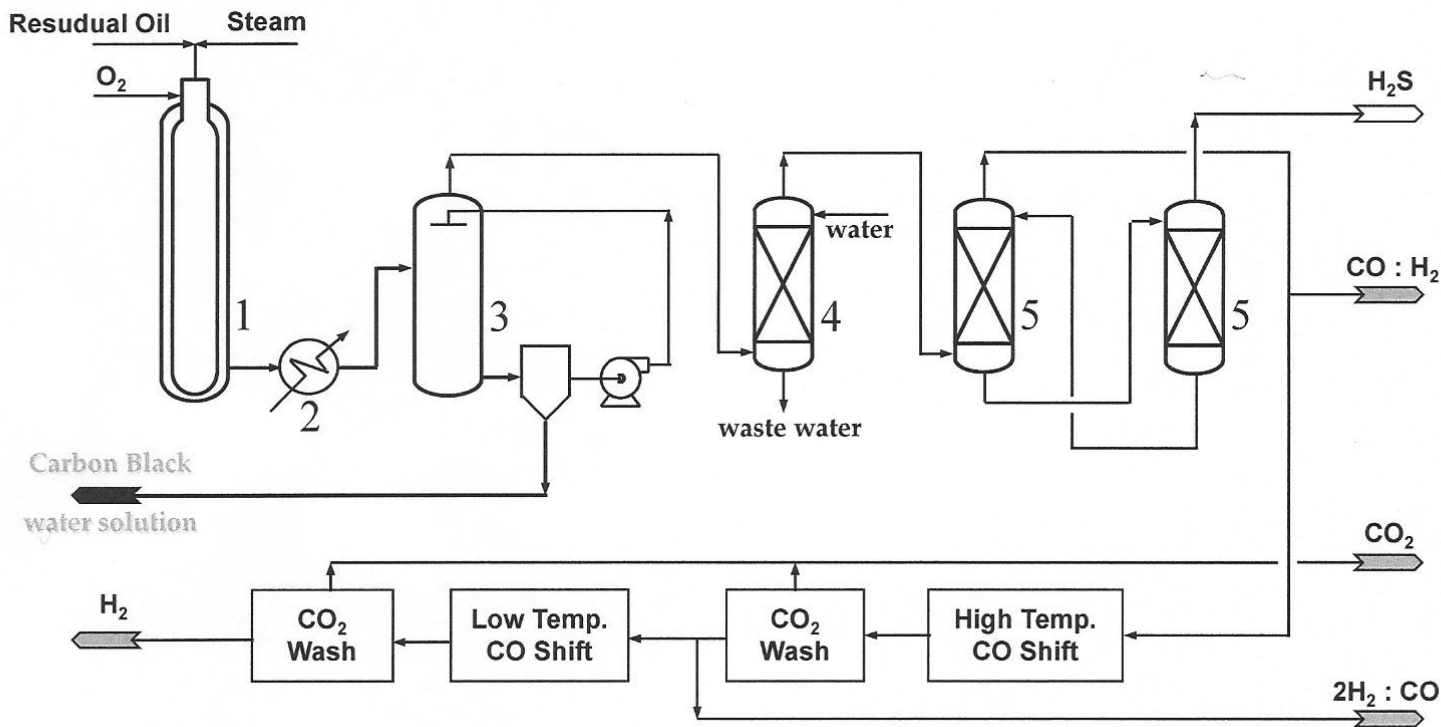
Výroba aktivního koksu Rheinbraun

- firma Rheinbraun vyrábí u Kolína n. Rýnem aktivní koks z nízkopopelnatého hnědého uhlí
- současný objem roční výroby činí asi 200 tis. tun
- karbonizace probíhá v nístějových pecích při teplotě 950 °C (v provozu jsou dvě identické pece)
- doba zdržení materiálu v peci je asi 45 minut
- nístějová pec je přímo otápěná spalováním těkavých produktů z karbonizace pod klenbou pece pomocí řízeného přívodu vzduchu

Výroba aktivních sazí Chezacarb

- Výroba je založena na parciální oxidací ropných zbytků.
- Jako hlavní produkt vzniká vodík, vedlejší produkt je sazová voda s obsahem sazí 6 – 18 g/l.
- V granulátoru se sazová voda míchá s granulačním benzínem – saze přejdou z vodné fáze do benzínu a vytvoří granule o velikosti částic 0,5 – 2,5 mm.
- Odtřídí se granule pod 0,7 mm, které se vrací do granulátoru, nadsítné se prodává jako produkt, příp. dále zpracovává.

Schéma výroby aktivních sazí Chezacarb v Unipetrolu RPA



1-reaktor; 2-chladič; 3-vodní sprcha; 4-absorpce kyanidů; 5 – vypírání H_2S

Zdroj: Srnka P.: Energetická bilance topné páry pro fluidní sušárny na výrobně sazí Chezacarb; diplomová práce, VŠCHT Praha, 2009



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Adsorpční procesy



9. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

9. přednáška: Anorganické adsorbenty a jejich výroba

Obsah přednášky:

- Typy anorganických adsorbentů.
- Silikagely a způsoby jejich výroby.
- Alumina, výroba a oblasti použití.
- Syntetické zeolity, výroba, struktura, použití.
- Přírodní zeolity.

Anorganické adsorpční materiály

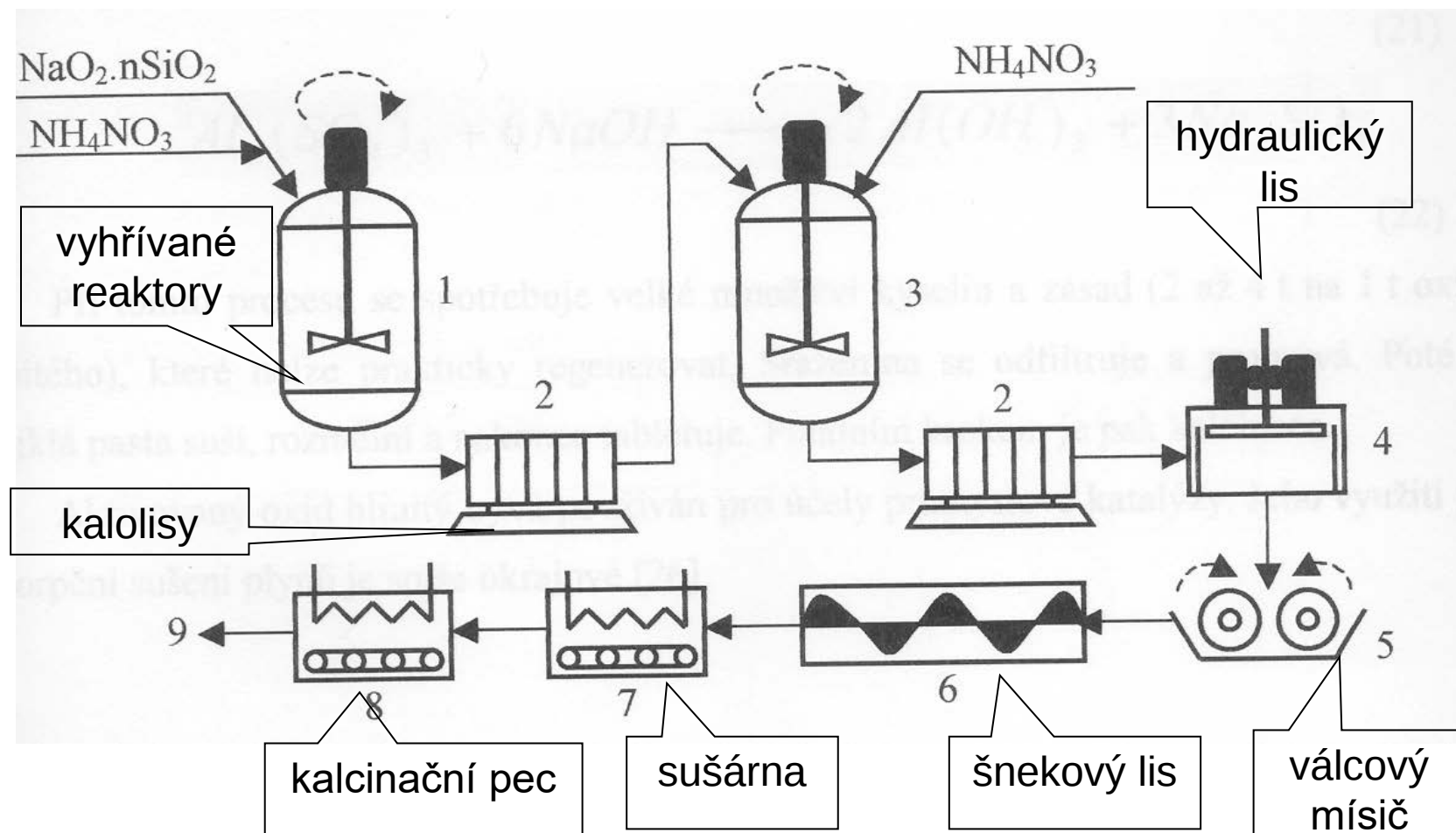
Mezi nejvýznamnější anorganické adsorbenty patří:

- silicagel
- alumina
- zeolitická molekulová síta
- přírodní zeolity
- Směsné adsorbenty (SiO_2 + aktivní uhlí)

Výroba silicagelu

- obsahuje min. 95 % SiO_2
- vyrábí se buď jako úzce porézní (průměr pórů do 3 nm) nebo široce porézní (průměr pórů cca 10 nm)
- vyrábí se většinou z alkalických křemičitanů působením kyseliny sírové nebo z roztoku dusičnanu amonného a vodního skla
- vzniklý hydrosol se promývá dalším dusičnanem amonným do úplného odstranění sodných iontů
- promytý gel se následně zahustí v lisu, plastifikuje ve válcovém mísiči, tvaruje ve šnekovém lisu nebo v talířovém granulátoru
- granule se pak suší v sušárně při 110 °C a následně kalcinují při 900 °C

Schéma výroby silicagelu



Chemické reakce při výrobě silicagelu

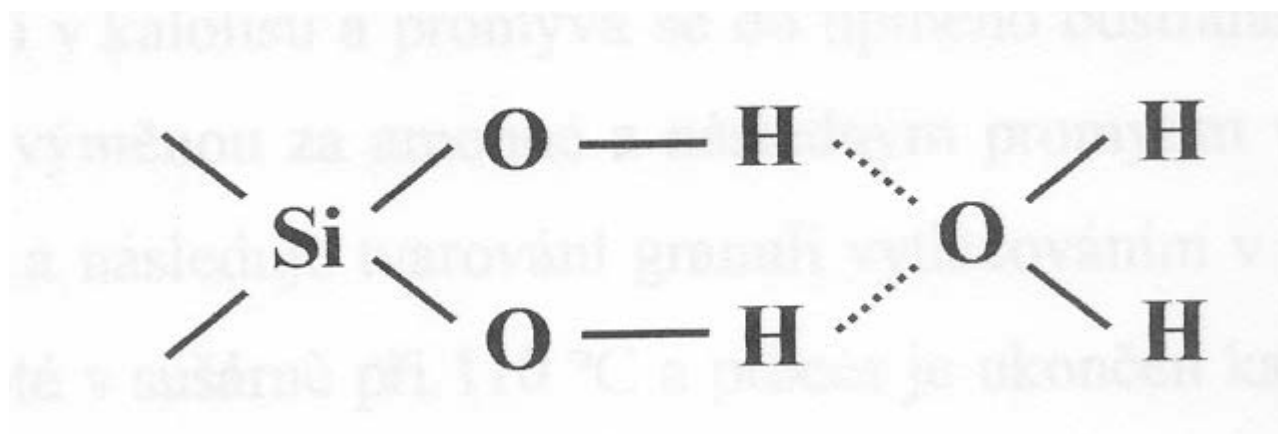
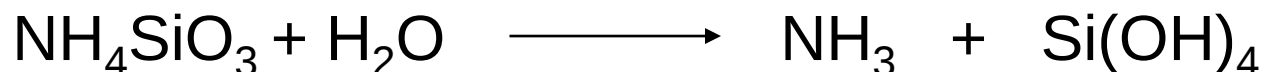
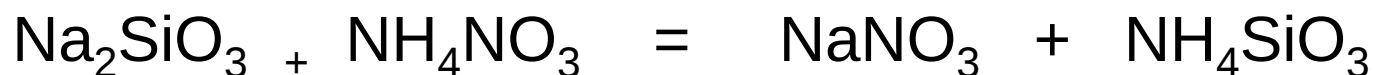
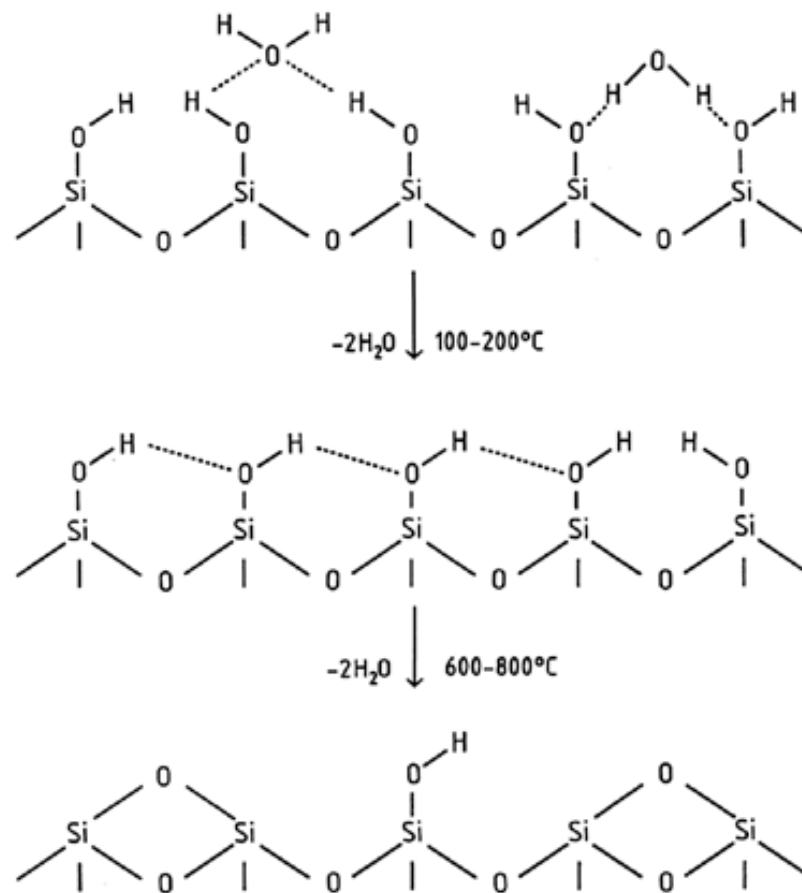


Schéma mechanismu dehydratace silicagelu



Zdroj: Ulmann: Encyklopedie průmyslové chemie, 2004

Indikátor nasycení silicagelu vodou

- používá se CoCl_2 , který v bezvodém stavu barví materiál modře; po nasycení vodou se barva mění na růžovou
- v hexahydrátu CoCl_2 je Co^{2+} obklopen 6 molekulami vody– vytváří komplexní aquakation $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- odstraněním vody vzniká komplexní anion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$
- tato změna je doprovázena barevným přechodem z růžové na modrou

Použití silicagelu

- sušení plynů
- adsorpce par polárních látek
- prostředek pro zajištění nízké rel. vlhkosti zboží přepravovaného po moři

Výroba aluminy

- jako adsorbent nebo nosič katalyzátoru se používá tzv. γ alumina
- vyrábí se kalcinací trihydrátu nebo monohydrátu hydroxidu hlinitého
- velikost vnitřního povrchu a objemu pórů závisí na množství vody a obsahu alkalických kovů a kovů alkalických zemin

Použití aluminu

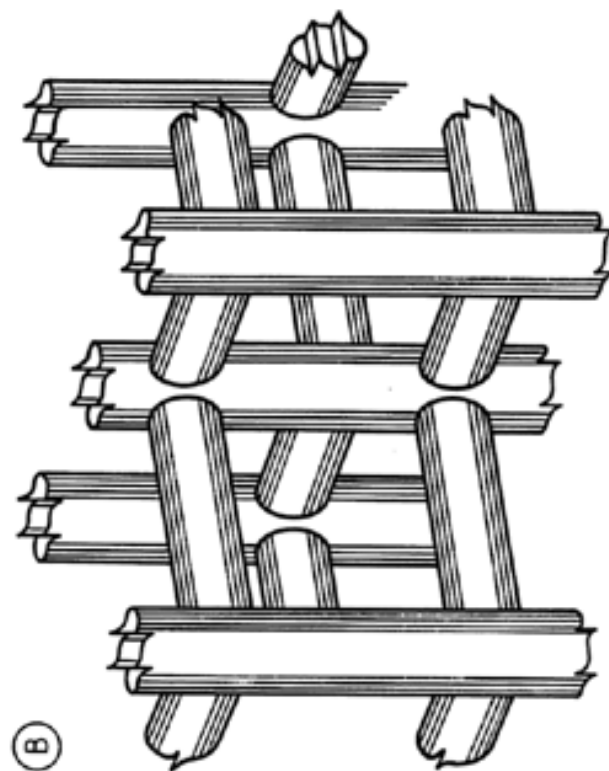
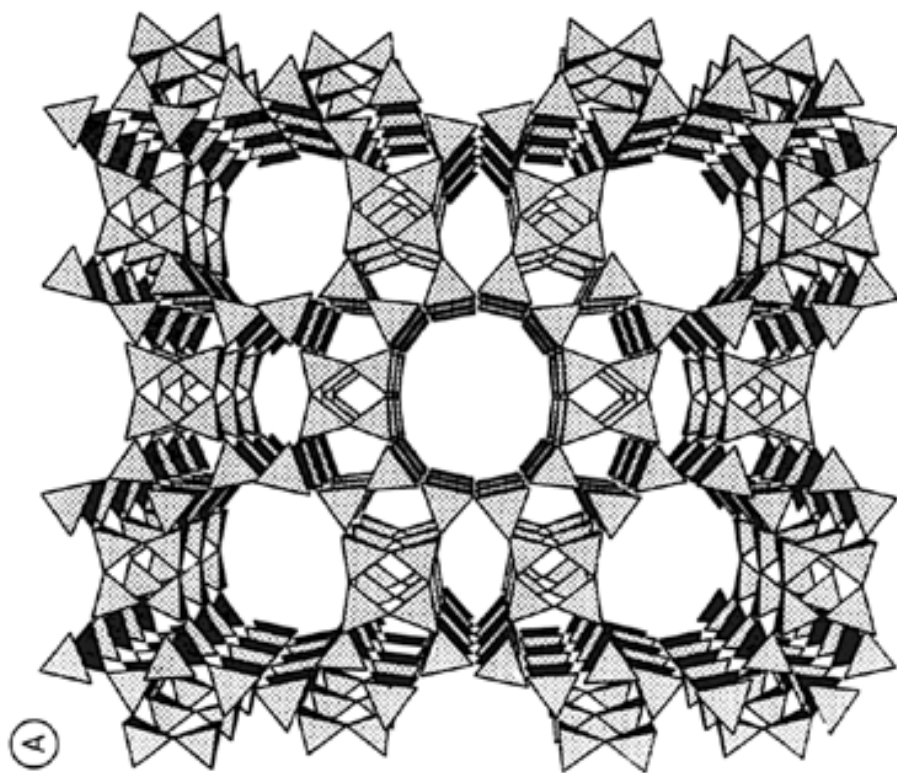
- nosič katalyzátoru
- adsorbent pro zachyt polárních látek
- teplosměnný materiál

Zeolitické adsorbenty

- jsou to látky na bázi hlinitokřemičitanů obsahující ve své struktuře volné ionty Na, K a Ca
- zeo = vroucí, lithos = kámen
- chemické složení odpovídá vzorci $(M^+_2, M^{2+})O \cdot Al_2O_3 \cdot gSiO_2 \cdot zH_2O$
- základními stavebními jednotkami jsou tetraedry SiO_4 (AlO_4)
- počet tetraedrů AlO_4 určuje záporný náboj mřížky, tetraedry SiO_4 jsou elektronově neutrální
- spolu sousedící tetraedry sdílejí jeden můstkový kyslíkový atom
- dva tetraedry AlO_4 se nikdy nenacházejí bezprostředně vedle sebe
- vlastnosti zeolitů rozhodujícím způsobem ovlivňuje poměr Si/Al

- velikost vstupních oken do kanálové struktury je v rozmezí 0,3 – 0,5 nm
- čím vyšší je obsah Si, tím vyšší tepelnou stabilitu má zeolit
- nositelem polarity zeolitu je Al; čím je ho v zeolitu více, tím více je zeolit polární
- se vzrůstajícím obsahem Al v zeolitu roste jeho výměnná kapacita (při použití jako iontoměniče)
- jednotlivé tetraedry se skládají do jednoduchých útvarů, které se opakují v celé struktuře zeolitu; tyto útvary se nazývají sekundární stavební jednotky
- centrální atomy (Si, Al) v těchto jednotkách tvoří body, které jsou propojeny úsečkami (každá úsečka představuje jeden atom kyslíku)

Znázornění základní struktury zeolitů



Zdroj: kolektiv autorů: Atlas zeolitů, 1992

Sekundární stavební jednotky zeolitů



4



6



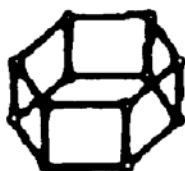
8



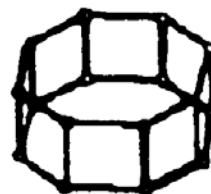
5



4-4



6-6



8-8



6-2



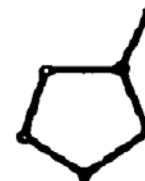
4-1



6≡1



5-2



5-1



4=1



4-4=1



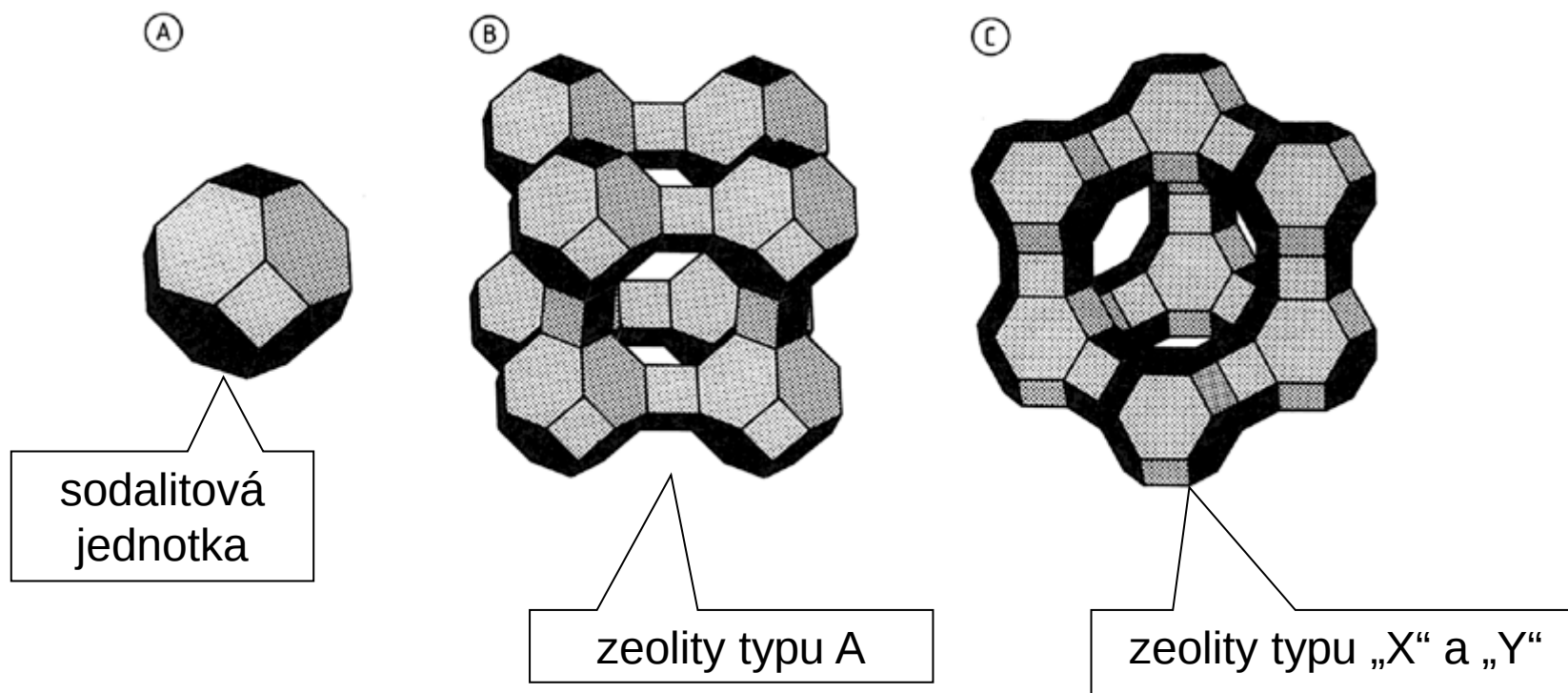
5-3



Spiro-5

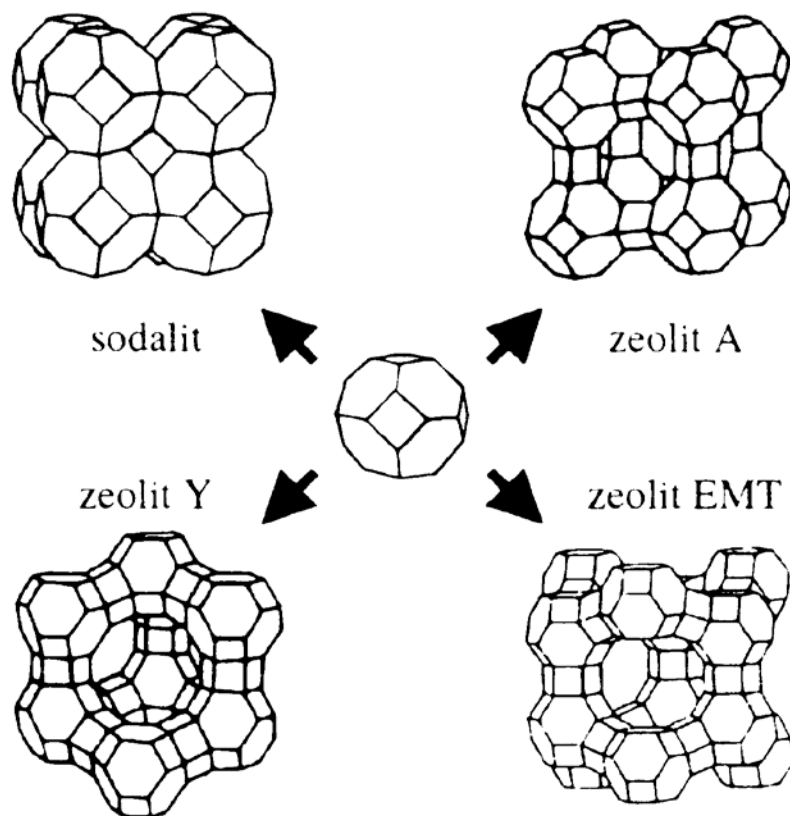
Zdroj: kolektiv autorů: Atlas zeolitů, 1992

Základní stavební struktura zeolitů



Zdroj: kolektiv autorů: Atlas zeolitů, 1992

Tvorba zeolitů spojováním sodalitových jednotek

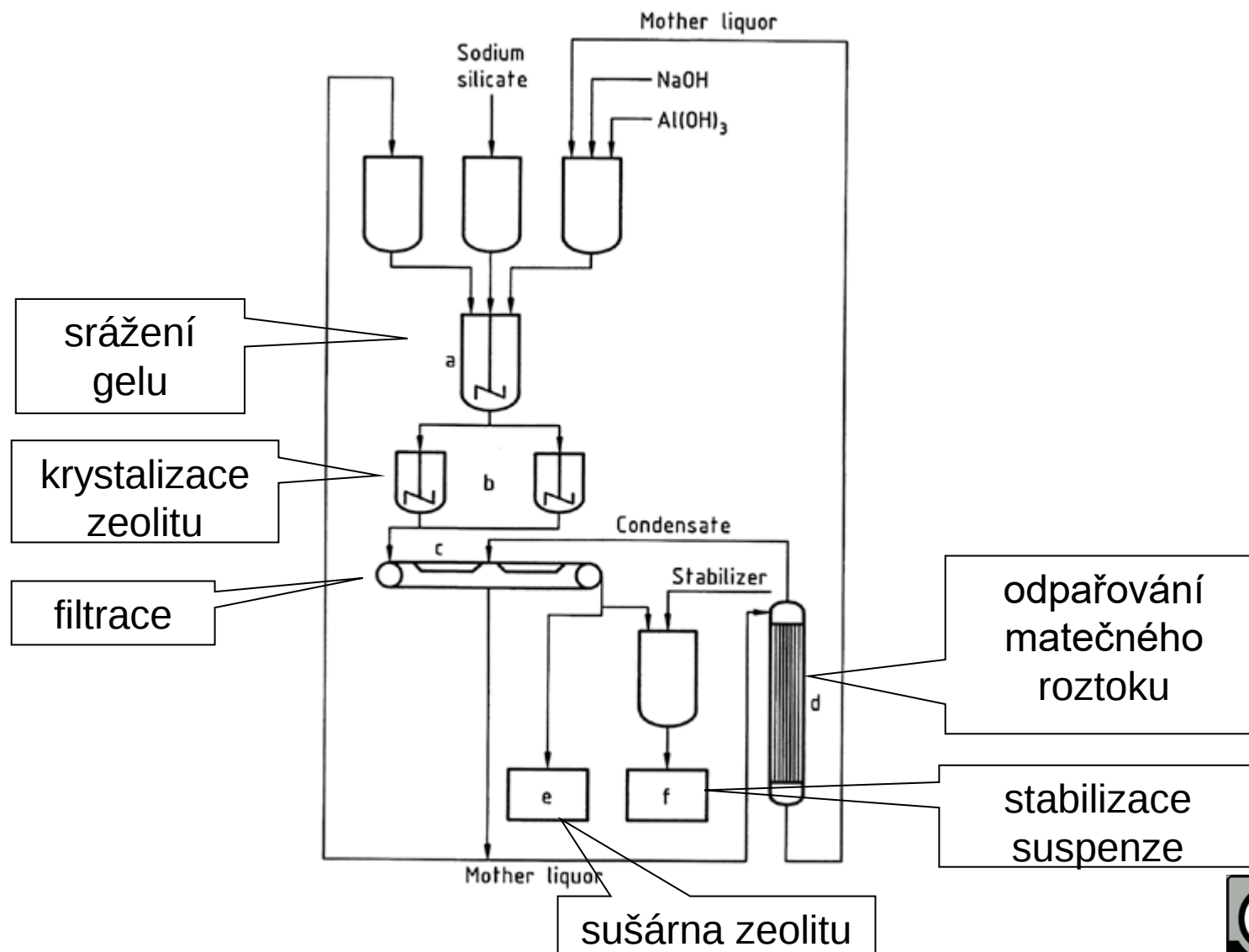


Zdroj: kolektiv autorů: Atlas zeolitů, 1992

Zeolity typu NaA

- poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je 2
- srážení gelu probíhá při teplotách 50 – 70°C
- krystalizace zeolitu se provádí při teplotách 80 – 90°C v míchaném reaktoru a trvá déle, než 1 hodinu
- produkt je filtrován a následně sušen, případně je stabilizován v suspenzi přidavkem látek zabraňujících sedimentaci (a je následně používán jako iontoměnič při výrobě detergentů)

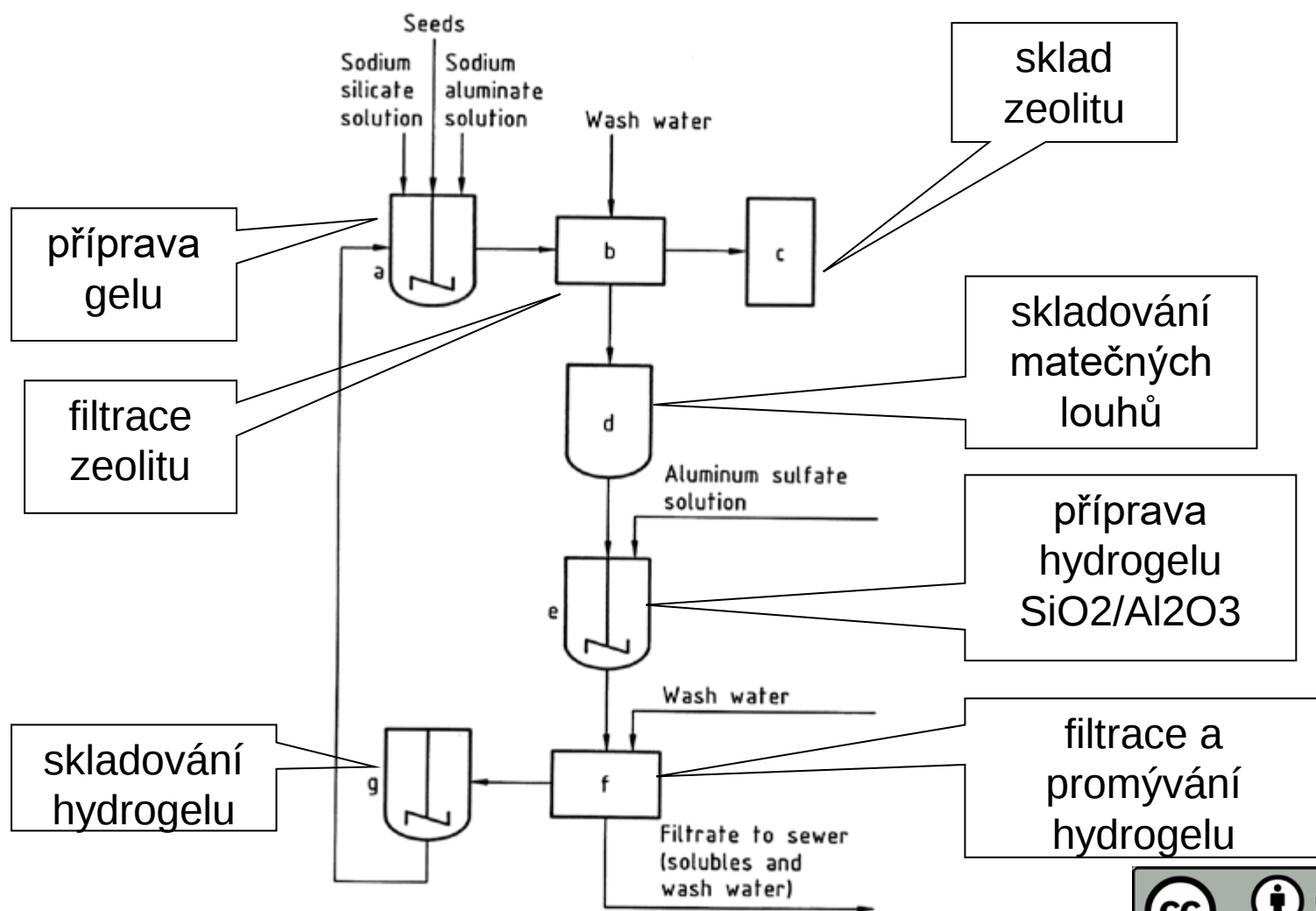
Schéma výroby syntetických NaA zeolitů



Zeolity typu NaY

- poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je 5 – 5,6
- srážení gelu probíhá při teplotách 50 – 70°C
- krystalizace zeolitu se provádí při teplotách 85 – 100°C v míchaném reaktoru a trvá 12 – 24 hodin
- produkt je filtrován a následně sušen, případně je stabilizován v suspenzi přidavkem látek zabraňujících sedimentaci

Proces výroby NaY zeolitů



Přírodní zeolity

- v přírodě doposud objeveno 48 zeolitických materiálů s různou strukturou a složením
- technicky nejvýznamnější jsou klinoptilolit, analcim, phillipsit, erionit, mordenit, chabazit a ferrierit
- největší světová naleziště jsou v USA, Mexiku, Střední Americe, na Kubě, v Číně, Mongolsku a Vietnamu
- v Evropě se zeolity těží v zemích bývalé Jugoslávie, Bulharsku, Rumunsku, Maďarsku, Ukrajině a na Slovensku
- v ČR zeolity objeveny v Českém středohoří, Doupovských horách a v podhůří Beskyd

Přírodní zeolity

- nejvýznamnější lokalitou na východním Slovensku je Nižný Hrabovec, kde se těží klinoptilolit. Délka ložiska je 7 km, mocnost sloje je 100 m, průměrný obsah zeolitu činí 60 % (maximální je 75 – 80 %), zásoby se odhadují na 7 milionů tun
- podstatnou část těženého tufu tvoří vysokokřemičitý zeolitový minerál draselnovápenatého typu
- firma Zeocem Bysté zpracovává klinoptilolit z ložiska Nižný Hrabovec, roční produkce asi 140 tis. tun



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



10. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

10. přednáška: Průmyslová adsorpční zařízení používaná k dělení a čištění plynů

Obsah přednášky:

- Adsorbéry bez integrované regenerace adsorbentu.
- Adsorbéry s integrovanou regenerací adsorbentu.
- Adsorpční kola.
- Adsorbéry s mobilní vrstvou adsorbentu.
- Další typy adsorpčních zařízení.

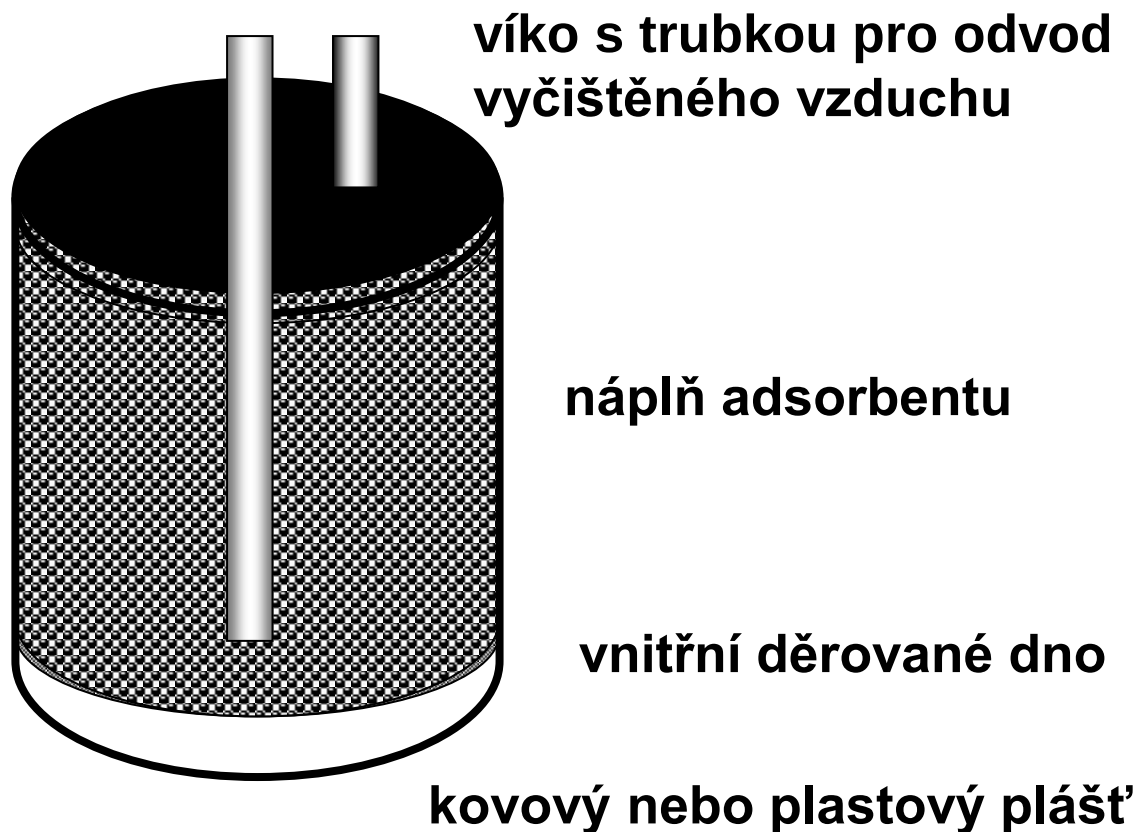
Adsorpční zařízení používaná k dělení a čištění plynných směsí

Odstraňování organických látek z odpadního vzduchu:

- tiskárny, lakovny, extrakční procesy, použití lepidel, výroba lepících pásek, čistírny oděvů, zachycování par rozpouštědel a pohonných hmot
- používá se formované nebo kusové aktivní uhlí
- adsorpční náplně mohou být na jedno použití nebo může být součástí technologie i regenerace adsorbentu (desorpce zachycených org. látek)
- procesy adsorpce a desorpce probíhají buď přetržitým způsobem, nebo kontinuálně

Konstrukce sudového adsorbéru

trubka pro přívod čištěného vzduchu

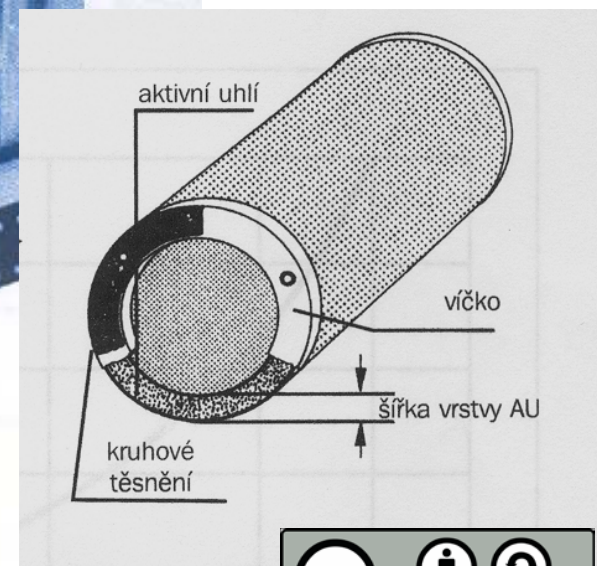
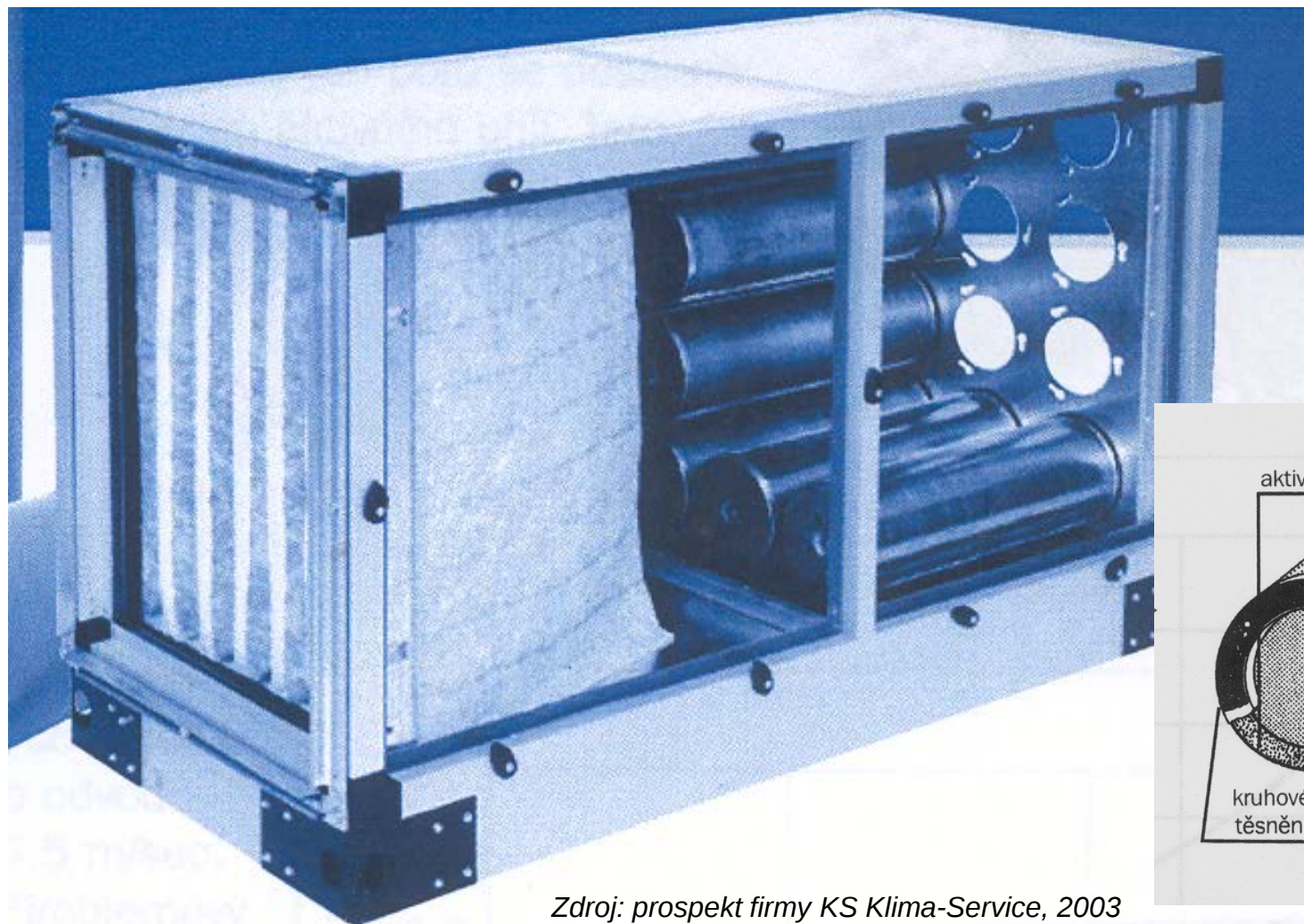


Jednoduché adsorbéry pro záchyt par org. látek



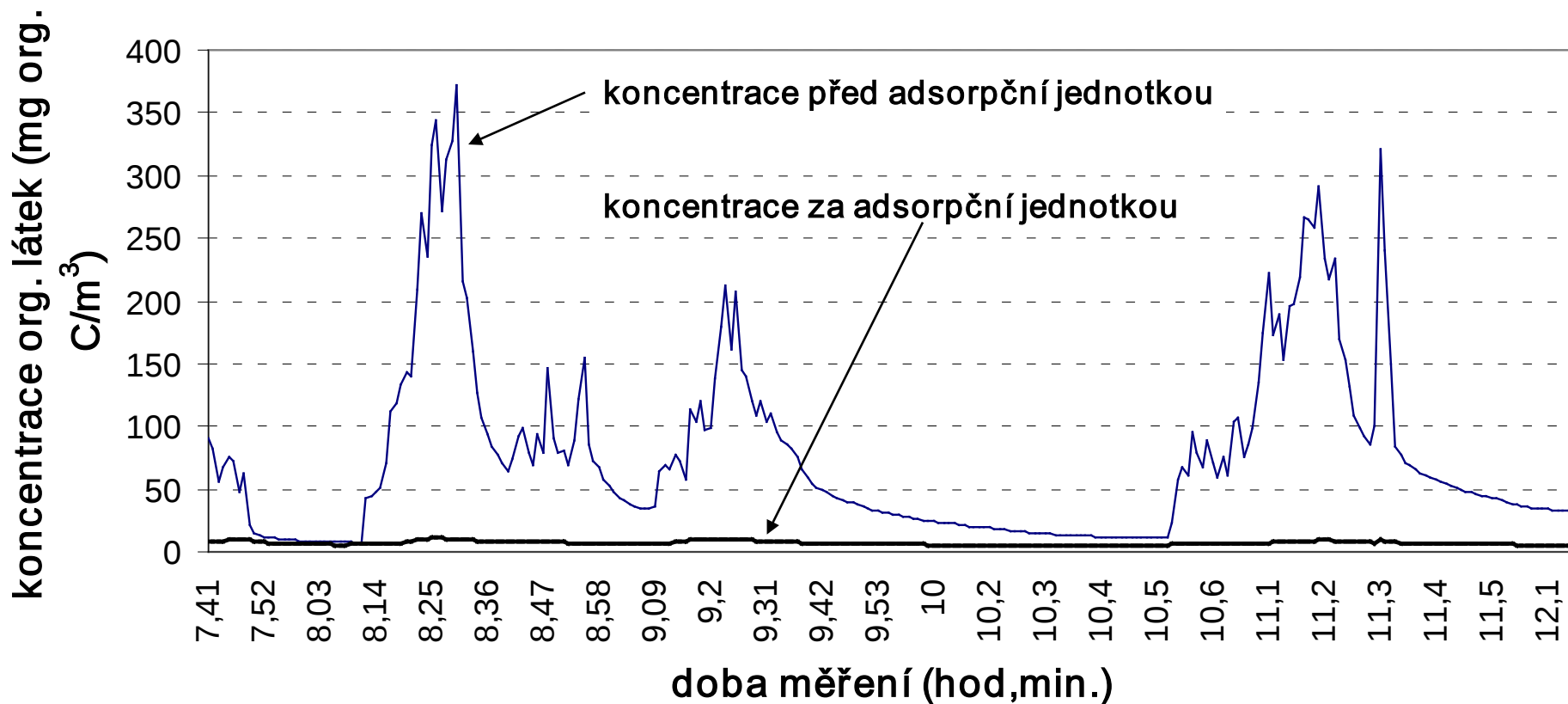
Zdroj: prospekt firmy Cansorbo, 2009

Adsorpční jednotky s patronami naplněnými akt. uhlím



Zdroj: prospekt firmy KS Klima-Service, 2003

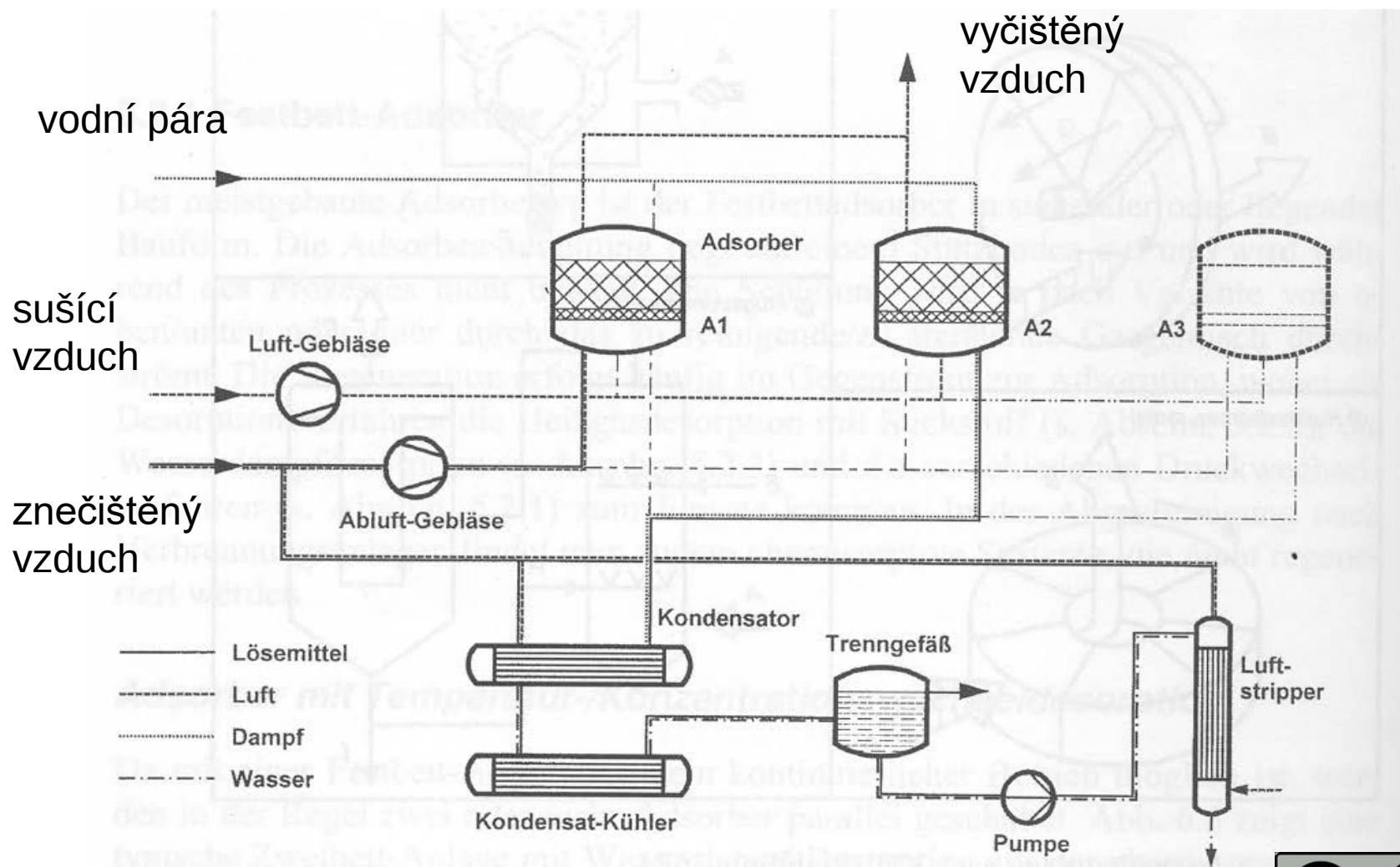
Provozní měření lakovna s patronami naplněnými akt. uhlím po měsíci provozu



Adsorpční zařízení s integrovanou regenerací nasyceného adsorbentu

- desorpce zachycených organických látek se provádí přímo v adsorpčním zařízení
- nejčastěji se provádí zahříváním adsorbentu pomocí vodní páry nebo proudem horkého plynu
- při propařování se uvolněné páry chladí a kondenzují, desorbované org. látky přecházejí do kondenzátu
- při desorpci do proudu horkého plynu je nutné plyn následně čistit katalytickým nebo termickým spálením organických látek, případně se uvolněné organické látky odstraňují kondenzací
- při použití parní desorpce je zapotřebí po desorpci adsorbent vysušit horkým vzduchem a pak ochladit

Schéma adsorpčního systému s pevným ložem a parní regenerací



Adsorbéry s pevným ložem adsorbentu



Zdroj: prospekt firmy LURGI AG, 2006

Adsorpční zařízení s regenerací horkým vzduchem

- používají se adsorbéry ve tvaru kontejnerů, ve kterých je nad sebou několik vrstev aktivního uhlí
- čištěný vzduch se rozdělí do několika proudů a prochází vždy pouze jednou vrstvou adsorbentu vysokou cca 20 až 40 cm
- po vyčištění vzduch odchází do ovzduší
- regenerace nasyceného aktivního uhlí ve druhém kontejneru probíhá protiproudě s použitím malého proudu horkého vzduchu
- desorpční vzduch ohřívá adsorbent na vysoké teploty (120 – 180 °C), čímž dojde k desorpci zachycených org. látek
- po opuštění desorbovaného aktivního uhlí vzduch obsahuje mnohonásobně vyšší koncentrace org. látek, než vzduch přiváděný k čištění do prvního adsorbéru
- organické látky se z desorpčního vzduchu odstraňují katalytickým nebo termickým spalováním, či kondenzací
- adsorbent po regeneraci se pouze ochladí, není potřeba jej sušit

Schéma adsorpčního zařízení s regenerací adsorbentu horkým vzduchem

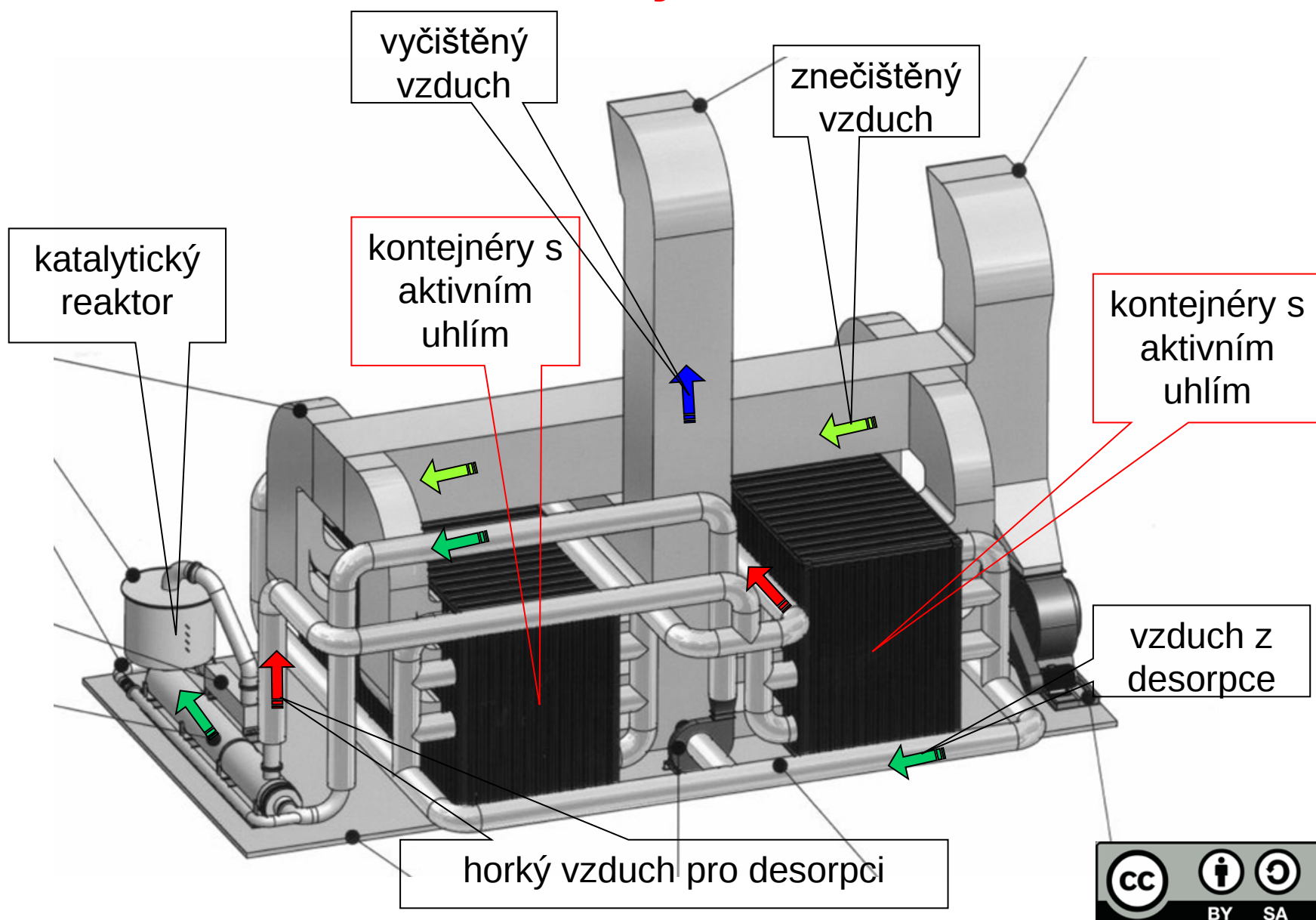


Foto adsorpčního zařízení s integrovanou regenerací adsorbentu horkým vzduchem



Zdroj: prospekt firmy HK Engineering, 2008

Rotorové adsorpční systémy

- aktivní uhlí tvoří výplň výsečí adsorpčního kola, které se otáčí
- některými z výsečí proudí čištěný vzduch
- po otočení kola se výseče s nasyceným adsorbentem dostanou do pozice, kde probíhá regenerace adsorbentu horkým vzduchem
- desorbované látky se z regeneračního vzduchu odstraňují kondenzací nebo spálením
- zregenerovaná náplň adsorbentu se ochladí a znovu používá k čištění

Schéma rotorového adsorbéru

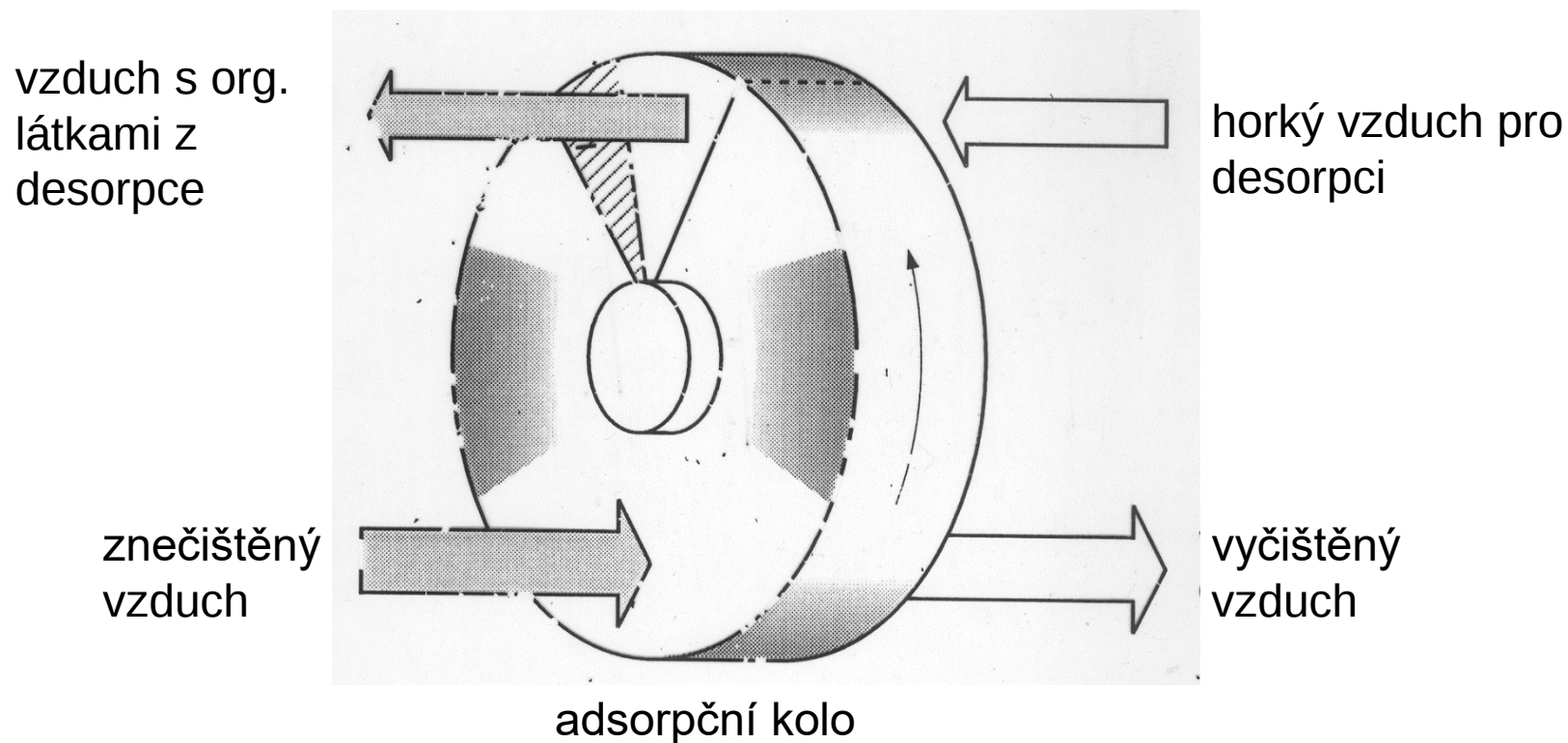
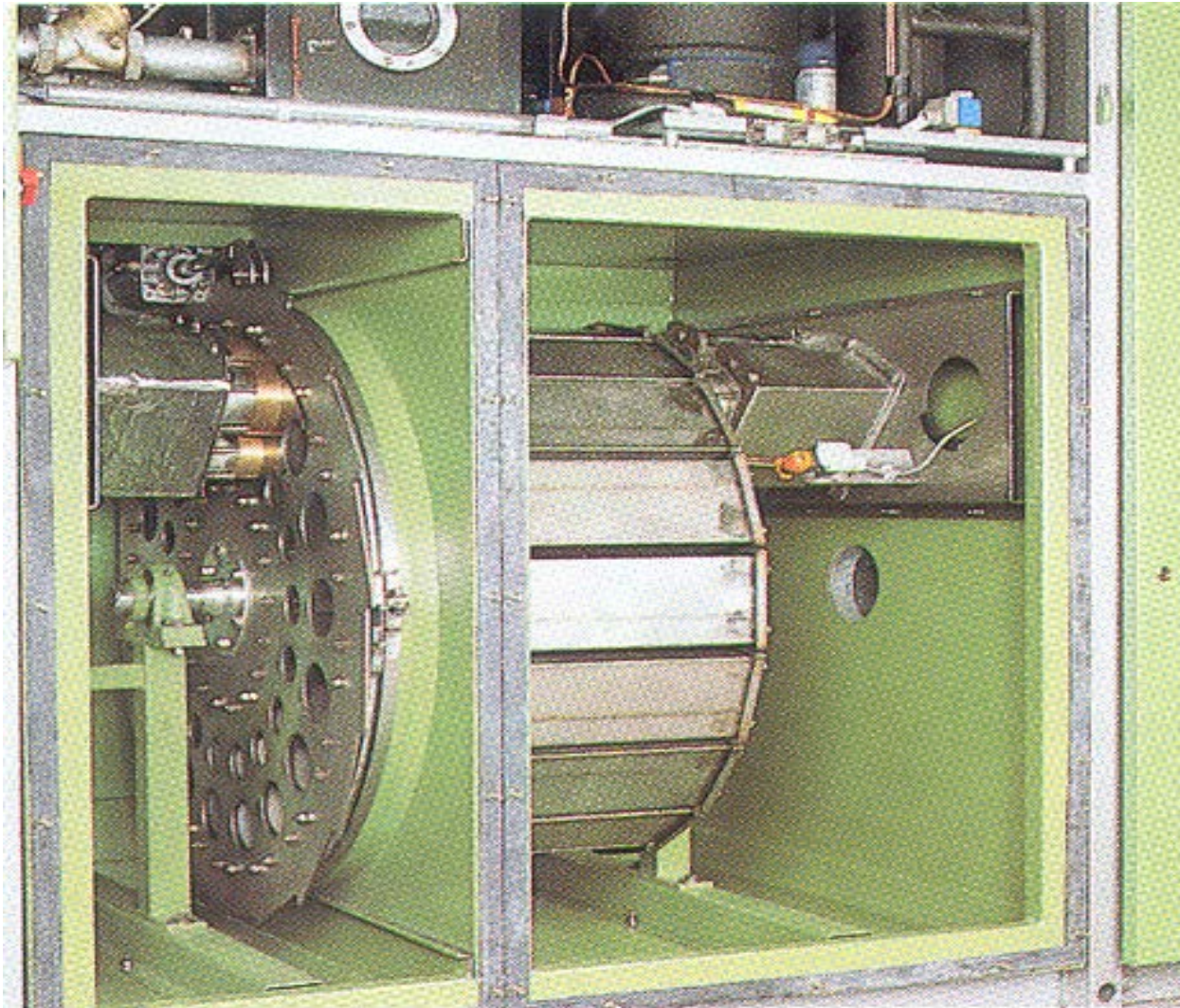


Foto rotorového adsorbéru

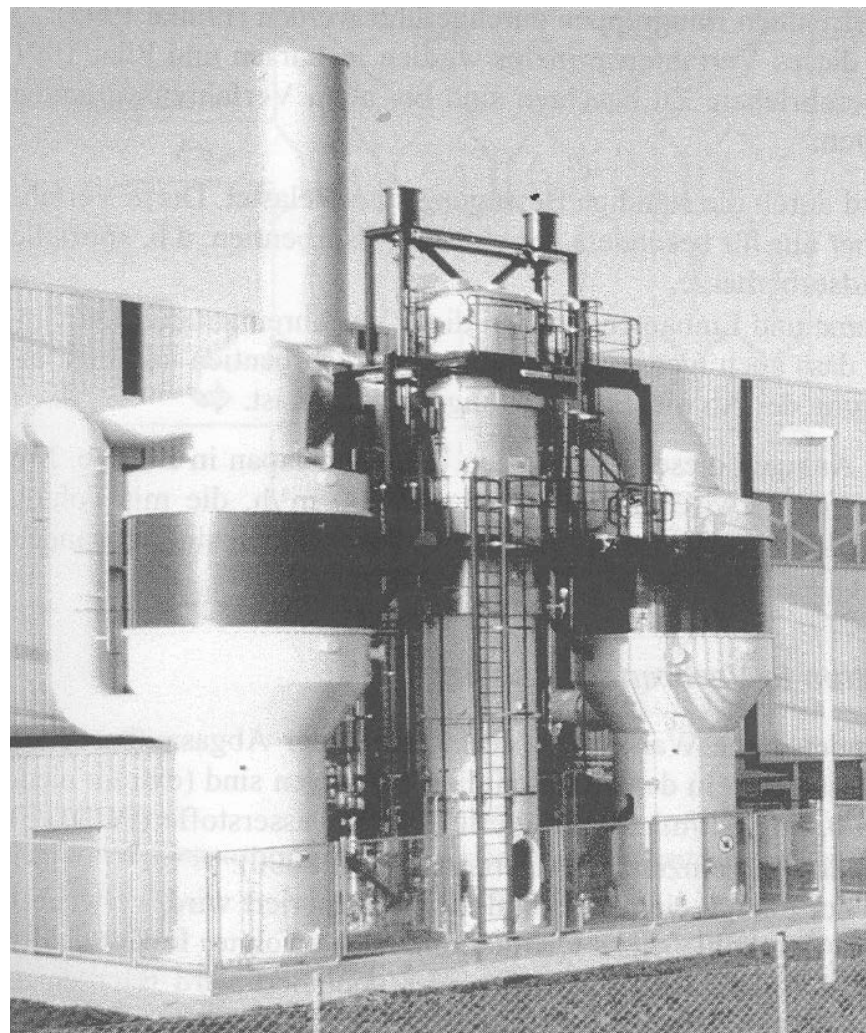
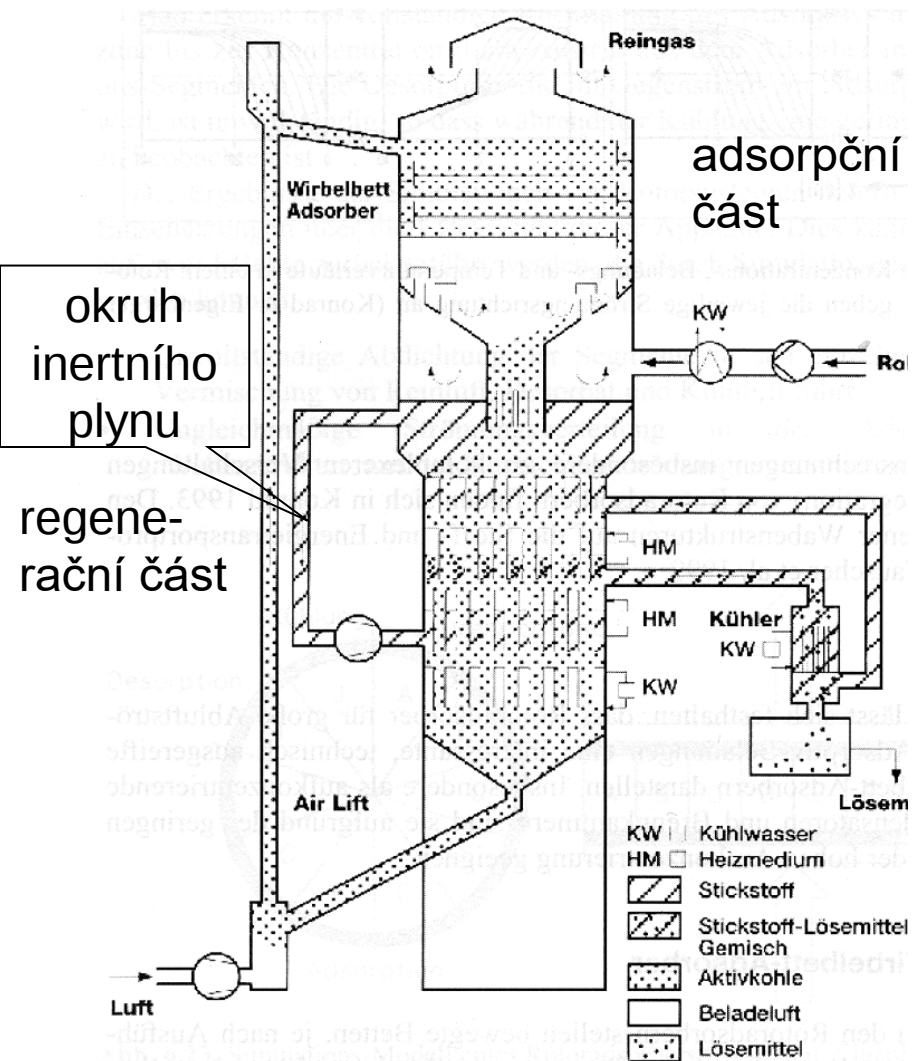


Zdroj: prospekt firmy Ziermann, 2011

Adsorbéry s pohyblivou vrstvou adsorbentu

- systém Kontisorbon vyvinut německou firmou Lurgi
- používá speciální aktivní uhlí ve tvaru kuliček, které se chová podobně jako tekutina (teče)
- v horní části adsorbéru „stéká“ aktivní uhlí po patrech směrem dolů a v protiproudu přes jednotlivé vrstvy adsorbentu proudí čištěný vzduch
- ve spodní části se nasycené akt. uhlí nepřímo zahřívá v trubkách pomocí vodní páry – dochází k desorpci org. látek do proudu inertního plynu (dusík), ze kterého se chlazením získávají desorbované látky zpět
- po ochlazení se regenerovaný adsorbent dopravuje pneumaticky zpět do horní části zařízení

Schéma adsorbéru Kontisorbon se sesuvnou vrstvou adsorbentu



Zdroj: prospekt firmy LURGI AG, 2009

Použití uhlíkatých molekulových sít v technické praxi

- uhlíkatá molekulová síta (CMS) se používají pro separaci permanentních plynů
- separace složek probíhá na základě jejich rozdílné rychlosti difúze do porézní struktury adsorbentu (adsorpční rovnováha pro některé složky se ustaví během několika sekund, u jiných složek to trvá desítky minut)
- adsorbenty pracují v tzv. krátkých adsorpčně-desorpčních cyklech se střídáním tlaku (PSA = pressure swing adsorption, příp. VPSA = vacuum pressure swing adsorption)
- separace většinou probíhá za zvýšeného tlaku, regenerace adsorbentu pak odtlakováním na tlak okolí (PSA), příp. evakuací adsorbentu (VPSA)
- jednotlivé cykly trvají řádově stovky až tisíce sekund
- v případě, že separované směsi obsahují těžko desorbovatelné látky, provádí se po určité době jejich desorpce zahřátím adsorbentu na vysokou teplotu (TSA)

Typické příklady použití CMS v technické praxi

- výroba čistého dusíku ze vzduchu – dva různé systémy:
 - a) PSA: adsorpce při tlaku 8 bar, desorpce odtlakováním na atmosférický tlak – produkuje méně čistý N_2 (99,9 %)
 - b) VPSA: adsorpce při tlaku 3 bary, desorpce evakuací – produkuje velmi čistý dusík (až 99,9999 %)
- získávání čistého vodíku z plyných směsí: VPSA – adsorpce za tlaku do 20 bar, desorpce odtlakováním a evakuací, proplach čistým vodíkem, používá se větší počet adsorbérů (více, než 4)
- získávání methanu z bioplynu a z důlních plynů: VPSA – adsorpce za tlaku 10 bar – získávání methanu v adsorpční fázi procesu; regenerace adsorbentu odtlakováním a evakuací (při evakuaci odchází hlavně CO_2)
- získávání CO_2 ze spalin – VPSA: adsorpce za tlaku 1,1 – 1,5 bar, regenerace adsorbentu evakuací – získá se čistý CO_2 (až 99 %)

Princip PSA a TSA

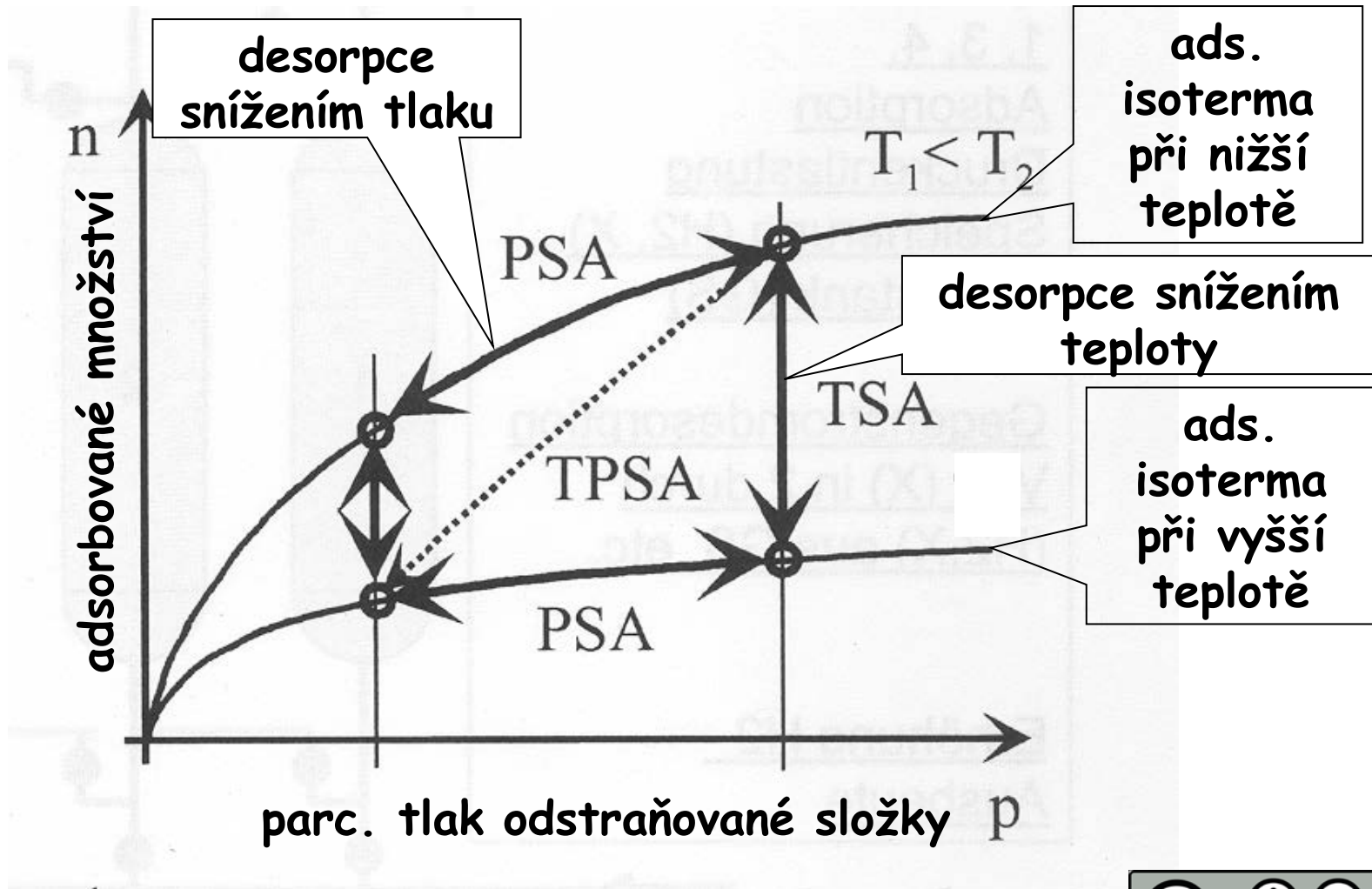


Schéma PSA zařízení pro výrobu dusíku ze vzduchu

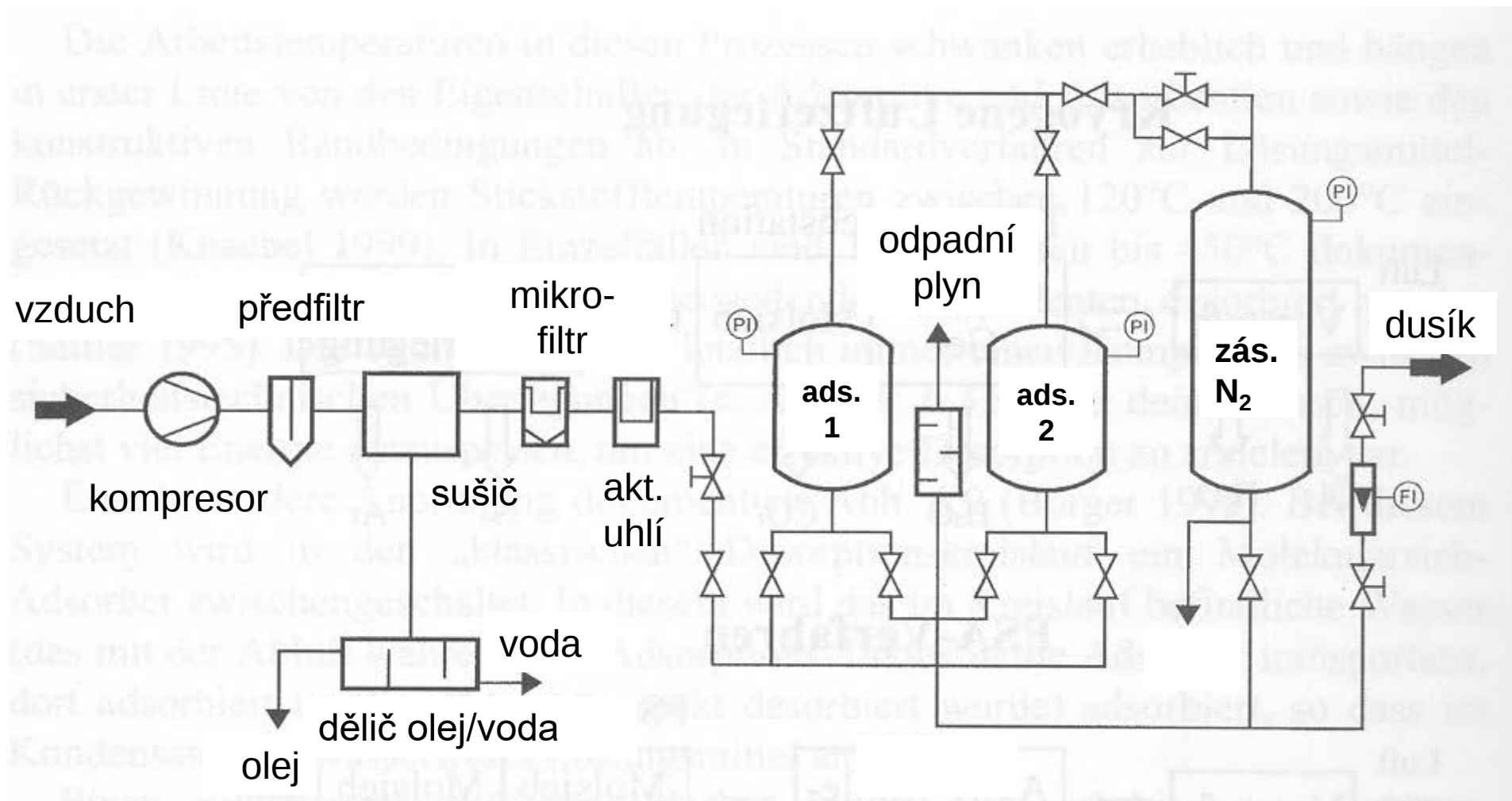
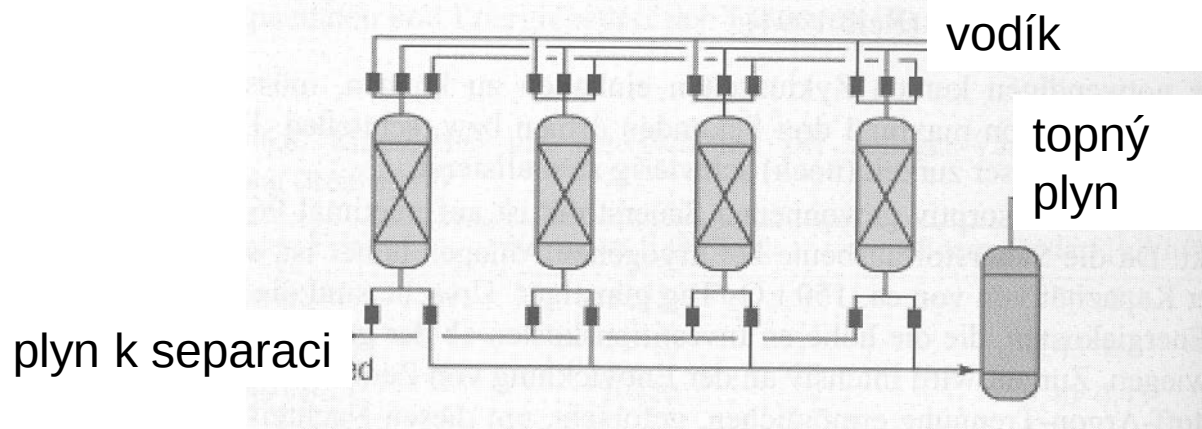
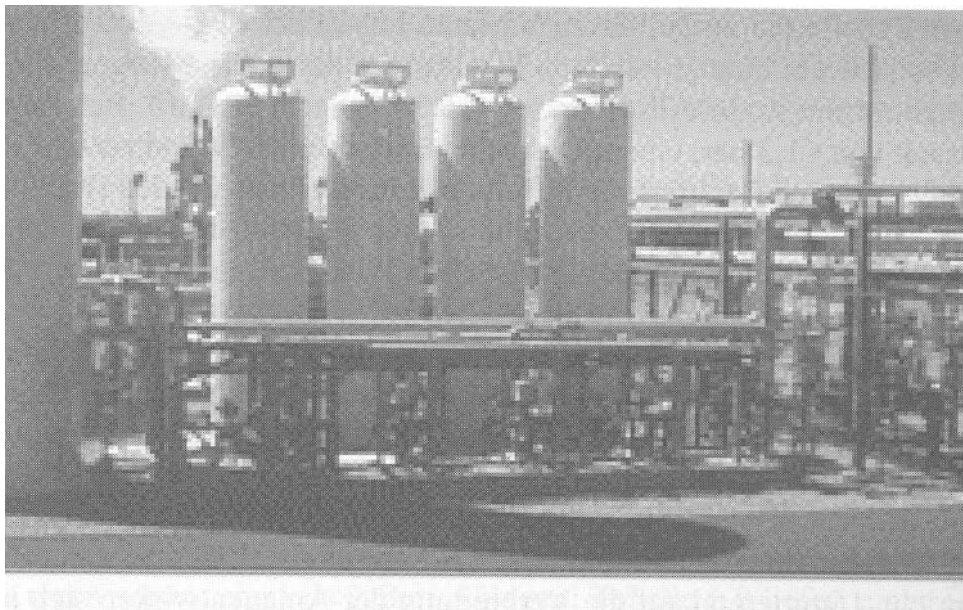
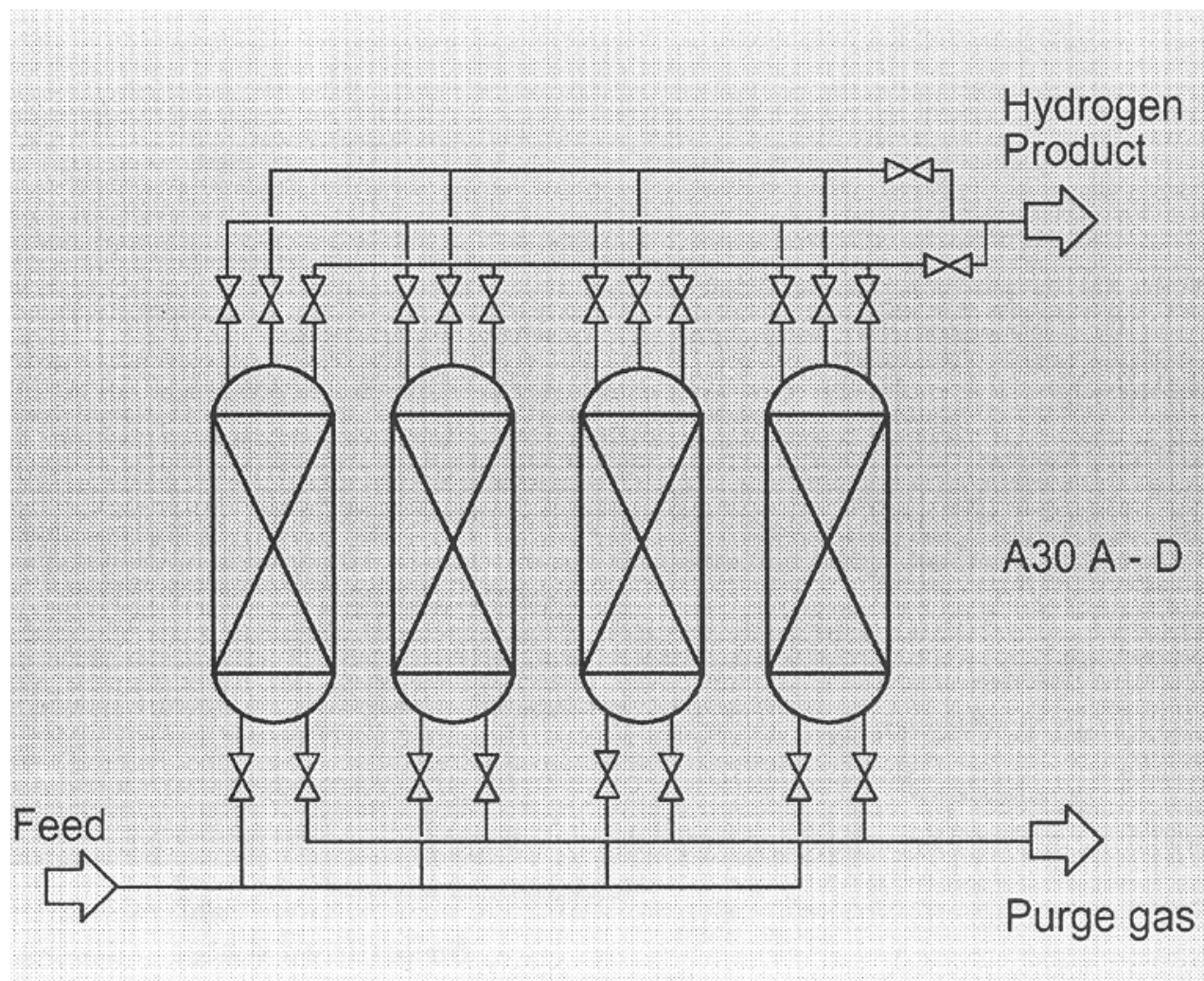


Schéma PSA zařízení pro získávání čistého vodíku

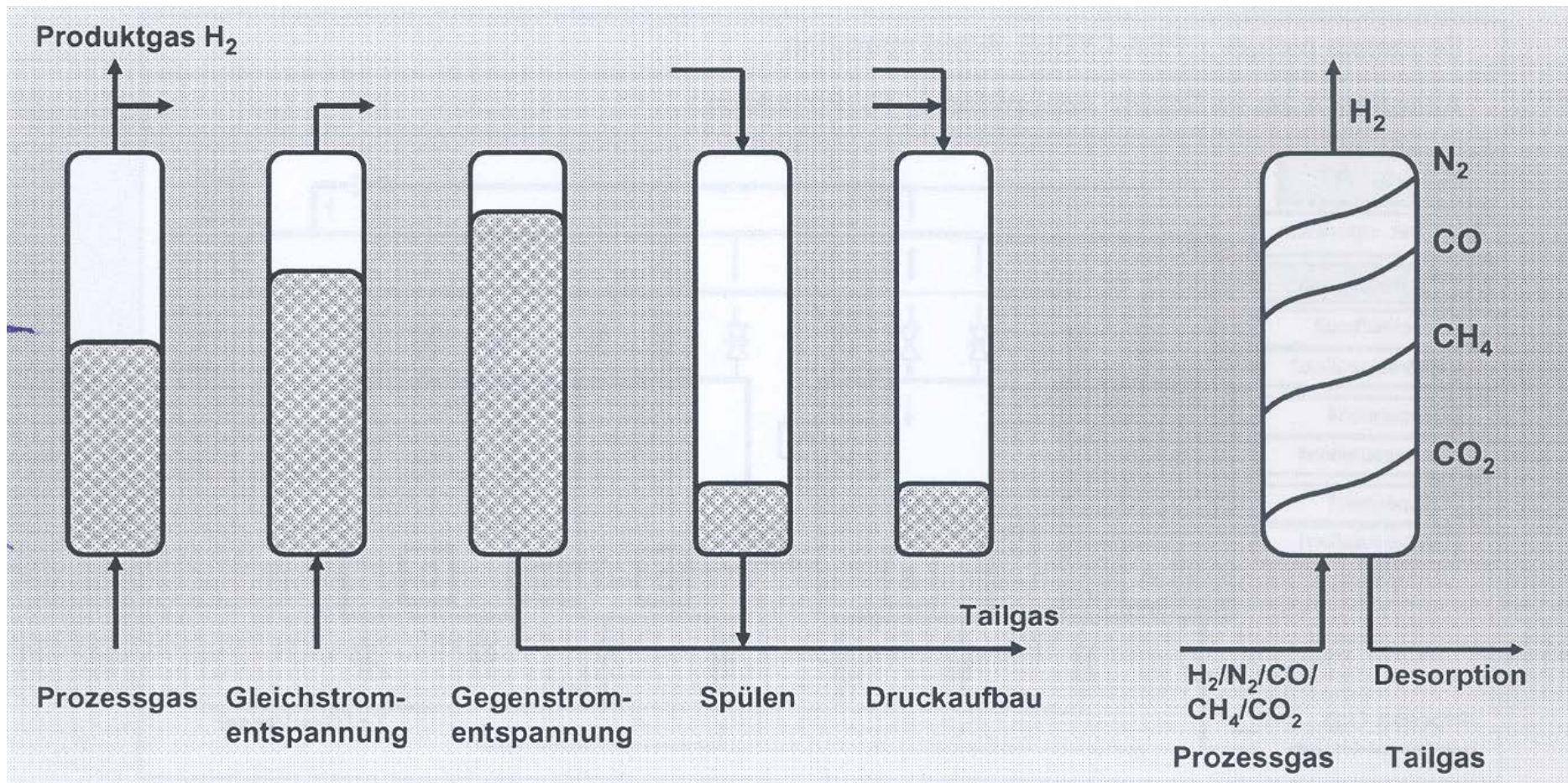


Zdroj: prospekt firmy LURGI AG, 2006

Schéma PSA zařízení pro čištění vodíku



Saturace adsorbentu v jednotlivých fázích procesu PSA





EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



11. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

11. přednáška: Adsorpční zařízení pro čištění pitných a odpadních vod

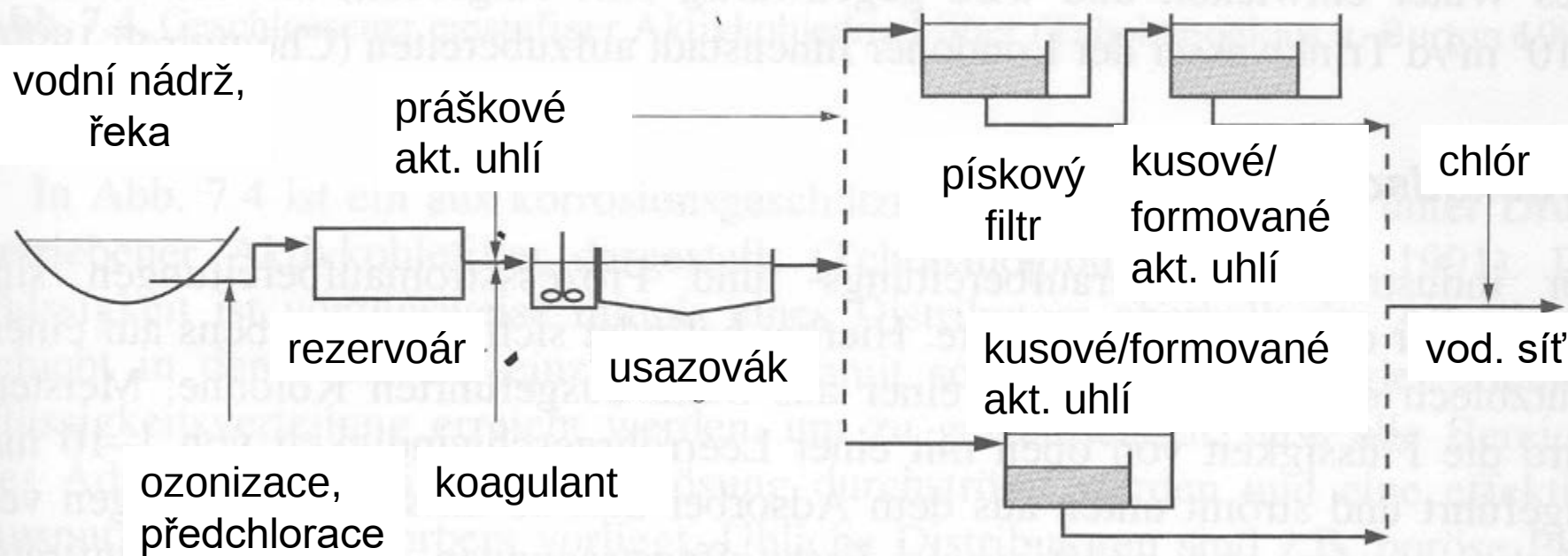
Obsah přednášky:

- Zařízení pro čištění pitných vod.
- Zařízení pro čištění odpadních vod.
- Zařízení pro čištění spalin.
- Zařízení pro dělení plynů.

Použití aktivního uhlí k čištění pitných vod

- na aktivním uhlí se odstraňují organické meziprodukty vzniklé při chloraci nebo ozonizaci vody
- v prvním stupni se používá práškové akt. uhlí, které se z vody odstraňuje flokulací
- použité aktivní uhlí se likviduje spálením
- předčištěná voda se dočišťuje ve druhém stupni s použitím kusového nebo formovaného akt. uhlí, někdy je ještě předřazen pískový filtr pro odstranění zbytků mechanických nečistot
- použité aktivní uhlí z druhého stupně čištění se reaktivuje v reaktivačním závodě

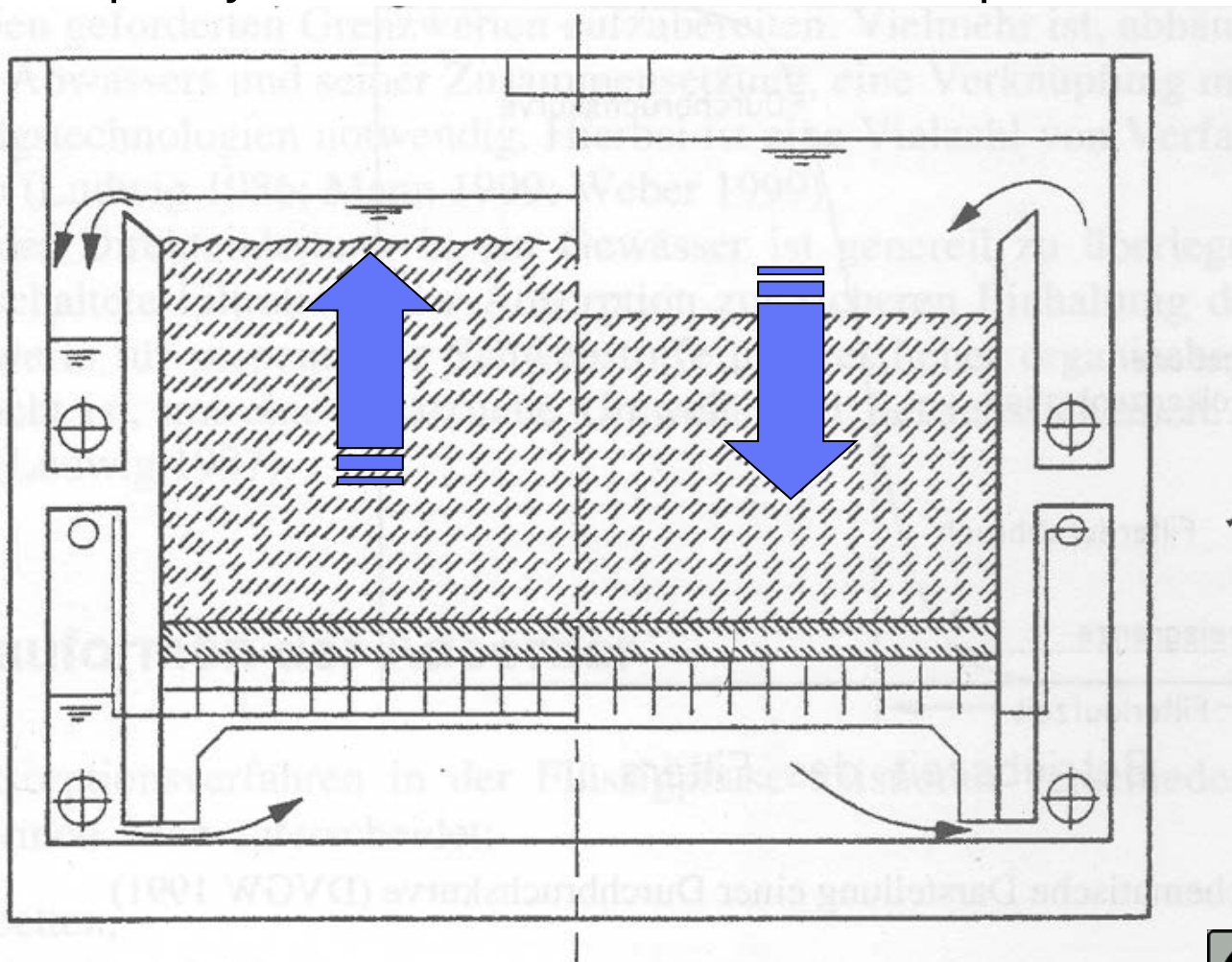
Schéma uspořádání čistících stupňů při čištění pitných vod



Konstrukce adsorbérů pro čištění pitných vod

promývání filtru

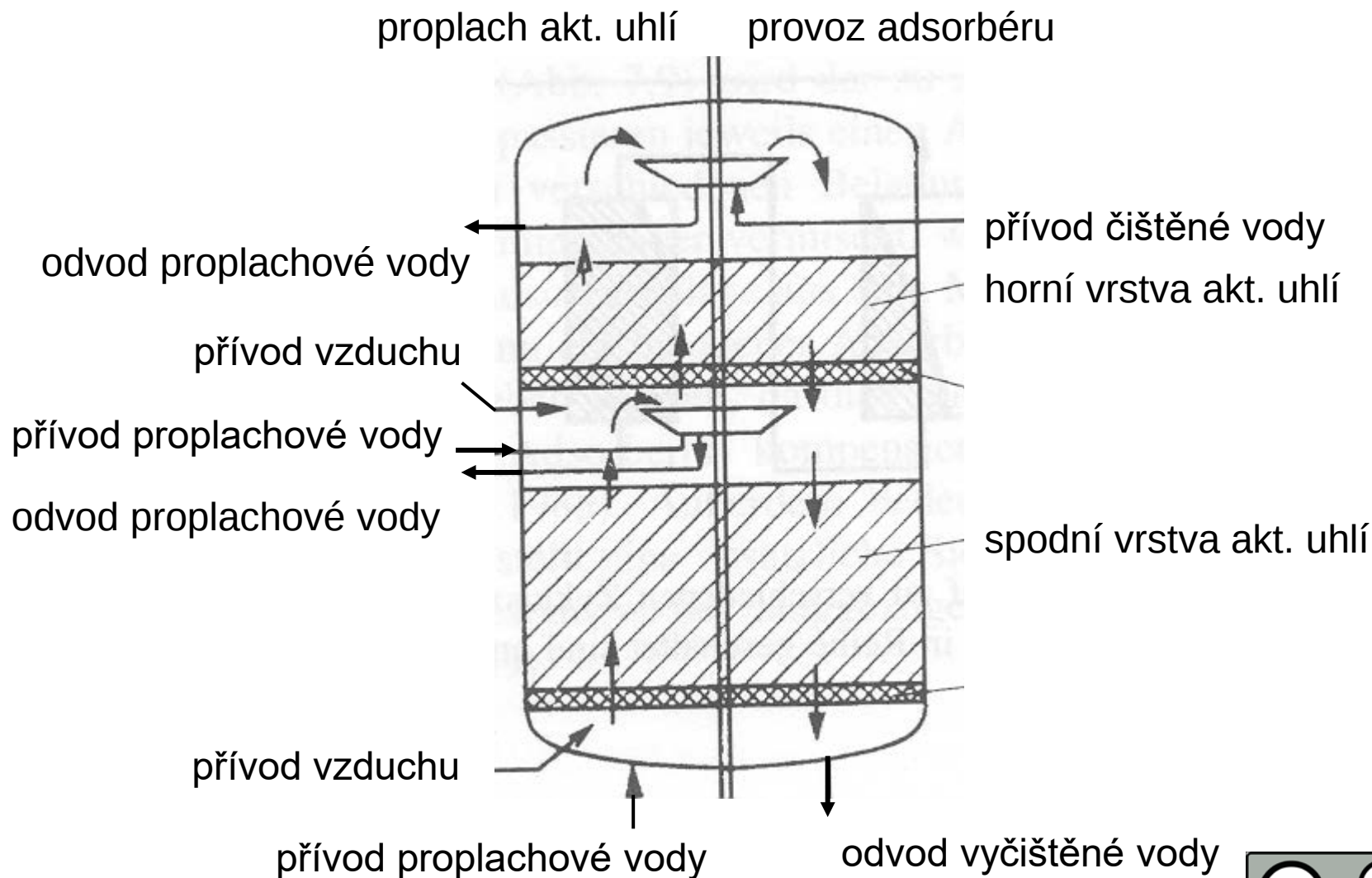
filtrace a adsorpce



Čištění odpadních vod pomocí akt. uhlí

- používá se např. při čištění průsakových vod ze skládek odpadů nebo odpadních vod velmi znečištěných organickými látkami (např. fenoly)
- používá se kusové nebo formované akt. uhlí
- regenerace nasyceného aktivního uhlí se provádí proplachem vodou za současného foukání vzduchu do adsorbéru, který zajistí oxidaci zachycených org. látek (obdoba aerobního stupně ČOV)
- používá se více adsorbérů zapojených vedle sebe
- cyklus adsorpce/regenerace se střídá v jednotlivých adsorbérech podle stupně nasycení akt. uhlí

Schéma adsorbéru pro čištění odpadních vod



Adsorbéry pro čištění odpadních vod

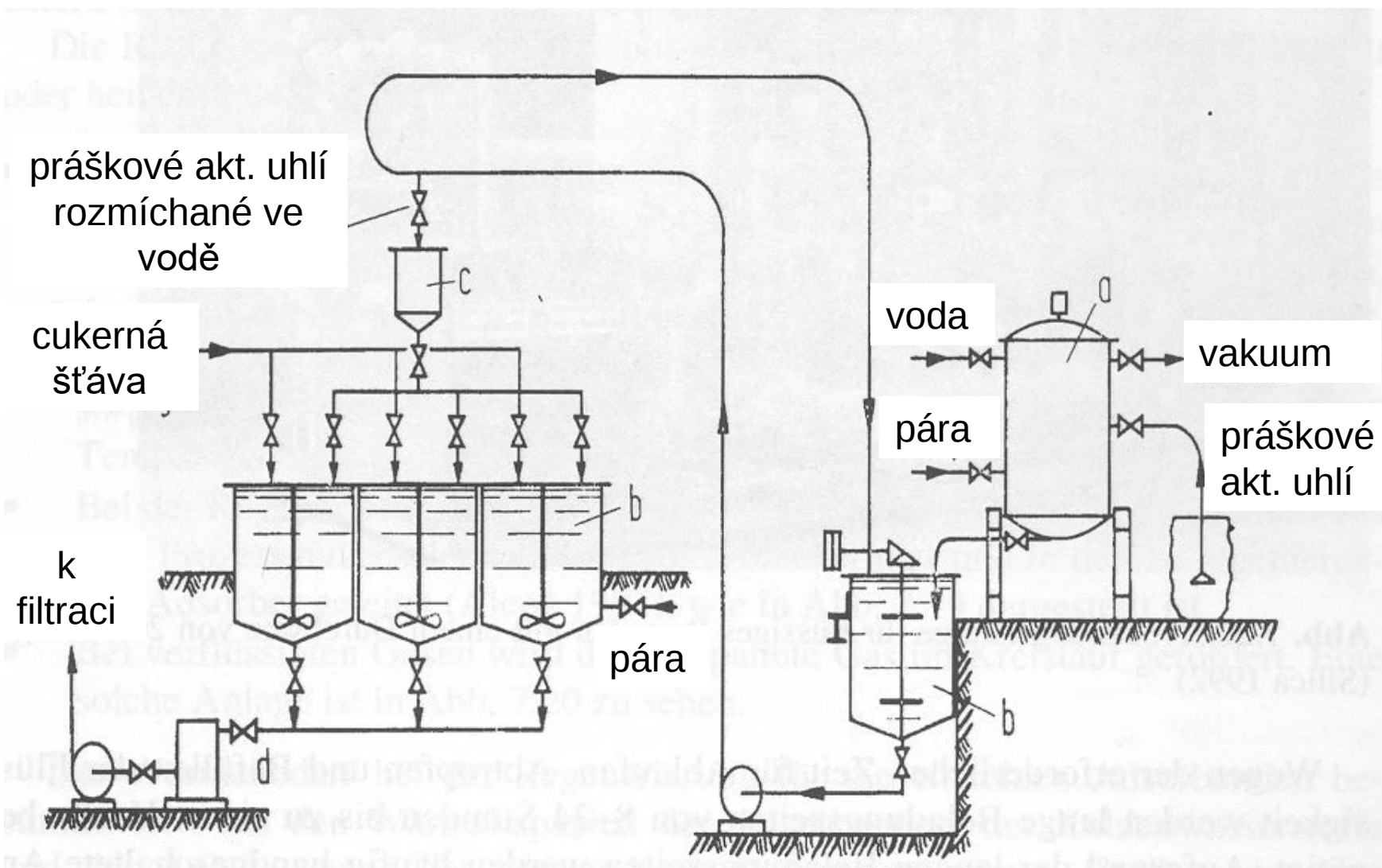


Zdroj: prospekt firmy Silcarbon Aktivkohle, 2006

Použití aktivního uhlí k čištění chemických a potravinářských výrobků

- většinou se používá práškové aktivní uhlí
- pro použití pro čištění potravinářských výrobků musí mít adsorbent speciální atest (je limitován např. obsah těžkých kovů v adsorbentu)
- čištění probíhá většinou vsádkovým způsobem – aktivní uhlí se rozmíchá do čištěné tekutiny a po určité době kontaktu se odstraní filtrací
- použité aktivní uhlí se likviduje spálením
- typické příklady použití: čištění chemikálií a léčiv, rafinace cukru, čištění nápojů (šťávy, pivo, víno)

Příklad použití aktivního uhlí při rafinaci cukru



Použití aktivního koku

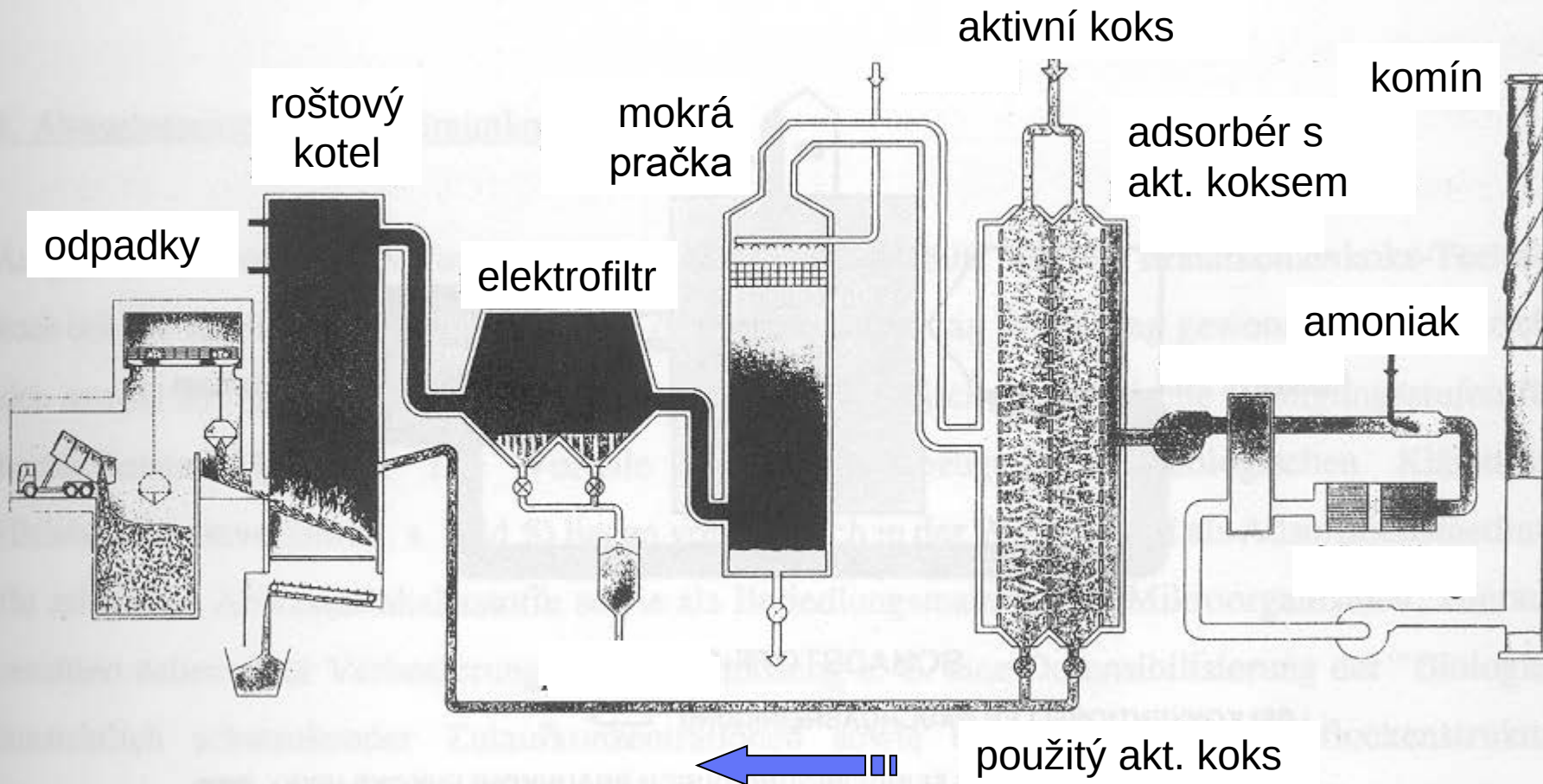
aktivní koks Rheinbraun:

- jednorázové použití k čištění spalin od SO_2 a dalších kyselých plynů (HCl, HF), PDDD a PCDF
- jednorázové použití k čištění odpadních vod znečištěných vysokými koncentracemi org. látek
- ocelářský průmysl (nauhličování ocelí, napěňování strusek)

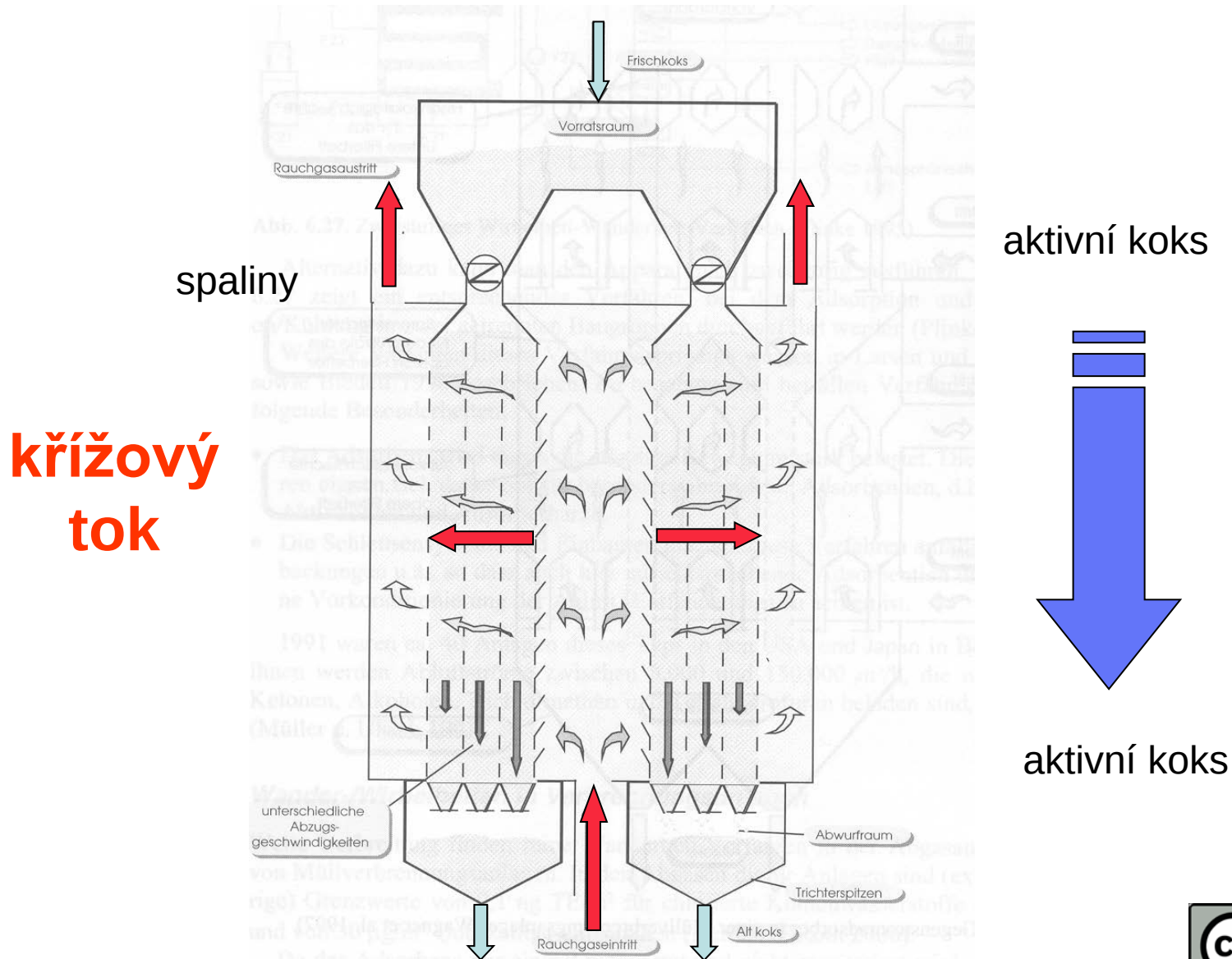
aktivní koks Carbo Tech:

- adsorbent pro opakované použití k odsiřování a denitrifikaci spalin
- poloproduct pro výrobu aktivního uhlí a uhlíkatých molekulových sít

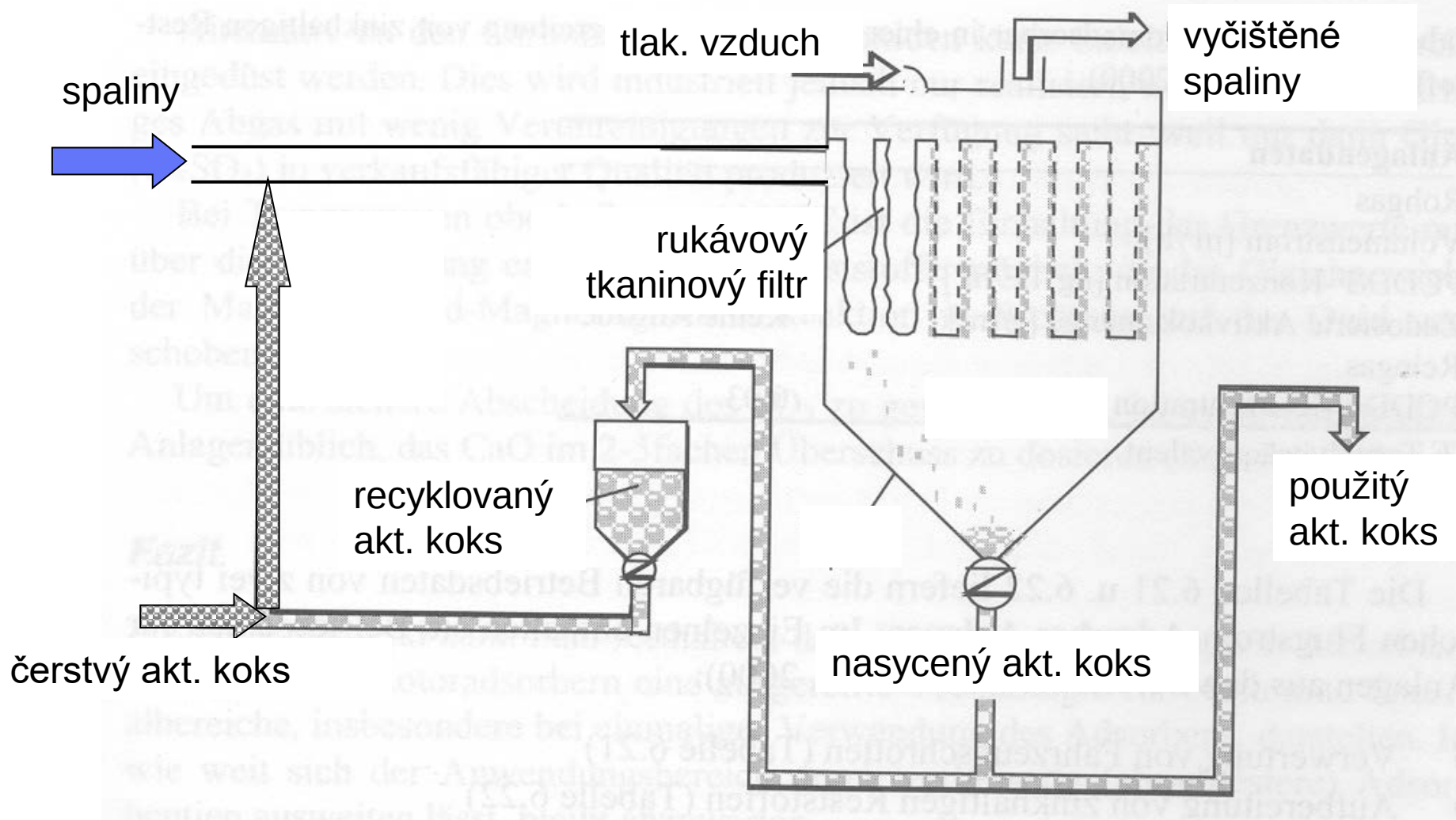
Jednorázové použití aktivního koksu k čištění spalin ze spaloven odpadů



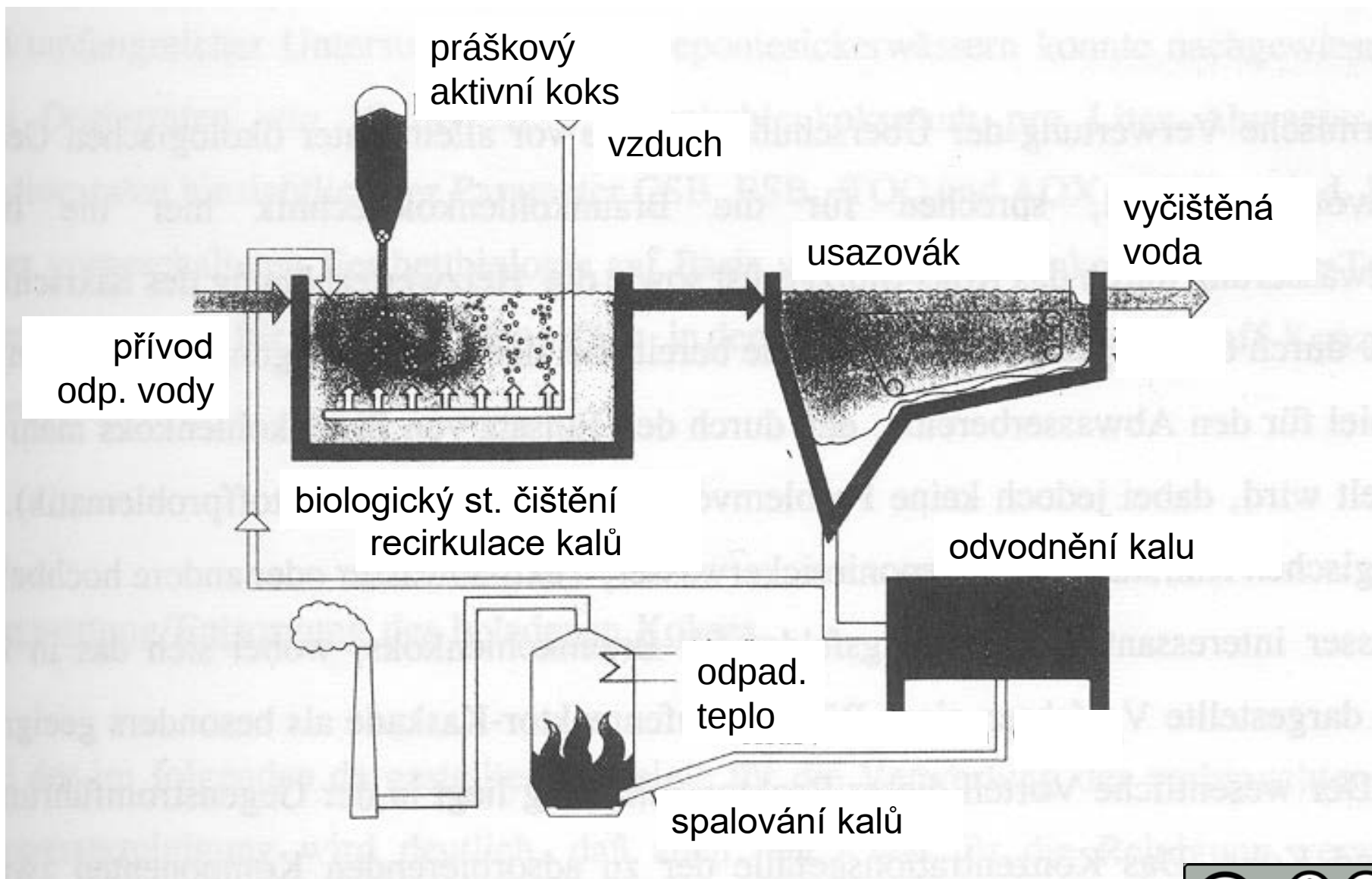
Detail adsorbéru se sesuvným ložem pro čištění spalin ze spalování odpadů



Čištění spalin pomocí aktivního koku v úletu



Použití aktivního koksu k čištění odpadních vod

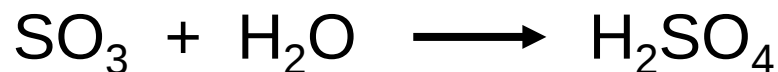
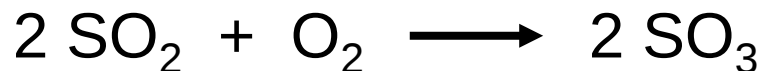


Použití aktivního koksu Carbo Tech

- tento adsorbent se vyrábí ve tvaru výlisků o průměru 4 mm a délce cca 10 mm
- používá se k odsiřování a denitrifikaci spalin ze spalování uhlí v elektrárnách a teplárnách
- tato technologie je nasazena např. v Elektrárně Arzberg ve SRN, která spaluje české hnědé uhlí
- SO_2 se ze spalin odstraňuje adsorpcí na akt. koksu při teplotě $120\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž v adsorbovaném stavu dochází k jeho oxidaci na SO_3 a tvorbě kyseliny sírové
- NO_x se odstraňují po přidavku amoniaku ke spalinám při teplotách $130 - 140\text{ }^\circ\text{C}$, aktivní koks zde působí jako katalyzátor redukce NO a jako přímé redukovadlo NO_2
- při regeneraci nasyceného akt. koksu se adsorbent zahřeje na teploty kolem $600\text{ }^\circ\text{C}$, dojde k redukci kyseliny sírové uhlíkem a vzniku SO_2 ve vysokých koncentracích, který se zpracovává na technickou kyselinu sírovou kontaktním postupem (oxidace na V_2O_5 katalyzátoru)

Pochody probíhající při odsiřování a denitrifikaci spalin na aktivním koksu Carbo Tech

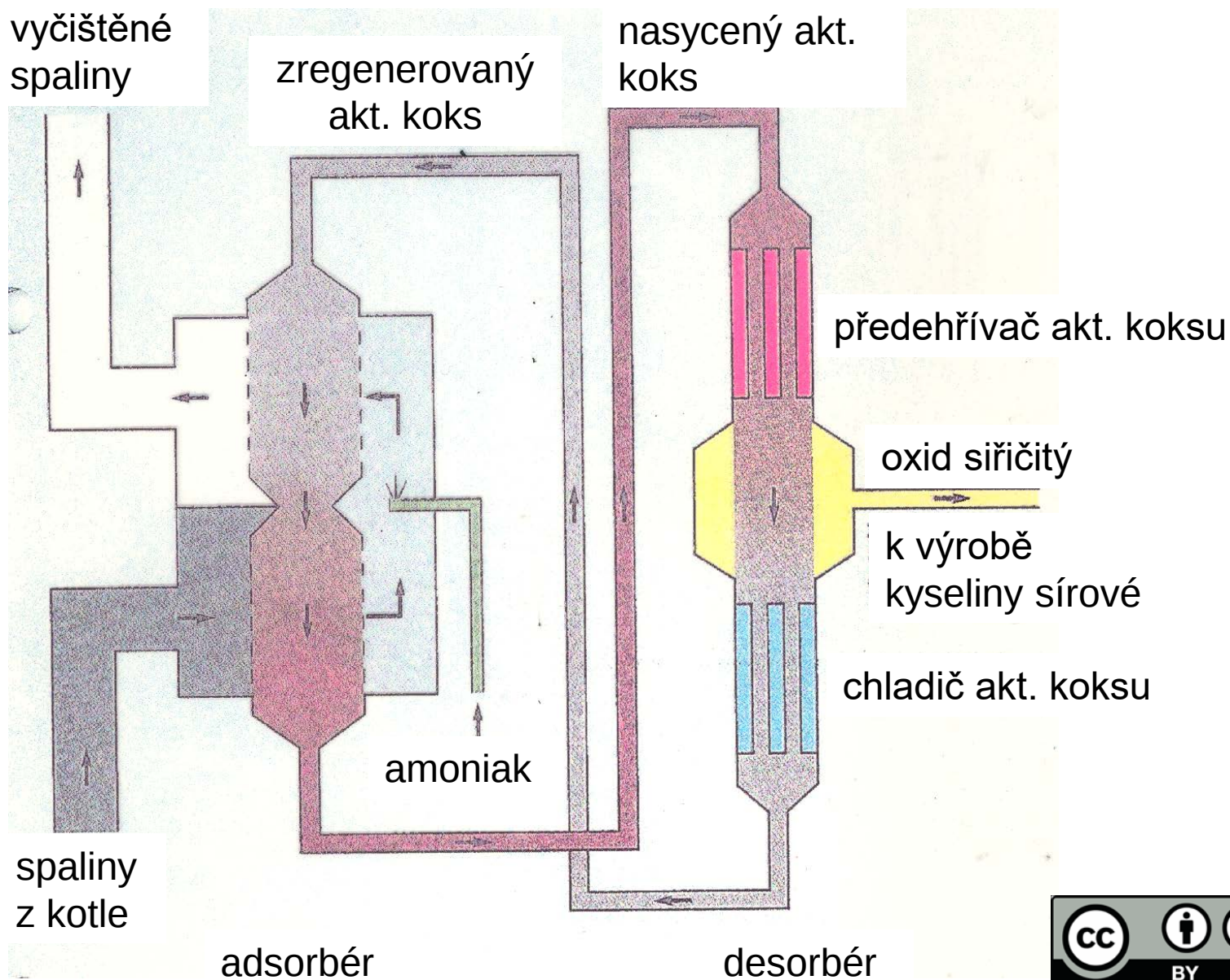
Odstraňování SO₂:



Odstraňování NO_x:



Schématické znázornění technologie odsíření spalín pomocí aktivního koksu Carbo Tech



Technické parametry odsiřovacího zařízení v Elektrárně Arzberg

- dvě podobné odsiřovací jednotky na dvou uhelných kotlích (107 a 130 MW_{el.})
- celkové množství odsiřovaných spalin asi 1 mil m³/hod.
- celkové množství akt. koksu v zařízeních asi 5000 t
- množství cirkulujícího akt. koksu 55 m³/hod.
- koncentrace SO₂ v čištěných spalinách do 4 g/m³
- účinnost odsíření > 95 %
- koncentrace NO_x v čištěných spalinách do 0,5 g/m³
- účinnost denitrifikace spalin > 60 %
- spotřeba akt. koksu na redukci H₂SO₄: 830 kg/hod.
- spotřeba amoniaku: 340 kg/hod. (2000 t/rok)
- produkce H₂SO₄ (94 %): 5,3 t/hod.
- spotřeba akt. koksu: 5500 t/rok.

Výhody a nevýhody odsíření spalin pomocí akt. koku ve srovnání s klasickými metodami

- produkt odsíření – kyselina sírová, je snadno uplatnitelný na trhu
- technologie nevyžaduje velké objemy procesní vody a neprodukuje žádné odpadní vody
- během procesu čištění spalin vzniká jen velmi malé množství odpadů, které je nutno deponovat (těžké kovy)
- vysoká energetická účinnost čistícího procesu, který probíhá nad rosným bodem spalin
- vysoká účinnost odsíření spalin, možnost současné denitrifikace spalin
- technologie vyžaduje relativně malý prostor
- podstatně vyšší investiční a provozní náklady ve srovnání s mokkými technologiemi odsíření spalin

Použití aktivního uhlí k odsíření plynů

Různé technologie odsíření plynů pomocí uhlíkatých adsorbentů:

- **Westvaco** – čtyřstupňový systém s fluidními adsorbéry s aktivním uhlím určený k odstraňování SO_2 ze spalin; v prvním reaktoru se sorbuje SO_2 a vytváří kys. sírovou. Ve druhém adsorbéru se H_2SO_4 redukuje vodíkem na elementární síru, která je ve třetím adsorbéru desorbována pomocí vodní páry při $650\text{ }^\circ\text{C}$. Ve čtvrtém adsorbéru se při $540\text{ }^\circ\text{C}$ zbylá H_2SO_4 redukována vodíkem až na H_2S , který je odváděn do prvního adsorbéru.
- **Hitachi** – adsorpční systém k odstraňování SO_2 ze spalin pracující se třemi adsorbéry. V prvním adsorbéru vzniká na aktivním uhlí kyselina sírová, která je ve druhém adsorbéru vymývána vodou. Ve třetím adsorbéru probíhá sušení adsorbentu vyčištěnými spalinami z prvního adsorbéru.

Použití aktivního uhlí k odsíření plynů

Různé technologie odsíření plynů pomocí uhlíkatých adsorbentů:

- **Sulfacit** – adsorpce SO_2 z průmyslových odpadních plynů (např. výroba kyseliny sírové). Používá se speciální aktivní uhlí impregnované jodem, které přeměňuje SO_2 při $70\text{ }^\circ\text{C}$ na kyselinu sírovou. Ta se vymývá z adsorbentu vodou – získá se 40 % kyselina sírová.
- **Sulfosorbon** – adsorpce CS_2 a H_2S z odpadního vzduchu vznikajícího při výrobě viskosové stříže. Adsorbér naplněný dvěma různými druhy aktivního uhlí. Spodní vrstva obsahuje AU impregnované jodem určené k oxidaci H_2S na elementární síru. Horní vrstva obsahuje úzce porézní AU určené k zachytu CS_2 . Po nasycení horní vrstvy se adsorbér inertizuje dusíkem a pak regeneruje vodní parou. Desorbovaný CS_2 rozpouští síru z dolní vrstvy adsorbentu a tím ji také regeneruje. Po regeneraci se adsorbér používá znovu k zachytu H_2S a CS_2 .

Použití aktivního uhlí k odsíření plynů

Různé technologie odsíření plynů pomocí uhlíkatých adsorbentů:

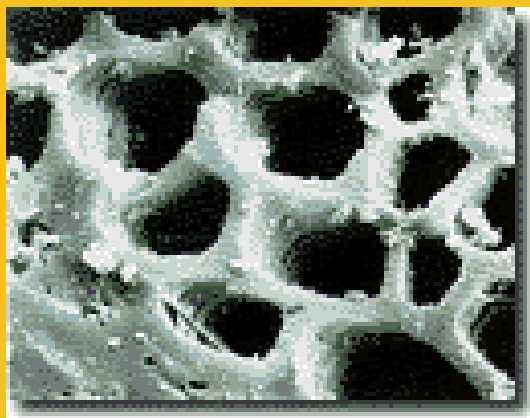
- **Sulfreen** – určen k likvidaci odpadních plynů z Clausovy technologie (katalytická přeměna H_2S na elementární síru). Odpadní plyn obsahuje SO_2 a H_2S . Je čištěn na aktivním uhlí impregnovaném křemičitanem sodným nebo na alumině – vzniká elementární síra. Desorpce síry z nasyceného adsorbentu se provádí inertním plynem při $450\text{ }^\circ\text{C}$.
- **Desorex** – odstraňování H_2S z odpadních plynů na aktivním uhlí impregnovaném uhličitanem draselným. Regenerace nasyceného AU promýváním vodou, poté se provádí nová impregnace roztokem potaše.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



12. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

12. přednáška: Navrhování adsorpčních zařízení

Obsah přednášky:

- Navrhování zařízení pro adsorpci par a plynů.
- Navrhování zařízení pro adsorpci z kapalné fáze.
- Příklady návrhů ads. zařízení pro plynnou fázi.
- Příklady návrhů ads. zařízení pro kapalnou fázi.

Zařízení pro adsorpci par a plynů

Pro správný návrh adsorpčního zařízení je nutné mít k dispozici následující údaje:

- složení směsí, která se má čistit nebo dělit
- které složky směsi mají být ze směsi odděleny
- množství směsi (průtok), které je potřeba za časovou jednotku zpracovat, příp. množství produktu, které je potřeba vyrobit
- koncentrace odstraňovaných složek
- požadavky na čistotu produktu
- teplotu a vlhkost zpracovávané směsi
- činnost zdroje (přetržitý/nepřetržitý provoz)
- jaká topná média jsou v místě k dispozici
- další údaje významné pro návrh čisticího zařízení

Základní koncepce adsorpčních technologií pro jednotlivé aplikační oblasti

- podle zadání a vlastních zkušeností je nejdříve potřeba zvolit vhodnou koncepci technologie

Základní koncepční řešení adsorpčních technologií:

- PSA (VPSA, TSA) – používají se k dělení plyných směsí, kdy jsou ze směsi separovány složky přítomné ve vysokých koncentracích (dělení vzduchu, dělení bioplynu, získávání vodíku, získávání helia, získávání CO₂)
- jednoduché adsorpční technologie (sudy, patrony, válcové adsorbéry) bez integrované regenerace – používají se k odstraňování malých množství organických látek ze vzduchu, příp. k odstraňování nečistot přítomných v malých koncentracích v různých plynech (např. H₂S nebo siloxany v bioplynu); pro výběr této technologie je důležitý malý hm. tok odstraňovaných látek

- adsorpční technologie s integrovanou regenerací nasyceného adsorbentu zahříváním na vysoké teploty – používají se tam, kde je velký hm. tok odstraňovaných látek (cca nad 3 kg/hod.), je nutné použití více adsorbérů pracujících vedle sebe; při desorpci se desorbované látky většinou spalují, avšak i jejich zpětné získávání je možné
- adsorpční technologie s parní regenerací nasyceného adsorbentu – používají se pro velké hm. toky odstraňovaných látek v případech, kdy je vhodné jejich zpětné použití (např. adsorpce benzínových par, adsorpce par hexanu z odpadního vzduchu při extrakci řepkového oleje, apod. – je důležité, aby se desorbované látky nemísily s vodou)
- adsorpční technologie s vakuovou regenerací adsorbentu a současným proplachem – používají se při odstraňování těkavých snadno desorbovatelných látek (např. páry benzínu ze vzduchu)

Dle zadání je potřeba vybrat jednu nebo dvě z nabízených variant a ty dále podrobně rozpracovat

Základní kroky navrhování adsorpční technologie pro plynnou fázi

- určení hm. toku odstraňovaných látek z průtoku čištěného plynu a koncentrací odstraňovaných látek, příp. ze spotřeby org. látek v dané technologii
- určení průřezu adsorpční vrstvy (vypočte se z průtoku čištěného plynu): max. lineární rychlost proudění plynu by měla být pod 0,3 m/s (vztaženo na prázdný průřez adsorbéru)
- výběr vhodného adsorpčního materiálu – je vhodné vycházet z laboratorních srovnávacích testů provedených pro vybrané adsorbenty za podobných podmínek, jako budou v provozním zařízení; pokud z jakýchkoliv důvodů není možné tyto testy provést, je vhodné vybrat vhodný adsorbent např. s použitím některé z adsorpčních teorií a dat poskytnutých dodavateli adsorbentů
- odhad adsorpční kapacity použitého adsorbentu – je vhodné zjistit laboratorním měřením, v opačném případě je nutné odhadnout
- určení uspořádání adsorpční vrstvy (patrony, sypané vrstvy, adsorbéry ve tvaru stojatého nebo ležatého válce, rotorové kolo, sesuvná vrstva adsorbentu)

Základní kroky navrhování adsorpční technologie pro plynnou fázi

- určení režimu činnosti zařízení (délka sorpční periody, délka desorpční periody, doba potřebná k chlazení a příp. sušení adsorbentu po regeneraci)
- určení spotřeby médií pro regeneraci sorbentu (množství tepla potřebné k ohřevu adsorbentu, množství a parametry páry pro desorpci, objem a teplota sušícího vzduchu, objem a teplota vzduchu pro chlazení sorbentu, spotřeba chladicí vody, a další parametry)
- stanovení základního uspořádání adsorbéru (rozměry a tvar adsorbéru, uspořádání adsorpční vrstvy, přívody médií do adsorbéru (čištěný plyn ve fázi adsorpce, regenerační médium – volí se protiproud, sušící vzduch, chladicí vzduch)
- stanovení základního uspořádání systému pro zpracování desorpčních par a plynů (termické/katalytické spalování, parní desorpce) – velikost katalytického reaktoru, způsob předeřevu médií vstupujících do katal. reaktoru, velikost termické spalovací komory, způsob vytápění komory, rekuperace/regenerace tepla

Základní kroky navrhování adsorpční technologie pro plynnou fázi

- uspořádání a velikost výměníku tepla pro předehřev médií vystupujících z regenerace
- uspořádání a velikost kondenzátoru pro případ parní regenerace
- návrh uspořádání dělicí nádoby pro dělení kap. fáze z regenerace na org. a vodní složku
- určení způsobu likvidace/zpracování kapalné fáze z regenerace
- odhad investičních a provozních nákladů na pořízení a provoz zařízení – výběr optimální technologie

Příklad 1

IACG Přeštice

- V kašírovacím zařízení na výrobu vnitřních výplní do automobilů je produkován odpadní vzduch obsahující aceton a octan ethylnatý.
- Průtok odpadního vzduchu je 90 tis. m³/hod. teplota vzduchu 25 – 30 °C, vlhkost vzduchu 30 – 40 % rel. a průměrný obsah organických látek 300 mg/m³.
- Provoz zařízení produkujícího odpadní vzduch je 24 hod. denně po 7 dní v týdnu.
- Navrhněte vhodnou koncepci adsorpčního zařízení pro čištění tohoto odpadního vzduchu. S opětovným využitím zachycených látek zákazník nepočítá.

Příklad 1

IACG Přeštice

- hmotnostní tok org. látek je $90\,000 \times 0,3 = 27\,000$ g/hod.
- bude nutné použít ads. zařízení s integrovanou regenerací sorbentu
- dle průtoku vzduchu je průřez adsorbéru $90\,000/3600/0,3 = 83,3$ m²
- je možné použít adsorbér ve tvaru lodního kontejneru o průřezu jedné ads. vrstvy 12×3 m = 36 m²
- budou potřeba 3 vrstvy adsorbentu nad sebou, celková plocha ads. vrstvy je 3×36 m² = 108 m²
- použijí se dva adsorbéry zapojené vedle sebe; jeden bude vždy ve fázi adsorpce a druhý ve fázi regenerace

Příklad 1

IACG Přeštice

- výška každé ads. vrstvy bude 0,4 m; objem jedné ads. vrstvy = $0,4 \times 3 \times 12 = 14,4 \text{ m}^3$
- na základě laboratorních testů byla jako optimální vybráno akt. uhlí SC 40; stanovená sorpční kapacita pro dané podmínky a dané látky je 10 %; sytná hmotnost akt. uhlí SC 40 je 400 kg/m^3
- hmotnost akt. uhlí v jednom adsorbéru = $3 \times 14,4 \times 400 = 17\,280 \text{ kg}$
- ads. kapacita jednoho adsorbéru je $17\,280 \times 0,10 = 1\,728 \text{ kg}$
- délka jedné ads. periody je $1\,728/27 = 64 \text{ hodin}$
- bezpečná délka jedné ads. Periody = $64 \times 0,8 = 51 \text{ hodin}$

Příklad 1

IACG Přeštice

- regenerace nasyceného sorbentu horkým vzduchem; teplota regeneračního vzduchu aspoň o 50 °C vyšší, než je bod varu nejméně těkavé složky (octan ethylnatý 77 °C); teplota reg. vzduchu 150 °C
- průtok reg. vzduchu 10 x menší, než je průtok vzduchu během adsorpce = 9 000 m³
- katalytická likvidace desorbovaných org. látek; spalovací katalyzátor na bázi TiO₂; pracovní teplota 420 °C, max. zatížení katalyzátoru 5000, sytná hmotnost katalyzátoru 0,7 kg/dm³
- objem katalytického reaktoru = 9000 / 5000 = 1,8 m³
- hmotnost katalyzátoru = 1,8 x 700 = 1 260 kg
- elektrický předehřev kat. reaktoru při startu zařízení

Příklad 2

ČEPRO

- Při skladování benzínu v distribučních zásobnících vzniká odpadní vzduch nasycený benzínovými parami. Množství tohoto vzduchu je max. 300 m³/hod. teplota 10 – 30 °C, rel. vlhkost 20 – 35 %, koncentrace benzínových par 200 – 250 g/m³. Zákazník požaduje zpětné získávání zachycených látek.
- Navrhněte vhodnou koncepci čistící technologie.

Příklad 2

ČEPRO

- adsorpční zařízení s vakuovou regenerací nasyceného adsorbentu, dva adsorbéry vedle sebe, jeden vždy ve fázi adsorpce a druhý ve fázi regenerace
- plyn z desorpce do vymrazovací jednotky chlazené na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, kondenzace desorbovaných benzínových par, zbytek z kondenzace zpět na adsorpci
- max. hm. tok org. látek = $300 \times 0,25 = 75\text{ kg/h}$
- vybráno akt. uhlí C 46, jeho využitelná ads. kapacita pro dané podmínky je 28 %, sytná hmotnost adsorbentu je 390 kg/m^3
- návrh vhodného adsorbéru: stojatý válec se sypanou vrstvou adsorbentu, min. průřez ads. vrstvy = $300 / 3600 / 0,3 = 0,28\text{ m}^2$
- minimální průměr adsorbéru je 2 x odmocnina z $(0,28 / 3,14) = 0,6\text{ m}$

Příklad 2

ČEPRO

- zvolen adsorbér o průměru 1 m a výšce ads. vrstvy 4 m
- objem ads. vrstvy = $0,5 \times 0,5 \times 3,14 \times 4 = 3,14 \text{ m}^3$
- hmotnost adsorbentu = $3,14 \times 390 = 1\,225 \text{ kg}$
- ads. kapacita adsorbéru pro zachycované látky = $1\,225 \times 0,28 = 343 \text{ kg}$
- délka ads. periody = $343 / 75 = 4,5 \text{ h}$; bezpečná délka ads. periony je 4 h.

Příklad 3 Lakovna malého živnostníka

- V malé lakovně se provádí lakování osobních automobilů. Lakovací box je vybaven ventilátorem, který odsává 2500 m³/hod. vzduchu.
- Denně se provádí lakování 1 automobilu, celý proces včetně sušení trvá 6 hodin. Průměrná spotřeba barev pro nalakování 1 automobilu činí 7 kg, barvy obsahují 60 % těkavých rozpouštědel. Kromě toho se při lakování 1 automobilu spotřebuje průměrně ještě také 3 kg org. ředidel.
- Orgány ochrany ovzduší požadují instalaci čistícího zařízení pro zachyt organických látek z odpadního vzduchu. Se zpětným využitím zachycených rozpouštědel se nepočítá.
- Navrhněte vhodné čistící zařízení a určete jeho provozní režim.

Příklad 3 Lakovna malého živnostníka

- zvoleno ads. zařízení s adsorpčními patronami (max. 190 m³/h pro jednu ads. patronu, 3 kg akt. uhlí v jedné ads. patroně)
- počet potřebných ads. patron = $2\,500 / 190 = 14$
- zvoleno ads. zařízení s 16 ads. patronami naplněnými akt. uhlím SC 40; ads. kapacita pro zachycované látky za daných podmínek je 21 % hm.
- ads. kapacita zařízení pro zachycované látky = $16 \times 3 \times 0,21 = 10 \text{ kg}$
- hm. tok org. látek je $7 \times 0,6 + 3 = 7,2 \text{ kg/den}$
- Interval výměny ads. patron je $10 / 7,2 = 1,5 \text{ dne}$

Zařízení pro adsorpci z kapalné fáze

- Požadavky na zadávací údaje jsou podobné, jako v případě adsorpce z plynné fáze, důležité je znát také pH tekutiny, která má být čištěna
- je nutné mít informace o kinetice adsorpce, která velmi ovlivňuje čistící proces

Základní koncepční řešení pro adsorpci z kapalné fáze:

- zařízení pracující vsádkovým způsobem – pro vysoké koncentrace odstraňovaných látek a malé objemy (průtoky) čištěné tekutiny
- průtočné adsorbéry – pro velké objemy čištěné tekutiny a nízké koncentrace odstraňovaných látek
- průtočné adsorbéry s reaktivací adsorbentu – pro velké objemy čištěné tekutiny a vysoké koncentrace odstraňovaných organických látek

Základní kroky navrhování adsorpční technologie pro kapalnou fázi

- volba vhodné koncepce (vsádkový/průtočný systém)
- určení optimální doby kontaktu z kinetických dat
- určení konstrukčního uspořádání adsorbérů a jejich počtu
- určení koncepce propojení jednotlivých adsorbérů
- určení základních provozních podmínek zařízení (doby adsorpční a proplachovací fáze) interval výměny adsorbentu, podmínky regenerace adsorbentu/ způsobu likvidace adsorbentu
- ekonomické zhodnocení (odhad investičních a provozních nákladů)

Základní kroky navrhování adsorpční technologie pro kapalnou fázi

- určení intervalu výměny (intervalu regenerace) adsorbentu – provede se výpočtem z adsorpční kapacity vybraného adsorbentu pro zachycované látky a jejich hmotnostního toku
- určení způsobu a podmínek regenerace (proplach vodou, vzduchování)
- určení doby regenerace (proplachu)
- určení spotřeby proplachové vody
- určení délek jednotlivých fází celého čistícího procesu a počtu potřebných adsorbérů – je vhodné mít jeden adsorbér v záloze, pokud to příliš neprodraží celou technologii
- pro navržené zařízení je vhodné udělat odhad investičních a provozních nákladů a vše porovnat s jinými variantami řešení

Příklad 1

průsakové odpadní vody ze skládky komunálního odpadu

- Ze skládky komunálního odpadu v malém městě jsou jímány průsakové vody. Maximální produkce těchto vod je $90 \text{ m}^3/\text{měs.}$ Vody jsou znečištěny především aromatickými uhlovodíky (BTX) a chlorovanými uhlovodíky (PCE a TCE) Maximální koncentrace těchto látek (jako suma) dosahují $650 \text{ mg/litr vody.}$ Adsorpční rovnováha se ustaví asi po 2 hodinách kontaktu v míchaném zařízení. Adsorpční kapacita vybraného aktivního uhlí pro odstraňované látky činí za daných podmínek 15 %.
- Sypná hmotnost použitého akt. uhlí je $420 \text{ kg/m}^3.$
- Navrhněte vhodný typ adsorpčního zařízení a odhadněte jeho provozní náklady.

Příklad 1

průsakové odpadní vody ze skládky komunálního odpadu

- vsádkový adsorbér válcového tvar se sypanou vrstvou adsorbentu
- minimální velikost adsorbéru = $90 / 30 / 24 \times 2 = 0,25 \text{ m}^3$
- navržen adsorbér o průměru 1 m a výšce ads. vrstvy 2 m; objem adsorbéru je $1,57 \text{ m}^3$, hm. adsorbentu = $1,57 \times 420 = 660 \text{ kg}$
- ads. kapacita adsorbéru = $660 \times 0,15 = 99 \text{ kg}$
- hm. tok org. látek je $90 \times 0,65 = 58,5 \text{ kg}$
- interval výměny sorbentu = $99 / 58,5 = 1,7 \text{ měsíce} = 50 \text{ dnů}$

Příklad 2

čištění pitné vody po ozonizaci

- Na úpravně pitné vody se provádí její desinfekce ozonizací. Při tom vznikají organické látky (hlavně oxohumolity) způsobující nepříjemný zápach vody. Max. průtok čištěné vody činí $2 \text{ m}^3/\text{s}$, průměrná koncentrace org. látek ve vodě činí $200 \text{ mg}/\text{m}^3$ vody. Adsorpční kapacita nového akt. uhlí pro dané látky činí asi 20 % hm. Požadovaná doba kontaktu čištěné vody s akt. uhlím pro účinné odstranění oxohumolitů je aspoň 1 minuta.
- Sytná hmotnost akt. uhlí je $450 \text{ kg}/\text{m}^3$.
- Navrhněte vhodný typ adsorpčního zařízení, jeho koncepci a provozní režim.

Příklad 2

čištění pitné vody po ozonizaci

- navrženo průtočné ads. zařízení se dvěma adsorbéry vedle sebe
- minimální objem jednoho adsorbéru = $2 \times 60 \times 1 = 120 \text{ m}^3$
- navržené rozměry adsorbéru: průměr 4 m, výška 10 m, objem ads. vrstvy = $2 \times 2 \times 3,14 \times 10 = 126 \text{ m}^3$
- hm. aktivního uhlí = $126 \times 450 = 56\,700 \text{ kg}$
- ads. kapacita sorbentu je $56\,700 \times 0,20 = 11\,340 \text{ kg}$
- hm. tok org. látek = $2 \times 3600 \times 0,0002 = 1,44 \text{ kg/h}$
- délka ads. periody = $11\,340 / 1,44 = 7875 \text{ h} = 328 \text{ dnů}$
- po 300 dnech provozu se proud čištěné vody přepne do druhého adsorbéru, použitý adsorbent v prvním adsorbéru se zašle na reaktivaci a naplní novým aktivním uhlím.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



13. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

13. přednáška: Oblasti použití adsorbentů v praxi

Obsah přednášky:

- Použití uhlíkatých adsorbentů.
- Postupy regenerace a likvidace použitých sorbentů.
- Použití adsorpčních tkanin.
- Použití anorganických adsorbentů.

Použití uhlíkatých adsorpčních materiálů při čištění plynů a vod

Aktivní koks

- odsiřování a denitrifikace spalin
- odstraňování jedovatých látek ze spalin (PCDD + PCDF, HCl, HF, SO₂, H₂S, těžké kovy)
- čištění odpadních vod (adsorpce org. látek a těžkých kovů) a průsakových vod ze skládek odpadů
- vícevrstvá filtrace odpadních vod
- nauhlíčovadlo v hutnictví

Použití uhlíkatých adsorpčních materiálů při čištění plynů a vod a v potravinářství

Aktivní uhlí

- zachycování par rozpouštědel a těkavých org. látek
- zachycování zapáchajících látek z plynů
- dělení plynných směsí
- odstraňování jedovatých látek z plynů (např. H_2S)
- čištění spalin (odstraňování SO_2 a NO_x ze spalin)
- odstraňování toxických látek (PCDD, PCDF) ze spalin
- čištění odpadních vod a průsakových vod ze skládek
- čištění pitných vod po chloraci a ozonizaci
- rafinace potravinářských výrobků (čištění piva, vína, šťáv a dalších výrobků)

Použití uhlíkatých adsorpčních materiálů v průmyslových separačních procesech

Aktivní uhlí

- petrochemický průmysl: rafinace produktů (oleje), odstraňování H_2S a thiolů z benzínů
- organická chemie: rafinace a separace různých produktů: např. fenylalanin, lysin, kyselina asparagová apod.
- anorganická chemie: rafinace minerálních kyselin HCl , H_3PO_4 apod.
- farmaceutický a kosmetický průmysl: odbarvování glycerinu, odstraňování jeho zápachu, rafinace mastných kyselin a jejich derivátů
- biotechnologie, potravinářský průmysl: rafinace kyseliny citrónové; rafinace kyseliny mléčné a penicilinu; rafinace piva, vína, cukerných roztoků, rostlinných olejů
- těžba zlata: rozdrcená ruda je vyluhována roztokem KCN , $\text{Au}(\text{CN})_3$ je sorbován na aktivním uhlí

Použití uhlíkatých adsorpčních materiálů v separačních procesech

Uhlíkaté tkaniny

- čištění plynů, zachycování kyselých složek plynů, odstraňování organických a zapáchajících látek z plynů
- filtry do kuchyňských digestoří a fritovacích hrnců
- osobní ochranné filtry
- filtry do klimatizací motorových vozidel
- filtry do klimatizačních jednotek ve veřejných prostorech (nákupní centra, nemocnice, kulturní zařízení a další)
- filtry do letištních hal (odstraňování zápachu ze spáleného kerosinu)
- vložky do ochranných oděvů
- vložky do bot

Použití uhlíkatých adsorpčních materiálů v separačních procesech

Uhlíkatá molekulová síta

- výroba čistého dusíku ze vzduchu
- výroba biomethanu z bioplynu
- získávání vodíku z různých plynných směsí
- získávání čistého CO₂ ze spalin
- získávání čistého helia ze zemního plynu

Použití uhlíkatých adsorpčních materiálů v separačních procesech

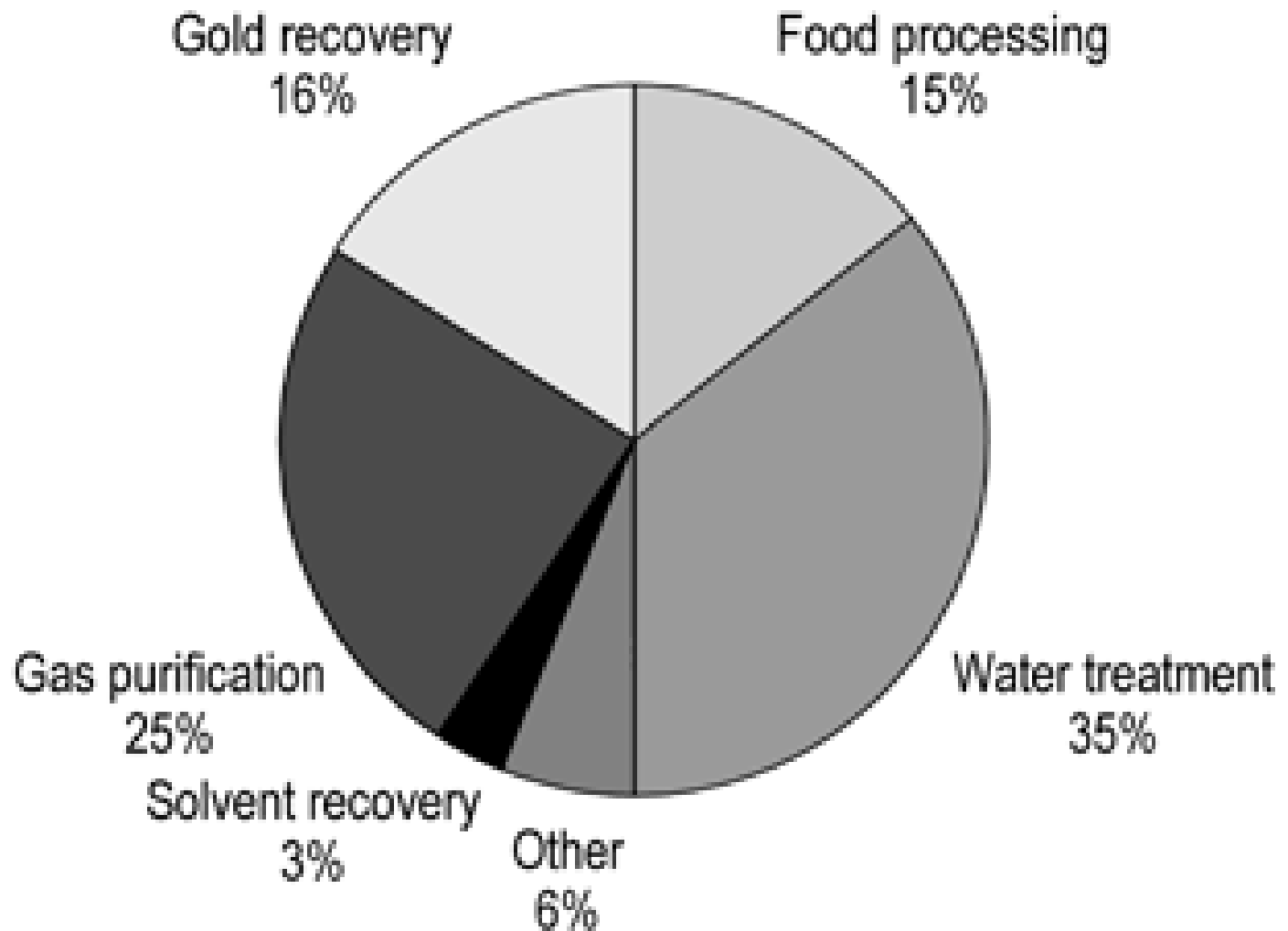
Aktivní saze Chezacarb

- likvidace ropných znečištění z vodní hladiny
- čištění spalin, záchyt PCDD/PCDF
- aditiva do plastů a pryží (elektricky vodivé plasty)
- záchyt plyných polutantů
- čištění technologických zařízení
- čištění kontaminovaných vod
- likvidace polotuhých odpadů

Světový objem výroby uhlíkatých adsorbentů

- aktivní uhlí cca 900 tis t/rok, z toho asi 40 % v Asii
- aktivní koks cca 250 tis. t/rok, z toho většina v Evropě
- uhlíkatá molekulová síta cca 10 tis t/rok, pouze 3 firmy na světě (Carbo Tech Essen, Japan Enviro Chemicals Osaka a Wandoba)
- adsorpční tkaniny: Chemviron Carbon, Fibertex Svitavy, Osaka gas chemicals
- adsorpční saze Chezacarb: Unipetrol Litvínov, cca 5 tis t/rok

Oblasti použití aktivního uhlí



Zneškodnění adsorbentu nasyceného org. látkami

- po nasycení org. látkami se musí adsorbent zregenerovat nebo vyměnit za nový
- likvidace nasyceného adsorbentu jeho spálením a náhrada novým adsorbentem (nákladné)
- regenerace mimo adsorpční zařízení (např. zahřátím v inertním plynu až na 250 °C)
- reaktivace v reaktivačním závodě (zahřátí na teploty až 800 °C)

Firmy provádějící regeneraci a reaktivaci sorbentů

- Resorbent s.r.o. – reaktivační rotační pec na Koksovně Šverma (od. r. 2009 mimo provoz)
- Alfa Systém s.r.o. – regenerace adsorbentů nasycených VOC při 250 °C v prostředí dusíku – regenerační zařízení v Hájích u Příbrami
- Metla s.r.o. - regenerace adsorbentů nasycených VOC při 250 °C v prostředí dusíku – regenerační zařízení v areálu bývalé hutě Koněv (Kladno)

Reaktivační zařízení Resorbent



Zdroj: prospekt firmy Resorbent, 2003

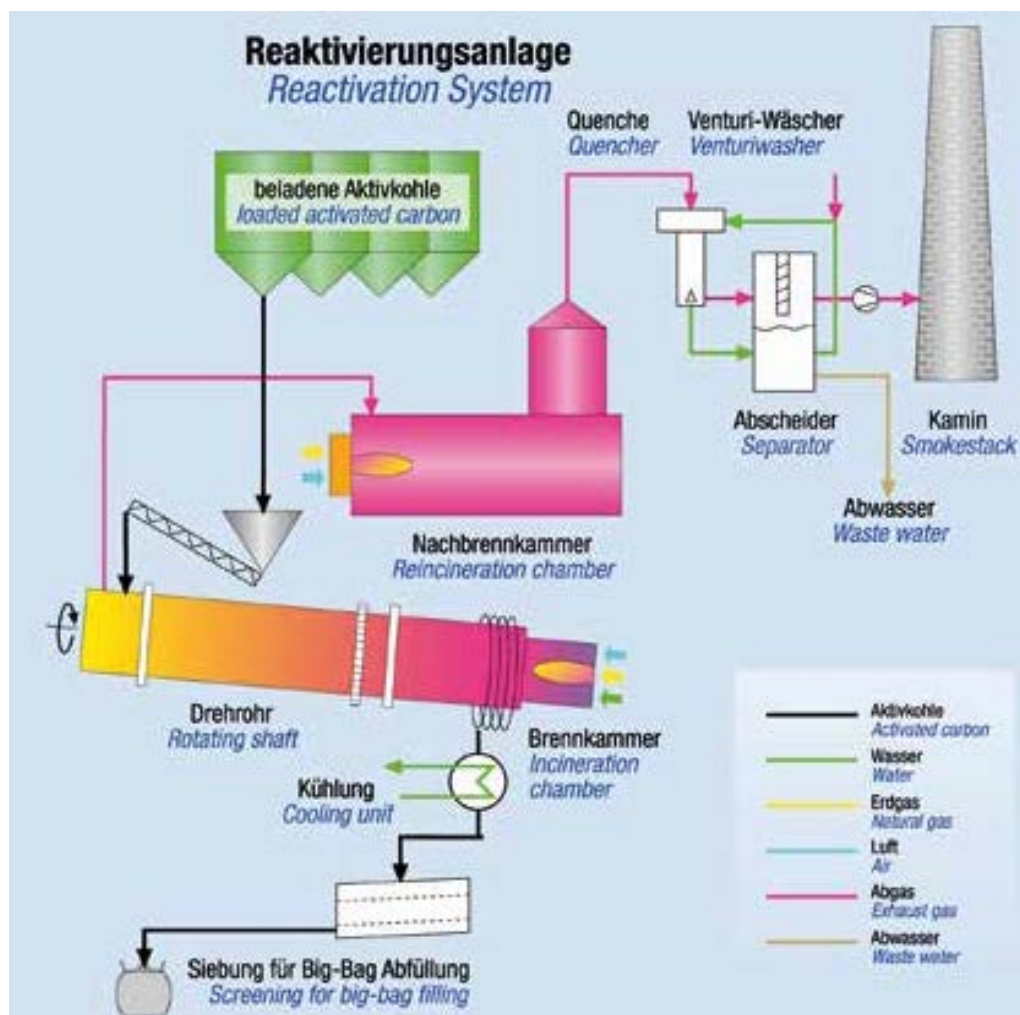
Regenerační zařízení firmy Alfa System



Zdroj: prospekt firmy Alfa System, 2006

Zařízení na reaktivaci sorbentů v sousedních zemích

- Donau Chemie Pischelsdorf (Rakousko) – reaktivace v rotační peci



Zařízení na reaktivaci sorbentů v sousedních zemích

Jacobi Carbons Premnitz – Německo:

- reaktivace kusových a formovaných druhů aktivního uhlí ve dvou rotačních pecích při teplotách cca 850 °C
- jedno zařízení je určeno pro technické druhy aktivního uhlí, druhé pak pro aktivní uhlí s potravinářským atestem
- <https://www.jacobi.net/>



Zdroj: prospekt firmy Jacobi, 2011



Použití silicagelu

- sušení plynů
- adsorpce par polárních látek (estery, ketony, ethery, NH_3 , aminy, pyridiny)
- prostředek pro zajištění nízké rel. vlhkosti zboží přepravovaného po moři
- náplň chromatografických separačních kolon

Oblasti použití silikagelu

- Světová roční produkce silikagelu: 450 tis. t/rok

Global specialty silica market share by application, 2015 (%)



- gumárenský průmysl
- potravinářský průmysl
- výroba nátěrových hmot
- výroba plastů
- výroba žáruvzdorných materiálů
- výroba adsorbentů

Použití aluminy

- nosič katalyzátoru
- adsorbent pro záchyt polárních látek
- odstraňování fluoridů, chloridů, arsenu a fosfátů z vod
- dehydratace organických kapalin (benzínu, cyklohexanu, chladiv a maziv)
- zachycování kyselých plynů ze vzduchu (HCl a HF)
- odstraňování COS, CO₂, H₂S a CS₂ z uhlovodíků
- teplosměnný materiál

Oblasti použití zeolitů

- iontoměniče
- výroba pracích prášků
- sušení plynů
- dělení permanentních plynů
- separace n- a iso-parafínů



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Adsorpční procesy



14. přednáška
mag. studim, ZS



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2022

14. přednáška: Největší průmyslové výrobci adsorbentů

Obsah přednášky:

- Největší výrobci uhlíkatých adsorbentů.
- Největší výrobci anorganických adsorbentů.
- Současná úroveň výroby adsorbentů ve světě.

Největší výrobci aktivního koksu

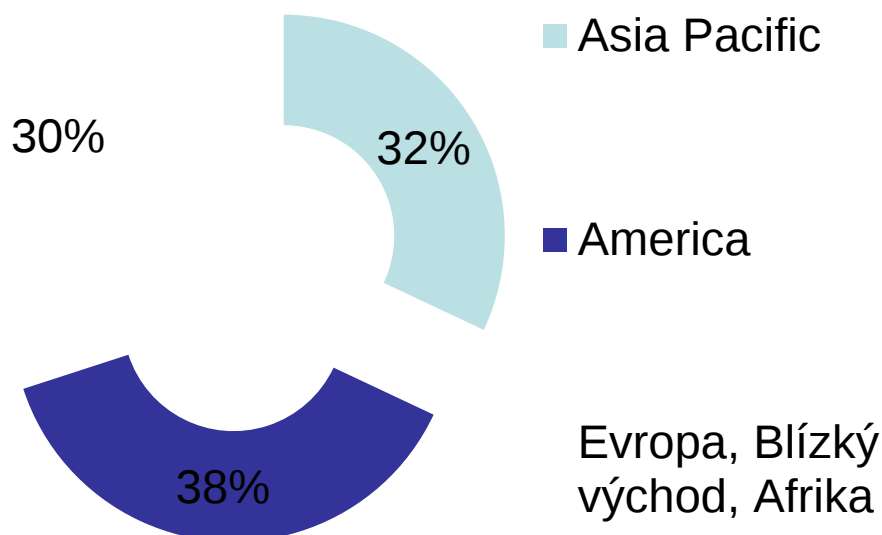
- **Rheinbraun** (Kolín n. Rýnem, SRN)
kusový a práškový aktivní koks
jako surovina se používá nízkopopelnaté hnědé uhlí
výroba v nístějové peci při 950 °C
roční produkce cca 200 tis. tun
používá se jako jednorázový adsorbent při čištění spalin a odpadních vod a dále jako nahličovadlo v hutnictví
- **Carbo Tech** (Essen, SRN)
formovaný aktivní koks v podobě válečků
jako surovina se používá černé uhlí
výroba ve víceetapovém fluidním zařízení
roční produkce cca 10 tis. tun
používá se jako adsorbent k vícenásobnému použití při čištění spalin a odpadních vod

Největší výrobci aktivního uhlí

- Cabot Norit
- Chemviron Carbon
- Jacobi Carbons
- Ningxia Wanboda Carbon & Coke Co., Ltd.
- Carbo Tech
- UNIPETROL RPA

- vyrábí všechny druhy aktivního uhlí
- výrobní závody v Holandsku, Skotsku, Itálii, Kanadě USA, Mexiku a v Brazílii
- vyrábí aktivní uhlí ve všech formách
- roční produkce více než 100 tis. tun
- hlavní část produkce se používá k čištění pitných a odpadních vod a čištění odpadních plynů

Prodej



- evropské zastoupení americké skupiny Calgon Carbon

-



- vyrábí všechny druhy aktivního uhlí (kusové, práškové, formované, impregnované) a dále speciální adsorbenty (Centaur, uhlíkové tkaniny)
- výrobní závody v Belgii a Velké Británii, část produkce nakupuje také v Asii
- vyrábí aktivní uhlí ze dřeva, rašeliny a uhlí
- roční produkce cca 100 tis. tun

Uhlíková adsorpční tkanina Zorflex®

Zorflex® Knitted Cloth

Zorflex® knitted cloth offers a stretchable, elastic fabric which does not shed or fray. It is therefore very useful in applications such as clothing (e.g. NBC protective clothing, gloves and socks) and wound dressings.



Nominal properties

	FM30K	FM50K
Surface Density, g/m ²	110	130
Carbon tetrachloride activity, %ww	55-70	55-70
Air permeability cm ³ /cm ² /sec at 10mm w.g.	75	75
Thickness (mm)	0.4	0.5

Construction

Construction FM30K	Double Jersey
Construction FM50K	Double Jersey

Zorflex® Woven Cloth

Zorflex® woven cloth is used in dynamic applications where air permeability is required, for instance, in ostomy bag filters or for general filtration purposes.



Typical Properties

	FM10	FM70	FM100
Surface Density (g/m ²)	120	160	220
Carbon tetrachloride activity, %ww	55-70	55-70	55-70
Air permeability cm ³ /cm ² /sec at 10mm w.g.	100	70	60
Thickness (mm)	0.5	0.6	1.0

Construction

Construction FM10	1/1 plain weave
Construction FM70	Compound weave
Construction FM100	1/1 double weave



Zdroj: prospekt firmy Zorflex, 2009

- součást japonské skupiny Osaka Gas Chemicals Group



- původně švédská firma
- sídlo v Kalmar
- vyrábí aktivní uhlí pro všechny oblasti použití
- dva reaktivační závody (Německo, USA)
- roční výroba cca 60 tis. t

Hlavní druhy aktivního uhlí Jacobi



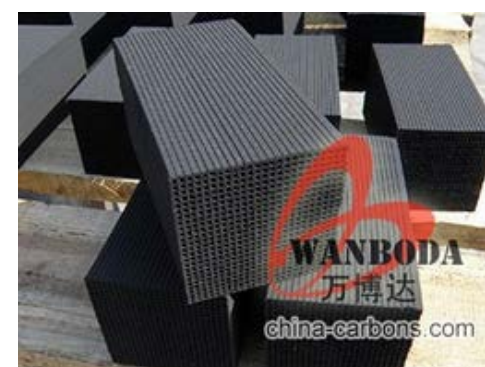
- AddSorb – využívá se pro čištění plynů, odstraňování rtuti, formaldehydu, apod.
- AquaSorb – adsorbent pro čištění vod, domácí filtry, potravinářství, průmyslové čištění
- ColorSorb – potravinářství, farmacie a chemie – odstranění nežádoucího zabarvení různých produktů
- EcoSorb – čištění odpadních plynů a odpadních vod, odstranění pachů, recyklace rozpouštědel, cigaretové filtry
- GoldSorb – získávání drahých kovů v metalurgickém průmyslu
- PetroSorb – při zpracování ropy a čištění zemního plynu



Ningxia Wanboda Carbon & Coke Co., Ltd.



- tři výrobní závody v Číně
- vyrábí také uhlíkatá molekulová síta a sorbenty formované do voštin



*Zdroj: prospekt firmy WANBODA China-Carbons,
2014*



- německý výrobce aktivního koksu, aktivního uhlí a uhlíkatých molekulových sít
- CarboTerch AC GmbH, Essen, SRN
- široké spektrum extrudovaných, granulovaných a práškových aktivních uhlí
- aplikace – separace rtuti a dioxinů ve spalínách, farmaceutické a potravinářské využití
- výroba z uhlí a ze dřeva

- práškové aktivní uhlí – čištění plynné a kapalné fáze, separace dioxinů, odstranění zbarvení, chloraminu, farmaceutický průmysl
- výroba ze dřeva a bituminózního uhlí
- granulované aktivní uhlí – výroba z kokosových slupek a z černého uhlí
- čištění alkoholů, pitné vody, čištění odpadních vod, PAU, odstranění barviv, kabinové filtry v lakovnách

- český výrobce aktivních sazí Chezacarb
- výroba parciální oxidací ropných zbytků
- jako hlavní produkt vzniká vodík, vedlejší produkt je sazová voda s obsahem sazí 6 – 18 g/litr
- v granulátoru se sazová voda míchá s granulačním benzínem – saze přejdou z vodné fáze do benzínu a vytvoří granule o velikosti částic 0,5 – 2,5 mm
- odtřídí se granule pod 0,7 mm, které se vrací do granulátoru, nadsítné se prodává jako produkt, příp. dále zpracovává
- roční produkce 5 tis. t

Fibertex Svitavy – výroba uhlíkatých tkanin a netkaných textilií



- **Výrobce** netkaných textilií s obsahem aktivního uhlí, které mají unikátní schopnosti sorpce pachů, kouře a par.
- **Použití:**
 - Digestoře
 - Fritézy
 - Ledničky
 - Vysavače
 - Chemické ochranné oděvy
 - Filtry do klimatizačních jednotek
- Vnitřní povrch: 40 – 270 m² na m² filtračního média



Největší světoví výrobci anorganických adsorbentů

SILIKAGEL	ALUMINA	ZEOLITY
BASF - The Chemical Company (GE)	BASF (GE)	UOP - Honeywell Comp. (USA)
Delta Adsorbents (USA)	Delta Adsorbents (USA)	Adcoa (USA)
Dynamic Adsorbents, Inc. (USA)	Dynamic Adsorbents, Inc. (USA)	Zeochem AG (Schweiz)
Sigma – Aldrich Corp. (USA)	UOP – A Honeywell Comp. (USA)	Zeocat Products and Services (India)
UOP – A Honeywell Comp. (USA)	Adcoa (USA)	Zeocem, a. s. (SK)
Adcoa (USA)	Zeochem AG (Schweiz)	Slovnaft , a. s. (SK)
	Axens (France)	Zeopol, s. r. o. (ČR)
		Axens (France)
		Sigma – Aldrich Corp. (USA)

- založen v roce 1865
- sídlo: Ludwigshafen am Rhein, Germany
-
- od roku 2006 zahrnuje i firmy Engelhard a Degussa,
- největší výrobce a dodavatel produktů pro chemický průmysl

Dodávané adsorbenty:

- aktivovaná alumina
- alumino-silikagel SORBEAD
- aktivovaný bentonit
- impregnované sorbenty

Dynamic Adsorbents – výroba silikagelu a aluminy



- založen v roce 1975 v USA (Georgia)
- výrobce vysoce čistých adsorbentů využitelných pro dehydrataci plynů a kapalin, odstraňování PCB, pesticidů, toxických kovů, barviv, fluoridů, farmacií (odstraňování pyrogenů, zápachu a chuti, čištění alkaloidů), izolaci požadovaných složek, chromatografii

Dodávané adsorbenty:

- aktivovaná alumina
- silikagel

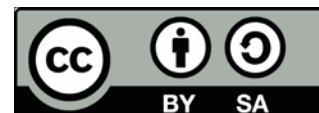
Axens – výroba aluminy, aktivované aluminy a molekulových sít



- založen v roce 2001, Rueil-Malmaison (Paris Area), France
- dodává sorbenty pro čištění a sušení vzduchu, dehydratace různých kapalin, sušení a obohacování zemního plynu, odstraňování sulfanu a merkaptanů ze zemního plynu, zachycování karbonylsulfidu, sirouhlíku a sirovodíku, odstraňování CO/CO₂ z vodíku.

Dodávané sorbenty:

- alumina a aktivovaná alumina
- molekulová síta



Zeochem AG – výroba molekulových sít, zeolitů a silikagelu



- založen v roce 1818, Uetikon – Zürich, Schweiz
- využití sorbentů při předčištění vzduchu, zachycování amoniaku ze syntézního plynu, dehydratace zemního plynu, dehydratace ethanolu, odstraňování merkaptanů, lékařství (purifikace inzulínu, oddělování směsí antidepresiv)

Dodávané sorbenty:

- molekulová síta, zeolity s vysokým podílem SiO_2
- silikagel

Zeocem, a.s. – dodavatel přírodních zeolitů



- založen v roce 1955, Bystré, SR
- dodavatel sorbentů na bázi přírodního zeolitu klinoptilolitu pro čištění spalin, sušení plynů, čištění odpadních vod (adsorbent, flokulant), úpravu pitných a užitkových vod, zachyt vlhkosti, plnění (barvy, papírenství, gumárenství, trhaviny, lepidla)



Zdroj: prospekt firmy Zeocem, 2018

Slovnaft, a. s. – výroba syntetických molekulových sít



- založen v roce 1956, Vlčie hrdlo, Bratislava, SR
- výrobce a dodavatel syntetických molekulových sít na bázi hlinitokřemičitanů

Vyráběné produkty:

- **Calsit:** $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$; syntetický zeolit typu 5A; sušení plynů a kapalin, sušení a čištění zemního plynu, odstraňování CO_2 , H_2S a merkaptanů z plynů, odstraňování CO_2 , CO , H_2S , CS_2 a uhlovodíků ze vzduchu
- **Nalsit:** $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$; syntetický zeolit typu 4A; práškový zeolit jako změkčovací složka do pracích a mycích prostředků, sušení většiny plynů a kapalin (permanентní plyny, nasycené uhlovodíky, vzduch)



Slovnaft, a. s. – výroba syntetických molekulových sít



- **Potasit:** $K_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$; syntetický zeolit typu 3A; sušení nenasycených C_xH_y v plynné nebo kapalně fázi, sušení alkoholů, odstraňování CO ze vzduchu, výroba N_2 a O_2 , sušení polárních kapalin s malým průměrem molekul
- **Y-sit:** $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,5 SiO_2$; syntetický zeolit typu Y (9A); odsíření a odaromatizování C_xH_y , adsorpční dělení uhlovodíkových směsí alkan - alken, adsorpční separace a výroba čistých složek ze směsí izomerů, adsorpční dočišťovací procesy

Zeopol s. r. o. – prodej přírodního zeolitu klinoptilolitu

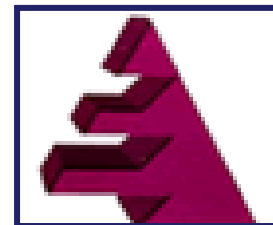


- založen v roce 2002, Břeclav, ČR
- dodavatel přírodních zeolitů na bázi klinoptilolitu pro zemědělství, ekologii a průmysl

Dodávané produkty:

- Mleté frakce: 0 – 0,1 mm; 0 – 0,2 mm; 0 – 0,3 mm
- Zrnité frakce: 0,3 – 1 mm; 1 – 2,5 mm; 2,5 – 5 mm; 5 – 8 mm; 8 – 16 mm; 16 – 32 mm
- použití: úprava a čištění městských, průmyslových a zemědělských odpadních vod, úprava pitné vody, čištění zemního plynu a dalších plynů od CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , fixace radionuklidů v odp. vodách jaderných elektráren

Delta Adsorbents – výroba aluminy silikagelu, molekulových sít a kombinovaných adsorbentů



- založení v roce 1969, Illinois, USA, především dodavatel desikantů pro lékařství, potravinářství, elektroniku, balení produktů

Dodávané adsorbenty:

- aktivovaná alumina
- silikagel
- alumino-silikagel SORBEAD
- molekulová síta

Sigma – Aldrich Corp. – výroba molekulových sít na bázi zeolitů a silikagelu

SIGMA-ALDRICH®

Fluka 
SUPELCO

- Založení v roce 1975, Missouri, USA; využití dodávaných sorbentů v chromatografii, organické syntéze, odstraňování konkrétních látek (toxických kovů, organických polutantů) z matrice.

Dodávané adsorbenty:

- molekulová síta na bázi zeolitů
- silikagel

UOP – A Honeywell Comp. – výrobce molekulových sít a aluminy



- založení v roce 1914, Illinois, USA; producent a dodavatel sorbentů pro rafinace ropných produktů (katalyzátory), sušení a čištění zemního plynu, dehydrataci etanolu, balení a přepravu, dělení plynných složek ze vzduchu, pro chladicí systémy (desikant), ochranu ovzduší.

Dodávané adsorbenty:

- molekulová síta
- alumina

Adcoa – výrobce aluminy, silikagelu a molekulových sít



- založena v roce 1975, Oregon, USA; dodavatel sorbentů pro zajištění kvality zboží při lodní přepravě, regulaci vlhkosti (oděvy, květiny), ochranu elektroniky před vlhkostí a zkratováním, dehydrataci plynů před vstupem do systémů vyžadujících suchý plyn

Dodávané adsorbenty:

- aktivovaná alumina
- silikagel
- molekulová síta