

A

ADSORPCIJA, pojava da se na graničnoj površini između dviju faza (dakle na površini čvrstog tijela okruženog tekućinom ili plinom, na razdjelnoj plohi između dviju među sobom netopljivih tekućina ili između tekućine i plina) nakuplja neka tvar u koncentraciji većoj nego što vlada u unutrašnjosti susjednih faza. Ako mjesto nagomilavanja tvari na graničnoj površini nastaje osiromašenje, govori se o *negativnoj adsorpciji*.

Adsorpciju treba razlikovati od apsorpcije, pri kojoj tvar iz jedne faze ne prelazi samo na graničnu površinu druge nego kroz nju i prolazi pa se u drugoj fazi više ili manje jednolično raspodjeljuje. Pojave adsorpcije i apsorpcije obrađuju se ponekad pod zajedničkim nazivom »sorpcija«, ali često se taj naziv upotrebljava i kao sinonim za adsorpciju ili u graničnim slučajevima kad je teško reći radi li se o adsorpciji ili o apsorpciji.

Adsorpcija na razdjelnoj površini između dviju tekućina ili između tekućine i plina ima važnu ulogu pri stvaranju pjene, pri raspršivanju kapljica u plinu, pri emulgiranju i dr. Ovdje će se obraditi samo a. na površini čvrstog tijela iz fluidne smjese, tj. iz tekuće otopine ili iz smjese plinova. Pri tom se govoreći o površini ne misli na geometrijsku površinu, nego na površinu u unutrašnjosti pora, sitnih pukotina itd. više ili manje poroznog tijela. Adsorpcija na površini sistema kapilara koji se prostire kroz cijeli volumen tijela naziva se i *persorpcijom*. Mada je adsorpcija općenita pojava na graničnoj površini između fluidne smjese i čvrstog tijela, samo su na poroznim tijelima njezini efekti toliko izraženi da se mogu tehnički iskorišćivati. Kao jedna od osnovnih kemijsko-tehničkih operacija za razdvajanje smjesa, adsorpcija na poroznim tijelima služi za uklanjanje pojedinih sastojina iz tekućina i plinova (odbojadisanje, sušenje, dezodorizacija i dr.), za izdvajanje pojedinih dragocjenih sastojina iz plinovitih ili tekućih smjesa (rekuperaciju otapala, izolaciju nekih ugljikovodika, fenola i dr.). Specijalne primjene adsorpcije u kemijskoj tehnici i laboratoriju predstavljaju kromatografija i zamjena iona. Na adsorpciji se osniva velikim dijelom djelovanje plinskih maski; ona ima važnu ulogu u djelovanju katalizatora pri heterogenoj katalizi, pri bojadisanju tkanina, djelovanju detergenata, flotaciji ruda, mazanju strojeva, gnojenju tla i dr. U laboratoriju služi adsorpcija također za određivanje stvarne površine poroznih i fino razdijeljenih tijela, kao i njezine raspodjele.

Adsorpcija fluida na površini čvrstog tijela. Čvrsta tvar na čijoj se površini zbiva adsorpcija naziva se *adsorbent*, a često kraće i *sorbent* (mada bi potonji naziv, strogo uzevši, morao obuhvaćati i tvari koje apsorbiraju); tvar koja se adsorbira naziva se adsorptiv, a vrlo često i adsorbat. Ovaj bi posljednji izraz trebalo, po mišljenju nekih autora, u ovome smislu izbjegavati i rezervirati za sistem adsorbent + adsorptiv, koji je rezultat adsorpcije.

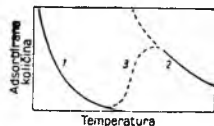
U načelu ima dva načina kojima se molekule iz fluidne faze mogu vezati na površinu čvrstog tijela: *fizička adsorpcija*, pri kojoj se molekule adsorptiva drže na površini čvrstog tijela tzv.

van der Waalsovih silama, koje uvijek vladaju među molekulama bilo koje vrste, i *kemijska adsorpcija*, pri kojoj molekule adsorptiva reagiraju s molekulama adsorbenta dajući kemijski spoj. Iako ta razdioba nije oštra, ipak je teorijski i praktički korisna zbog načelno različita ponašanja sistema u tipičnim slučajevima. Pri fizičkoj adsorpciji razvija se toplina koja je malena u poređenju s toplinom razvitom kad je adsorpcija kemijska: dok je prva redovito istog reda veličine kao toplina kondenzacije adsorptiva (nekoliko stotina do hiljada kalorija po molu), kemijskom se reakcijom razvijaju topline reda veličine 10 000 i 100 000 kalorija po molu plina. Fizička adsorpcija je redovito vrlo brza (osim u slučajevima kad je površina adsorbenta uglavnom u vrlo uskim kapilarama); kemijska adsorpcija zna u nekim slučajevima biti također dosta brza (*kemisorpcija*), ali po pravilu je spora, jer je energija aktiviranja dosta znatna (*aktivirana a.*). Zbog istog razloga fizička je adsorpcija redovito reverzibilna, tj. fizički adsorbirane molekule fluida mogu se sniženjem pritiska ili koncentracije i pri razmjerno niskoj temperaturi ukloniti s površine adsorbenta (*desorpcija*), dok se za desorpciju kemijski adsorbiranih molekula mora dovesti znatna energija aktivacije, te su potrebne visoke temperature da bi desorpcija išla osjetljivom brzinom. Kemijsku adsorpciju treba stoga izbjegavati u adsorpciji kao kemijsko-tehničkoj operaciji, kad joj je svrha da se njome jedna sastojina smjese odvoji u čistom stanju ili kad treba adsorbent osloboditi adsorptiva (regenerirati, reaktivirati) radi ponovne upotrebe. Vrlo veliku važnost ima, međutim, kemijska a. u teoriji djelovanja kontaktnih katalizatora. Fizička a. je općenita pojava: svaki se plin ili otopljena tvar može pod povoljnim uvjetima adsorbirati na svakoj čvrstoj površini; kemijska a. je, naprotiv, vrlo specifična i nastupa samo kad adsorptiv može s adsorbentom obrazovati površinski kompleks ili spoj.

Ravnoteža adsorpcije. Maksimalna količina adsorptiva koja se može vezati na površini određene količine adsorbenta (obično se uzima jedinica mase adsorbenta) zavisi, osim o prirodi adsorbenta, samo o temperaturi i o pritisku (plinovitog adsorptiva) ili koncentraciji (otopljenog). Kako se ta maksimalna — ravnotežna — adsorbirana količina tvari mijenja s promjenom tih dviju varijabla određuje se eksperimentalno, redovito tako da se odredi kako se mijenja pritisak ili koncentracija fluidne smjese kad se stavi u doticaj s određenim adsorbentom, a na različitim temperaturama i uz različite početne pritiske ili koncentracije. Rezultati se prikazuju najčešće *adsorpcijskim izotermama*, tj. familijama krivulja od kojih svaka prikazuje kako se mijenja adsorbirana količina tvari (po jedinici mase adsorbenta) kad se uz konstantnu temperaturu mijenja pritisak, odnosno koncentracija. Drugi način prikazivanja jesu: *adsorpcijske izobare*, koje prikazuju promjenu adsorbirane količine pri mijenjanju temperature uz konstantni pritisak plina, i *adsorpcijske izostere*, koje prikazuju koliki je minimalni (ravnotežni) pritisak potreban na određenoj tem-

peraturi ili kolika smije maksimalno biti temperatura uz određen pritisak, da bi se adsorbirala na jedinici mase adsorbenta određena količina adsorptiva.

Na izobari sl. 1 prikazana je zavisnost ravnotežne količine adsorbirane tvari od temperature u jednom slučaju kad nastupa i kemijska adsorpcija. Na niskoj temperaturi dovedena energija nije dovoljna za aktiviranje molekula adsorptiva, pa je promjena ravnotežnog pritiska s temperaturom prikazana krivuljom 1 fizičke adsorpcije; na višim temperaturama molekule se adsorptiva mogu aktivirati i proces se odvija po krivulji 2 kemijske adsorpcije, pri kojoj su količine adsorbirane tvari, kad se postigne ravnoteža, veće nego pri fizičkoj. Crtkana linija 3 prikazuje prijelaz od jedne krivulje na drugu; u tom području temperature adsorbirane količine tvari prikazane krivuljom nisu ravnotežne. O kemijskoj adsorpciji više



Sl. 1. Izobare fizičke i kemijske adsorpcije

v. *Kataliza*. Daljnja razmatranja u ovom članku odnose se na fizičku adsorpciju.

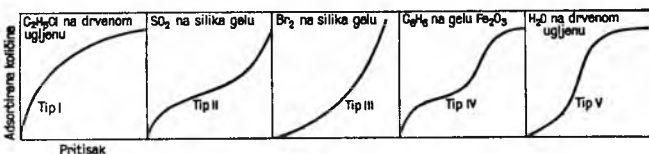
Slika 2 prikazuje karakteristične oblike izoterma dobivenih pri ispitivanju fizičke adsorpcije plinova i para na čvrstim adsorbentima. Pokušaji da se eksperimentalno dobivene izoterme prikažu matematički počeli su čisto empirijskom jednadžbom, koja se naziva *Freundlichova izoterma adsorpcije*:

$$V = kP^n,$$

gdje su: V količina adsorbiranog plina u molovima ili volumnim jedinicama pod standardnim okolnostima, P pritisak u pogodnim jedinicama, k i n konstante. n je broj manji od 1 (često oko 0,5), pa je Freundlichova izoterma grafički prikazana izotermom tipa I u sl. 2. Ta izoterma dobro prikazuje adsorpciju CO na staklu pri vrlo niskoj temperaturi, SO₂ na gelu kremene kiseline i vodika na platinskom crnilu pri 25°. Freundlichova jednadžba traži da adsorpcija s povišenjem pritiska stalno raste, ali u mnogim slučajevima može se utvrditi da ta količina raste samo do određene vrijednosti a onda i pored povišenja pritiska ostaje konstantna. To je Langmuir objasnio pretpostavivši da u tim slučajevima a. prestaje kad je površina potpuno pokrivena monomolekularnim slojem adsorptiva. Pretpostavivši, dalje, da je u svakom momentu brzina adsorpcije razmjerna površini koja je još ostala nepokrivena, a brzina desorpcije površini koja je već pokrivena monomolekularnim slojem, Langmuir dobiva za ravnotežno stanje, kad je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije, izraz

$$V/V_m = aP/(aP + b)$$

(*Langmuirova izoterma*), gdje je V_m količina adsorptiva potrebna za obrazovanje monomolekularnog sloja, a a i b su konstante. Ovom se zakonu pokorava npr. a. mnogih plinova na drvnom ugljenu na vrlo niskim temperaturama. Kad ova jednadžba vrijedi, ona se može upotrijebiti da se odredi količina V_m , a iz nje se, ako se poznaju dimenzije molekula, može dobiti ocjena prave površine poroznog tijela. Oblik izoterma tipa II i III sl. 2 objašnjava se pretpostavkom da se na površini adsorbenta može obrazovati više nego jedan sloj adsorbiranih molekula. Na osnovu toga, a uz primjenu kinetičkih rasuđivanja i statističkih metoda, izvedeni su tačniji oblici izoterme, npr. tzv. *izoterma BET* (Brunner, Emmet i Teller), koji su eksperimentalno potvrđeni za mnoge sisteme tipa II, te omogućuju da se ocijeni zavisnost adsorpcije od temperature i mogu se upotrijebiti za mjerenje površine po-



Sl. 2. Tipovi izoterma fizičke adsorpcije plinova i para

roznih tijela i znatih agregata. (Naime, tačka infleksije krivulje označuje količinu adsorptiva potrebnog za obrazovanje monomolekularnog sloja, a iz te se količine, kako je malo prije spomenuto, može ocijeniti površina.) Oblici krivulja IV i V razlikuju se od

oblika II i III po tome što adsorbirana količina ne raste s pritiskom bez prestanka, nego se nakon početnog porasta približava konstantnoj vrijednosti. To se objašnjava time što se, kad je postignut određeni pritisak, pore šupljikava tijela ispunje adsorptivom, te se time prekida obrazovanje daljih slojeva na većem dijelu stvarne površine. Vjerojatno se u mnogim slučajevima u porama adsorptiv i kondenzira u tekućinu, jer je zbog djelovanja kapilarne sile, prema jednadžbi

$$\ln(p/p_s) = 2v\sigma/RT_r$$

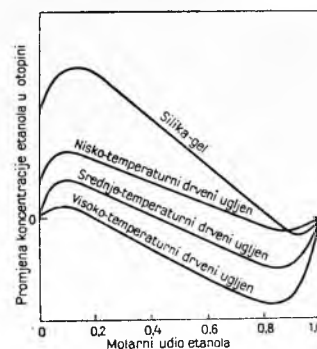
(p — ravnotežni napon para u poru, p_s — ravnotežni napon para nad velikom površinom, v — molarni volum kondenzirane tekućine, T — apsolutna temperatura, σ — površinska napetost, r — radijus kapilare, R plinska konstanta) za kondenzaciju u porama potreban mnogo niži pritisak nego što je potreban za normalnu kondenzaciju (*kapilarna kondenzacija*). Izvedeni su matematički izrazi koji dovoljno tačno obuhvaćaju i ove slučajeve adsorpcijske izoterme. Uloga kapilarne kondenzacije, kad je moguća, nesumnjivo je važna, ali je bila precijenjena kad su njome htjeli objasniti sve pojave adsorpcije plinova i para na poroznim tijelima.

Za adsorpciju iz tekuće faze na čvrstim tijelima Freundlichova izoterma glasi

$$x = kC^n,$$

gdje su: x količina adsorptiva adsorbirana na jedinici mase adsorbenta, C koncentracija adsorptiva u tekućini, k i n konstante (n je redovito između 0,1 i 0,5). Ta jednadžba vrijedi za niske koncentracije; kad je koncentracija viša, količina adsorbirane tvari s porastom koncentracije opada i može čak postati negativna, kako se vidi na sl. 3, koja prikazuje adsorpciju etilnog alkohola iz benzolske otopine na silika-gelu i na aktiviranom ugljenu. Zbog manje pokretljivosti molekula tekućine u usporedbi s molekulama plina, adsorpcija je iz tekuće faze uvelike zavisna od viskoziteta tekućina i stoga se jako mijenja s temperaturom. Ona se prvenstveno zbiva na vanjskoj površini i u razmjerno širokim porama i mnogo je sporija nego adsorpcija plinova. Iz termodinamičkih rasuđivanja slijedi da adsorpcija iz tekuće faze zavisi uglavnom od napetosti razdjelne površine između faza. Budući da je o veličini te napetosti vrlo malo poznato, teorija ove vrste adsorpcije mnogo je manje napredovala nego teorija adsorpcije iz plinovite faze. Ako se pretpostavi da se napetosti razdjelnih površina različitih tekućina i određenog čvrstog tijela odnose kao napetosti njihovih površina prema zraku, često se mogu stvarati kvalitativni zaključci koje eksperiment potvrđuje, npr. da će a. na mnogim adsorbentima biti znatno veća iz vodenih nego iz organskih otopina.

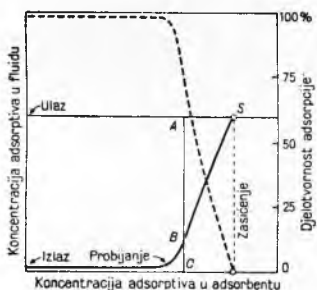
Adsorpcija je često *preferencijalna*, tj. iz smjese raznih tvari jedne se adsorbiraju više od drugih. Tako se npr. iz plinovite faze redovno više adsorbiraju visokomolekularne tvari nego niskomolekularne; iz vodenih otopina adsorpcija organskih spojeva to je veća što se one nalaze dalje u homolognoj seriji (*Traubeovo pravilo*); na istom adsorbentu se određena tvar iz organske otopine adsorbira to više što je njezina topljivost u otapalu manja; na polarnoj površini to lakše se adsorbira neka tvar što je polarnija, na nepolarnoj, što je manje polarna. Adsorptiv koji se lakše adsorbira teže se desorbira, te on može stoga s površine adsorbenta istisnuti na njoj od ranije adsorbiranu drugu tvar koja se teže adsorbira a lakše desorbira. Je li pri tom na adsorbentu adsorbirana smjesa tvari koje se u pogledu lakoće adsorpcije (i desorpcije) među sobom razlikuju, pri ispiranju adsorbata fluidom koji se lakše adsorbira od svih sastojina smjese (*eluentom*), sastojine smjese će se frakcionirano desorbirati (eluirati). Na tome se osnivaju kromatografija i kontinuirano razdvajanje smjesa u tehničkoj adsorpcijom u protustruji. Na sl. 3 vidi se kako preferencijalna adsorpcija zavisi o prirodni površine adsorbenta i o koncentraciji adsorptiva u otopini.



Sl. 3. Izoterme adsorpcije etanola iz benzolske otopine

Kinetika adsorpcije. U tehnici se često čvrsti adsorbent odvaja od fluida prije nego je postignuta ravnoteža između adsorptiva na površini i u fluidu. To se zbiva kad se fluid iz kojeg treba neku sastojinu adsorbirati pušta da struji kroz sloj adsorbenta (*dinamička adsorpcija*, za razliku od *statičke*, pri kojoj se adsorbent pomiče s fluidom i od njega opet odvoji pošto se zasitio adsorptivom). U tom slučaju nastupa prije ili kasnije trenutak kad je prednji dio sloja (gledajući u smjeru strujanja fluida) više ili manje zasićen adsorptivom, a ostatak sloja nije dovoljno dug da osigura potpunu adsorpciju. Na izlazu iz aparata pojavljuje se (»probija«) tvar koju je trebalo adsorbirati, i kad njezina koncentracija u izlaznom fluidu dostigne izvjesnu vrijednost, adsorber treba isključiti. Kad će taj moment nastupiti, zavisi o brzini kojom se adsorpcija zbiva: kad bi adsorpcija bila trenutna, adsorptiv bi se probio tek pošto je cijeli sloj njime zasićen; ako je ona vrlo spora, adsorptiv će se probiti do izlaza mnogo prije nego što je bilo gdje u sloju postignuta ravnoteža. U slučaju dinamičke adsorpcije izoterme imaju dakle manje značenje nego kinetika procesa, koja se prikazuje *krivuljama djelotvornosti adsorpcije* i duljinom *zone prenosa mase*.

Sl. 4 prikazuje kako se dolazi do krivulje djelotvornosti adsorpcije. Izvučene linije prikazuju kretanje koncentracije adsorptiva u fluidu na ulazu u adsorber i na izlazu iz njega u zavisnosti o srednjoj koncentraciji adsorptiva u adsorbentu, a to znači, daka-



Sl. 4. Dinamička adsorpcija na čvrstom adsorbentu

kako, i u zavisnosti o vremenu. Koncentracija na ulazu je konstantna, na izlazu je (uz dovoljno veliku brzinu adsorpcije) iz početka neznatna, a u određenom momentu (momentu probijanja) pri određenoj srednjoj koncentraciji adsorptiva u adsorbentu, koncentracija adsorptiva u fluidu na izlazu počinje rasti, dok ne postigne koncentraciju u fluidu na ulazu, kad je koncentracija adsorptiva u cijelom sloju adsorbenta postigla ravnotežnu vrijednost i kad je a. uslijed toga prestala. Djelotvornost adsorbenta u svakom momentu definirana je kao omjer AB/AC između količine adsorbenta (u jedinici voluma) uklonjene iz fluida i količine koja je u njemu bila na ulazu u adsorber. Crtkana krivulja u sl. 4 je krivulja djelotvornosti adsorpcije; ona prikazuje kako se djelotvornost adsorpcije mijenja sa srednjom koncentracijom adsorptiva u adsorbentu (ili sa vremenom).

Iz eksperimentalnih podataka prikazanih u krivulji djelotvornosti adsorpcije može se izračunati mjera za brzinu adsorpcije pogodna za proračun dinamičkih adsorbera. Do te se mjere dolazi ako se u mislima prati koncentracija adsorptiva u fluidu ne samo na ulazu u sloj adsorbenta i na izlazu iz njega, nego i u samom sloju. Krivulja na sl. 5 prikazuje kolika je ta koncentracija uzduž sloja u slučaju kad se adsorpcija zbiva srednjom brzinom, a u određenom trenutku nakon početka procesa adsorpcije. U prednjem dijelu sloja adsorptiv se ne adsorbira jer je adsorbent njime zasićen, koncentracija adsorptiva u fluidu gotovo je jednaka ulaznoj koncentraciji; na izlaznoj strani sloja fluid je gotovo sasvim oslobođen adsorptiva. Negdje između ulaza i izlaza nalazi se zona u kojoj koncentracija adsorptiva u fluidu pada od (blizu) ulazne do (blizu) izlazne; ta se zona naziva zona prenosa mase (mass transfer zone, MTZ) i njezina duljina je tražena mjera za brzinu adsorpcije, s tim da je duljina zone to manja što je brzina adsorpcije veća. Kad bi adsorpcija bila trenutna, duljina MTZ bila bi jednaka nuli; u realnom slučaju ona je više ili manje duga i njezina duljina zavisi o svim faktorima o kojima zavisi brzina adsorpcije.

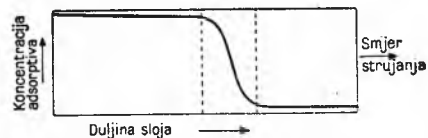
Iz podataka krivulje djelotvornosti adsorpcije duljina MTZ (Z_A) može se odrediti po formuli

$$Z_A = Z \cdot \frac{\tau_A}{\tau_E - (1 - f_M) \tau_A}$$

gdje je Z duljina sloja adsorbenta, $\tau_A = \tau_E - \tau_B$, τ_B vrijeme do potpuna zasićenja sloja, τ_E vrijeme do momenta probijanja adsorp-

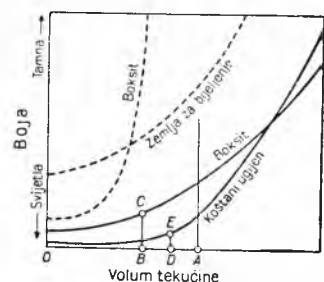
tiva, f_M omjer između količine adsorptiva adsorbiranog u MTZ i količine koja bi bila adsorbirana da je adsorbent u MTZ zasićen adsorptivom. Na sl. 4 f_M je kvocijent površina ispod linija koncentracije adsorptiva na ulazu i na izlazu, a između τ_B i τ_E . Varira između 0,35 i 0,65, često je $\sim 0,5$.

U momentu probijanja adsorptiva duljina se sloja adsorbenta sastoji od duljine sloja zasićenog adsorbenta i duljine zone prenosa mase. Količina adsorbirane tvari zavisi u zasićenom dijelu sloja o duljini tog dijela i ravnotežnoj vrijednosti adsorpcije, a u zoni prenosa mase o duljini te zone i vrijednosti f_M . Izoterma i krivulja djelotvornosti adsorpcije predstavljaju, dakle, nužnu i dovoljnu bazu



Sl. 5. Tok koncentracije adsorptiva u fluidu pri prolazu kroz sloj adsorbenta

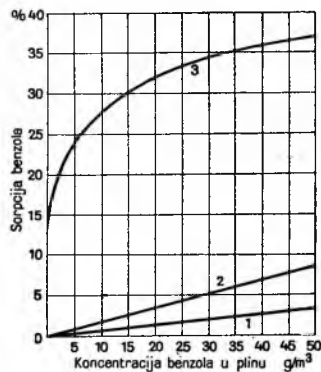
za izračunavanje dimenzije reaktora za zadani promjer reaktora i kapacitet između regeneracija. Da je kinetika adsorpcije (krivulja djelotvornosti), a ne statika (izoterma), često presudna za tehničku primjenu — pokazuju ovi primjeri: Aktivni ugljen može adsorbirati na jedinicu površine i više vodene pare nego silika-gel, ali je (za razliku od ovog) kao sredstvo za sušenje neupotrebljiv, jer mu se krivulja djelotvornosti tako reći od samog početka počinje spuštati, tako da je pri radu s njime djelotvornost adsorpcije uvijek premalena. Sl. 6 prikazuje tok adsorpcije na dva adsorbenta za odbojadisavanje šećernih sokova: boksitu i koštanom ugljenu (izvučene krivulje) i dva adsorbenta za odbojadisavanje amorfnog petrolata (crtkano): boksitu i zemlji za bijeljenje. Krivulje su analogne izvučenoj krivulji u sl. 4, ali mjesto koncentracije u izlaznom fluidu na ordinati je nanijeta nanijet je volum tekućine koji je prošao kroz jedinicu težine adsorbenta. Na slici se vidi da krivulja boksita ide prema većoj ravnotežnoj vrijednosti nego krivulja koštanog ugljena, ali ako se propusti jednaka količina soka (OA) kroz oba adsorbenta, boja (srednja koncentracija obojene tvari) bit će nakon odbojadisavanja koštanim ugljenom svjetlija (koncentracija manja, DE) nego nakon odbojadisavanja boksitom (BC). Crtkane krivulje pokazuju da je boksit, i pored kudikamo manje ravnotežne vrijednosti adsorpcije, bolje sredstvo za odbojadisavanje amorfnog petrolata nego glina za bijeljenje. Oblik krivulje djelotvornosti adsorpcije zavisi, osim o prirodi i prethistoriji adsorbenta i adsorptiva, također i o temperaturi, pritisku, koncentraciji adsorptiva u fluidu i adsorbentu, veličini zrna i debljini sloja adsorbenta, brzini strujanja tekućine kroz sloj i slično.



Sl. 6. Odbojadisavanje šećernog soka i amorfnog petrolata

Adsorpcija kao operacija kemijske tehnike. A. se u tehnici primjenjuje prvenstveno za to da se iz plinovitih i tekućih smjesa uklone ili izdvoje sastojine koje su prisutne u malim koncentracijama, te druge metode razdvajanja smjesa zatajuju ili postaju neekonomične. Pri adsorpciji, npr., količina plina ili pare koju adsorpcijsko sredstvo može primiti dok se postigne ravnotežna koncentracija razmjerna je parcijalnom pritisku plina i postaje, prema tome, vrlo malena pri niskim parcijalnim pritiscima (tj. niskim koncentracijama) plina u plinskoj smjesi. Isto tako je i napon para pojedinih sastojina tekuće smjese uglavnom razmjeran njihovoj koncentraciji u tekućini, pa odvajanje neke hlapljive tekućine destilacijom iz smjese u kojoj je sadržana u maloj količini postaje nerazmjerno skupo, jer aparatura postaje vrlo velika u usporedbi s količinom produkta, a treba i zagrijati cijelu smjesu. A., naprotiv, zna i pri vrlo niskim pritiscima ili koncentracijama biti razmjerno znatna, kako se vidi na sl. 7, u kojoj je — primjera radi — prikazana izoterma adsorpcije benzolovih para na aktivnom ugljenu i istovremeno ravnotežne količine benzola adsorbirane

u mineralnom ulju, u zavisnosti o koncentraciji benzolovih para u plinskoj smjesi s kojom je ulje u dodiru. A. se stoga u mnogim slučajevima može korisno primijeniti kao samostalna ili dodatna operacija pri razdvajanju plinovitih ili tekućih smjesa. Osim toga, a. se može primijeniti u slučajevima kad druge metode odvajanja teorijski ili praktički sasvim zatajuju, npr. za uklanjanje malih količina organskih onečišćenja ili koloidnih supstancija iz tekućine; za izdvajanje, iz plinske ili tekuće smjese, jedne sastojine koja je prisutna uz velike količine drugih sastojina jednim dijelom hlapljivijih, a drugim manje hlapljivih od nje. U novije vrijeme, kad su pronađeni vrlo selektivni adsorbenti s velikom sposobnošću adsorpcije, ta operacija uspješno konkuriše drugima i kad je koncentracija tvari koju treba izdvojiti iz smjese razmjerno visoka.



Sl. 7. Sorpcija benzola na aktivnom ugljenu i u mineralnom ulju. 1 apsorpcija na 20°C, 2 apsorpcija na 0°C, 3 adsorpcija na 20°C

Adsorbenti. Tvari koje se u tehnici upotrebljavaju kao adsorbenti karakterizirane su vrlo velikom površinom po jedinici mase ili voluma materijala. To je redovito posljedica njihove velike poroznosti, ali se površina nekad povećava i finim usitnjavanjem, a upotrebljavaju se i koloidne suspenzije.

Pri tehničkoj provedbi adsorpcije iz plinovite faze plinska se smjesa pušta da prolazi kroz sloj adsorbenta koji ili miruje u aparatu ili se kreće u susret plinu (*metoda perkolacije*). A. iz tekuće faze provodi se ili također po metodi perkolacije, tj. pušta se da tekuća smjesa struji preko zrnata adsorbenta koji u aparatu miruje, ili *metodom disperznog kontakta*, tj. tako da se adsorbent u fino razdijeljenom stanju razmiješa s tekućinom i nakon nekog vremena opet od nje odvoji filtracijom. Prema tome da li se radi o apsorpciji iz plinovite ili iz tekuće faze, da li adsorbent treba da u aparatu miruje ili da se u njoj kreće, ili da se u fluidu razumlji, a i prema tome kakva je priroda adsorptiva, mijenjaju se i zahtjevi koji se postavljaju u pogledu kemijskog sastava, veličine i raspodjele pora, stepena usitnjenja i mehaničkih svojstava adsorbenta. Tako npr. gel kremene kiseline predstavlja dobar adsorbent za vodu u paru, a loš za ugljikovodike, aktivni ugljen, obrnuto, prvenstveno adsorbira pare ugljikovodika, a vodu redovito odbija; za adsorpciju iz tekuće faze vrlo uske pore su bez djelovanja pa se od adsorbenta traži da mu pore budu većinom iznad određenog promjera (redovito 20 μm), dok za adsorpciju iz plinovite faze mogu pore biti i mnogo uže; adsorbent koji treba da se puni u tornjeve ili da se čak u njima kreće — treba da ima dovoljnu mehaničku čvrstoću i tvrdoću, da se ne bi drobio i habao, dok adsorbent koji se upotrebljava pri kontaktnoj metodi može biti mekan i mehanički slab, jer se ionako upotrebljava u fino razdijeljenom stanju i nije izvrnut mehaničkim naprezanjima.

Evo glavnih podataka o tome kako se dobivaju i u praksi primjenjuju najvažniji tehnički adsorbenti.

Zemlje za bijeljenje, gline za izbjeljivanje (zemlje za odbojdisavanje) jesu glinama slični materijali koji u prirodnom stanju ili nakon pogodne obrade (*aktiviranja*) imaju svojstvo da adsorbiraju masti, sluzi, boje, smole i sl. Prirodne takve zemlje upotrebljavale su se nekad za uklanjanje masti iz sirovih vunjenih tkanina valjanjem, pa se stoga nazivaju i zemlje za valjanje (fuller's earth). Njihov kemijski sastav je vrlo različit, ali većinom sadržavaju glinene minerale, poglavito montmorillonit, uz manje količine drugih minerala i amorfne supstancije. Za razliku od gline nisu plastične, a za razliku od čistog montmorillonita ne bubre u vodi. Kad se iskopa, zemlja za bijeljenje je bijela, prozračna, sapunu slična masa, koja sadržava oko 50% grube vlage; suši se na 150–400° (pri čemu se istjera i nešto vezane vode) i onda se prosijavanjem dijeli u frakcije, od gruda do finog praha. Takva neaktivirana zemlja za bijeljenje može se upotrebljavati i metodom perkolacije, jer se u tekućini ne raspada i grude su mehanički čvrste. Po zasićenju adsorptivom, zemlja u grudastu

stanju može se i po više puta regenerirati žarenjem na 500–750°, dok se prašina zasićena pri upotrebi metodom kontakta redovito baca.

Aktivne gline (zemlje) za bijeljenje dobivaju se od materijala koji sam po sebi nema jako izraženo svojstvo adsorbiranja (redovito bentonitnih gline), ali dobiva to svojstvo u znatnoj mjeri kad se kemijski obradi. Obrada se po pravilu sastoji u tome da se materijal razmuljen s razrijeđenom mineralnom kiselinom (HCl ili H₂SO₄) grije oštrom parom nekoliko sati, eventualno pod tlakom, na 65–110°, a nakon toga filtrira, opere vodom i osuši. Aktivirane gline mogu se upotrebljavati samo u obliku praha u kontaktnom postupku. Znatno su skuplje od prirodnih zemalja za bijeljenje i ne mogu se reaktivirati, ali njima se može adsorbirati oko 4 puta veća količina adsorptiva nego prirodnim zemljama. Zemlja za bijeljenje i aktivne gline upotrebljavaju se najviše u industriji nafte i za rafiniranje masti, ulja i voskova.

Koštani ugljen, spodij, pravi se od kostiju, nakon uklanjanja mesa i ekstrakcije masti, suhom destilacijom na temperaturi svijetlocrvenog žara (oko 800°). Pošto se ohladio, ugljen se drobi i klasira prema krupnoći zrna. Svježi koštani ugljen sadržava u prosjeku oko 75% kalcijeva fosfata, oko 8% kalcijeva karbonata i 10% ugljika, uz manje količine drugih sastojina i vlage. Kalcijev fosfat tvori porozan kostur, na čijoj se vrlo velikoj unutarnjoj površini nalazi sloj ugljika nastalog raspadom organske materije. Koštani ugljen upotrebljava se najviše za rafinaciju šećera: filtriranjem šećernog soka preko koštanog ugljena uklanja se obojena supstancija adsorpcijom na ugljenu, a otopljene soli adsorpcijom na kalcijevu fosfatu. Zasićeni koštani ugljen može se mnogo puta regenerirati ispiranjem vrućom vodom i žarenjem na 500–600°. Eventualno se prilikom žarenja povremeno pripuštaju male količine uzduha, da se spali ugljen nastao raspadom adsorbirane organske supstancije, koji bi inače mogao začepiti pore. Koštani ugljen ima 30–80 puta manju sposobnost adsorpcije nego aktivni ugljen od biljnog materijala i zahtijeva stoga veću aparaturu, ali zbog mogućnosti efektivne regeneracije troše ga se manje količine; osim toga, on uklanja iz soka ne samo boje nego i otopljene soli.

Aktivni ugljeni. Suhom destilacijom organskog materijala dobiva se kao ostatak ugljik u poroznom obliku, ali mu je sposobnost adsorpcije relativno slaba, jer su mu pore ispunjene produktima suhe destilacije, ili im je unutarnja površina pokrivena slojem ugljikovodika, koji je dezaktivira. Naknadnim procesima aktivacije može se ukloniti ta zapreka adsorpcije i dobiti visoko adsorptivan materijal, zvan aktivnim ugljenom. Aktivacija se provodi uglavnom na dva načina: vodenom parom i kemikalijama. Po prvom načinu se kroz drveni ugljen ili ugljen dobiven suhom destilacijom ljusaka kokosova oraha, tvrdih koštica različita voća i sl. materijala (također kroz kameni ugljen), zagrija na oko 900°, duže zagrijana para kojoj je primiješano nešto uzduha. Ugljen time djelomice sagori i rasplinjuje se, a ostatak dobiva rahliju strukturu i veću površinsku aktivnost. Po drugom postupku se drvena pilovina, treset, lignit i sl. natope koncentriranom otopinom cinkova klorida ili fosforne kiseline; materijal, koji je time već djelomice karboniziran, zagrije se onda na nekih 550° bez pristupa uzduha. Pošto se ugljen ohladio, iz njega se (vodom ili razrijeđenom kiselinom) izluži kemikalija. Radi dobivanja grudastog ili granuliranog materijala tim postupkom, tijestasta se smjesa sipkog materijala i guste otopine istiskuje u obliku gajtana i ovaj onda reže u štapiće ili zrnca, koja se podvrgnu žarenju. Pod visokim pritiskom mogu se tako dobiti zrnca vrlo otporna prema habanju.

Polazeći od različitih sirovina i modificirajući postupak obrade, na oba se spomenuta načina mogu dobiti aktivni ugljeni koji su veličinom pora i aktivnošću površine prilagođeni specijalnim primjenama. U grubim se crtama mogu razlikovati ugljeni za adsorpciju plinova i para od ugljena za adsorpciju u tekućoj fazi; među prvima poseban položaj zauzimaju ugljeni za plinske maske i respiratore, kao i kontaktni ugljeni, drugi se često dijele u ugljene za odbojdisavanje, ugljene za adsorpciju metala i medicinske ugljene. Najbolji ugljeni za adsorpciju plinova i para, kao i za respiratore, dobivaju se preradom ugljena od kokosovih ili bademovih ljusaka, koštica od šljiva, trešanja, bresaka i sl., redovito aktiviranjem vodenom parom, ali se proizvode i od drveta i drugog

materijala. Kontaktni ugljeni koji služe kao katalizatori za kemijske reakcije u plinovitoj fazi našli su primjenu u najvećem opsegu za uklanjanje sumporovodika iz generatorskog i vodenog plina oksidacijom na elementarni sumpor. Ugljeni za adsorpciju para i plinova upotrebljavaju se redovito u granuliranom obliku. Glavne njihove primjene jesu: rekuperacija hlapljivih otapala, dobivanje benzina iz zemnog plina i rafinerijskih plinova, dobivanje benzola iz gradskog i kokerijskog plina, čišćenje ugljičnog dioksida namijenjenog proizvodnji soda-vode, uklanjanje mirisa iz uzduha i otpadnih plinova, razdvajanje ugljikovodika.

Ugljeni za odbojadisavanje upotrebljavaju se redovito u obliku praha. Mnogo se upotrebljavaju za odbjeljivanje vegetabilnih ulja i masti (obično u smjesi sa zemljama za odbjeljivanje), za čišćenje šećernih sokova i sirupa, kao i otopina organskih i anorganskih tvari prije kristalizacije ili uparivanja (glicerina, boraksa, fotografske kemikalije, mliječna, fosforna, vinska, citronska kiselina i dr.), za dobivanje joda i broma iz slanih voda petrolejskih bušotina, za čišćenje vode, za poljepšavanje vina, piva itd. — Ugljeni aktivirani alkalnim supstancijama služe za dobivanje plemenitih metala iz njihovih razrijeđenih otopina. Naročito čisti aktivni ugljen služi pod imenom «carbo medicinalis» kao prva pomoć pri otrovanju sublimatom, strihninom, morfinom, fenoltaleinom i oksalnom kiselinom, protiv smetnji u probavnom traktu, dodaje se i stočnoj krmi i hrani za živad kao zaštita protiv trovanja i infekcija.

Silika-gel. Tako se naziva sorbent koji se proizvodi odvodnjavanjem hidrogela kremenine kiseline, dobivenog pod definiranim uvjetima (temperature, koncentracije, brzine miješanja itd.) reakcijom između otopina natrijeva silikata i sumporne kiseline. Hidrogel koji se izlučuje iz otopine pusti se da otvrdne, onda se zdrobi na komade pogodne veličine, iz njega se ispere uklopljeni natrijev sulfat i na kraju se oprezno suši na temperaturi do 300°, dok mu ukupni sadržaj vlage padne na 4,5...7,6%. Prema nekim postupcima voda se najprije zamijeni alkoholom, a ovaj onda iz gela ispari. Pogodnim modifikacijama postupka proizvodnje i eventualnim dodacima mogu se proizvesti silika-geli kojima su adsorptivna i mehanička svojstva prilagođena različitim primjenama u industriji.

Silika-gel predstavlja zrnca veličine 1...4 mm, izgleda, tvrdoće i čvrstoće stakla; unutarnja površina u bezbrojnim submikroskopskim porama može na 1 g silika-gela iznositi 400...500 m². On ima jaku adsorptivnu sposobnost, koja je naročito selektivno izražena prema vodenoj pari: iz zraka zasićenog vodenom parom može primiti vode do 40% svoje težine. Grije li se vodom zasićeni silika-gel u struji suhog zraka, može se iz njega istjerati voda i tako mnogo puta gotovo potpuno regenerirati njegova adsorptivna sposobnost. Katkad se impregnira pogodnom kobaltovom soli (npr. kloridom) koja postepeno mijenja boju od modre, kad je gel suh, do ružičaste, kad je zasićen vodom. Silika-gel se upotrebljava gotovo isključivo za adsorbiranje vodene pare: statički se upotrebljava za održavanje niske relativne vlažnosti u zatvorenim prostorima (ormarima s naučnim instrumentima, sanducima s oružjem ili mašinskim dijelovima, brodovima u raspremi itd.); dinamički se silika-gelom suše struje zraka ili industrijskih plinova (grade se postrojenja za sušenje plina s učinkom i do 600 000 m³/h), u plinskim maskama i respiratorima, u uređajima za klimatizaciju i za sušenje grotlenog plina. U manjoj mjeri upotrebljava se za adsorpciju drugih plinova i para (za rekuperaciju otapala itd.), nadalje u mljevenom obliku za adsorpciju iz tekuće faze (npr. za uklanjanje sumpornih spojeva i «smola» iz mineralnih ulja). Služi također kao nosilac katalizatora, u «suhim» galvanjskim elementima i akumulatorima kao medij natopljen elektrolitom, u medicini kao prašak za posipavanje i u zavojima kao sredstvo za uklanjanje vonja od rane, kao adsorbent u adsorpcionim rashladnim strojevima, kao adsorbent u kromatografiji.

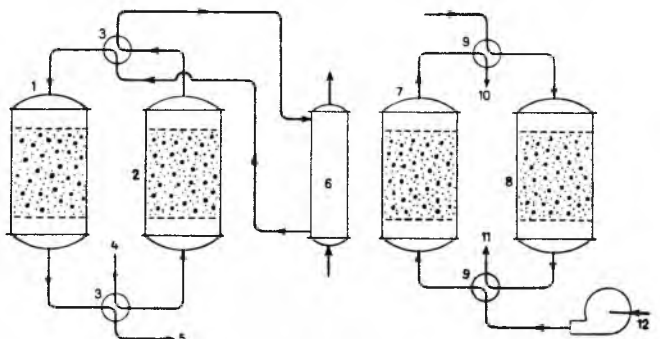
Aktivirani aluminijev oksid i aktivirani boksit jesu materijali u kojima kao aktivni adsorbent služi do pogodne mjere dehidrirani aluminijev hidroksid, u aktiviranom aluminijevu oksidu čist a u aktiviranom boksitu onako onečišćen kako se nalazi u toj stijeni. Ti materijali adsorbiraju različite plinove i pare iz njihovih smjesa, kao i bojadisane tvari i druga onečišćenja iz organskih tekućina, ali se njihova tehnička važnost osniva poglavito na njihovu svojstvu da iz smjesa plinova i tekućina (poput silika-gela) preferencijalno adsorbiraju vodu, odnosno vodenu paru, tj. da

predstavljaju odlična sredstva za sušenje. Aktivirani aluminijev oksid dobiva se grijanjem aluminijeva hidroksida Al(OH)₃ na temperaturi do 700°. Sastoji se uglavnom od γ-Al₂O₃, kubnog oblika aluminijeva oksida, koji se razlikuje od heksagonalnog α-oblika (korunda) svojim visokim disperzitetom, higroskopnošću i topljivošću u kiselinama. Relativna mu je gustoća 3,42...3,65, prema 3,95...4,00 za α-Al₂O₃.

Sl. 8 pokazuje adsorpcijske izoterme aktiviranog Al₂O₃ i silika-gela na 20°. Uspoređenje tih izoterma pokazuje da je kapacitet aktiviranog Al₂O₃ za adsorpciju vodene pare manji od kapaciteta silika-gela, ali aktivirani Al₂O₃ može adsorbirati do 8% svoje težine prije nego će relativna vlaga sušenog zraka postati mjerljiva. On,

prema tome, suši zrak oštrije nego sumporna kiselina i kalcijev klorid, gotovo isto tako kao fosforni pentoksid, a pred tim sredstvima ima prednost da se na vlažnom zraku ne raskvasi i da je rukovanje njime bezopasno. Upotrebljava se stoga naročito gdje je potrebno intenzivno sušenje plinova, npr. za održavanje niskog stupnja vlažnosti u zatvorenim prostorima, pri pakovanju za trope, u uređajima za klimatizaciju i sl. Budući da sposobnost adsorpcije osjetljivo raste s opadanjem temperature, aktivirani se Al₂O₃ u adsorberima redovito hladi vodom koja prolazi cijevima uloženim u adsorbent. Reaktivira se grijanjem na 230...250°. Sl. 9 shematski pokazuje uređaj za sušenje plina aktiviranim aluminijevim oksidom, uz reaktiviranje samim tim plinom ili vrućim zrakom. U tekućoj fazi upotrebljava se aktivirani Al₂O₃ za sušenje organskih tekućina kao što su petrolej, benzol i metilklorid, nadalje za sušenje transformatorskog ulja, pri čemu se istovremeno neutralizira kiselost. Pri reaktiviranju spaljuje se organska tvar zadržana u adsorbentu grijanjem na temperaturu ne iznad 700°. Aktivirani Al₂O₃ upotrebljava se također u kromatografskoj analizi i kao katalizator ili nosilac katalizatora.

Aktivirani boksit dobiva se grijanjem trihidratnih boksita siromašnih željezom. Upotrebljava se mnogo, naročito u USA, za sušenje plinova, a također i naftinih produkata i drugih tekućina. Budući da je čvrst, može se upotrebljavati metodom perkolacije poput prirodne aktivne gline; mada mu je kapacitet adsorpcije po jedinici težine manji nego glini, po jedinici volumena je taj kapacitet veći zbog njegove gotovo dvostruko veće gustoće. Kako



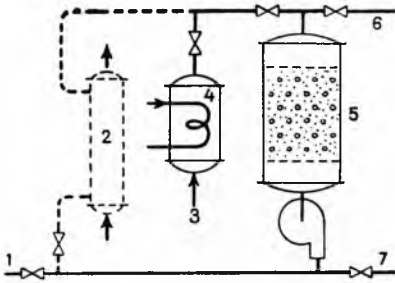
Sl. 9. Uređaj za sušenje plina aktiviranim aluminijevim oksidom. 1, 8 adsorberi u radu, 2, 7 adsorberi na regeneraciji, 3, 9 ventili za prebacivanje smjera struje, 4 ulaz vlažnog plina, 5, 11 izlaz suhog plina, 6 kondenzator, 10 izlaz zraka za regeneraciju adsorbenta, 12 ventilator za zrak

mu reaktiviranjem kapacitet znatno manje opada nego aktiviranoj glini, a i brzina adsorpcije na njemu je veća nego na njoj (v. sl. 5), njegova se upotreba naglo povećava.

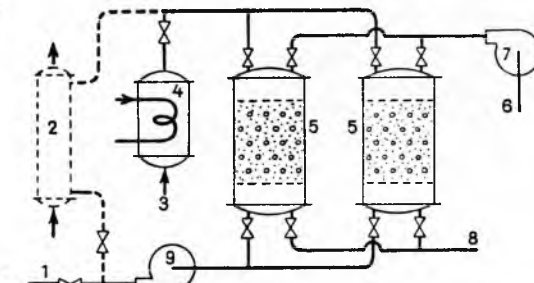
Magnezijev oksid se gdjekad upotrebljava kao adsorbent za čišćenje benzina i otapala kojima se kemijski čisti tekstil, a i za uklanjanje kremenine kiseline iz vode za napajanje kotlova. Da bi se te tvari uklonile s adsorbenta i ovaj regenerirao, pere se čistim

otapalom kojemu se dodaju male količine jako polarnih nevodnih otapala (etanol, metanol, dietiler i dr.). Kako se tvar na MgO to jače adsorbira što je jače polarna, to ove supstancije istisnu s površine adsorbenta slabije polarne nečistoće i mogu se onda ukloniti isparivanjem u suhom zraku na temperaturi do 100°.

Molekularna sita. Tako su nazvani novi adsorbenti koji su 1954 pronađeni u USA i od onda nalaze sve širu primjenu u industriji. To su sintetski kristalizirani zeoliti; u njihovoj kristalnoj rešeci tetraedarske grupe AlO_4 i SiO_4 tako su raspoređene da u vrlo stabilnoj prostornoj mreži tvore velike šupljine, međusobno spojene kružnim otvorima manjeg promjera. U šupljinama smještene su molekule vode i izmjenljivi kationi (Na, Ca);



Sl. 10. Diskontinuirani adsorber za sušenje zraka. 1 izlaz plina za regeneraciju, 2 hladilo, 3 ulaz plina za regeneraciju, 4 grijalo, 5 adsorber, 6 ulaz vlažnog zraka, 7 izlaz suhog zraka



Sl. 11. Pseudokontinuirano sušenje zraka. 1 izlaz plina za regeneraciju, 2 hladilo, 3 ulaz plina za regeneraciju, 4 grijalo, 5 adsorberi, 6 ulaz vlažnog zraka, 7 ventilator za zrak, 8 izlaz suhog zraka, 9 ventilator za regeneraciju

povišenjem temperature voda se istjera i ona ostavlja za sobom šupljine u kojima se može nakupljati adsorptiv, a ioni, smješteni na otvorima, određuju svojom veličinom veličinu otvora, tako da se pogodnom zamjenom jednih iona za druge ta veličina može po volji regulirati u širokim granicama. Otvori pora određenih i vrlo jednoličnih dimenzija omogućuju oštro odjeljivanje tvari iz molekularna različitim dimenzija i konfiguracija. Tako npr. iz lake benzinske frakcije koja sadržava različite ugljikovodike samo ugljikovodici s nerazgranatim lancima mogu proći kroz otvore pogodnoga molekularnog sita i adsorbirati se u unutrašnjosti njegovih šupljina; na taj jednostavan i ekonomičan način može se dobiti s jedne strane visokooktanski benzin, a s druge, smjesa ugljikovodika s nerazgranatim lancima. Sušenje plina s aluminijevim oksidom često je nemoguće kad se u plinskoj smjesi nalaze i druge tvari koje se jako adsorbiraju, npr. ugljikovodici; molekularnim sitima s otvorom takve veličine da kroz njih mogu proći samo molekule vode i takve se plinske smjese mogu sušiti. Budući da molekularna sita imaju i do pet puta veći kapacitet adsorpcije vode nego aluminijev oksid, njihova upotreba namjesto ovoga može biti ekonomična i pored četverostruko više cijene. Adsorpcija molekularnim sitima u nekim slučajevima može konkurirati drugim metodama razdvajanja (destilaciji, apsorpciji) i kad se radi o uklanjanju sastojina prisutnih u smjesi u znatnim koncentracijama, pa i do 50%.

Za proizvodnju molekularnih sita pomiješaju se otopine natrijeva silikata, natrijeva aluminata i natrijeva hidroksida u određenim omjerima, koji variraju prema tipu adsorbenta koji se želi proizvoditi. Taloženi gel drži se na temperaturi od 100° dok se — rendgenografskim ili drugim metodama — ne utvrdi da su se stvorili kristali umjetnog zeolita i da su narasli do potrebne veličine. Kristalna se kaša filtrira, opere i pomiješa s malo gline kao vezivom pa se istiskivanjem obrazuju granule, koje se suše, prosijavanjem klasiraju i peku u rotacionoj peći na nekih 650°. Kad se ohlade, pakuju se u hermetiski zatvorene bačve. Tako proizvedena molekularna sita imaju otvore veličine 4...5 Å; ako treba proizvesti adsorbent s otvorima veličine 10 Å, prije pravljenja granula kristalna se kaša pomiješa s otopinom kalcijeva klorida, da se ioni Na zamijene manjim ionima Ca. Stupanj zamjene iona — i, prema tome, veličina otvora pora — može se udešavati kontrolom temperature i vremena kontakta s otopinom.

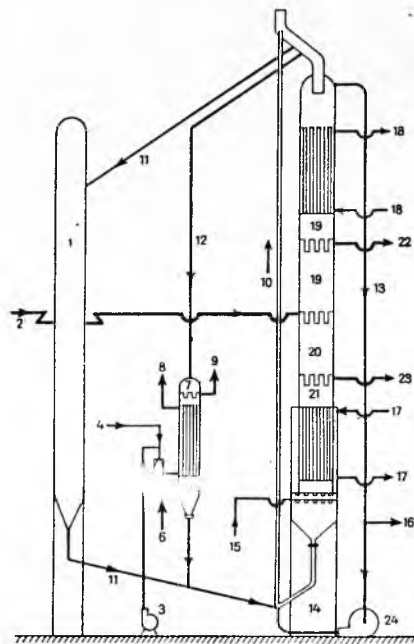
Provedba industrijske adsorpcije. Pri provedbi industrijske adsorpcije treba na pogodan način dovesti adsorbent kroz dovoljno dugo vrijeme u doticaj s fluidom iz kojeg treba ukloniti adsorptiv, onda taj fluid opet odvojiti od adsorbenta i

konačno zasićeni adsorbent zamijeniti svježim ili regenerirati uklanjanjem adsorptiva s njegove površine. Način provedbe zavisi od prirodi adsorbenta, adsorptiva i fluida iz kojeg se adsorpcija vrši, i to uglavnom o njihovim sposobnostima da adsorbiraju, odnosno da budu adsorbirani, o njihovoj otrovnosti, hlapljivosti, cijeni i drugim tehničkim i ekonomskim uvjetima. Adsorpcija iz plinovite faze gotovo se uvijek provodi postupkom perkolacije, jer se u tom slučaju odvajanje obrađenog plina od adsorbenta, kao i desorpcija adsorptiva (regeneracija sorbenta) i njegova rekuperacija mogu jednostavno provesti protjerivanjem inertnog toplog plina kroz sloj adsorbata. Iz tekuće se faze adsorpcija provodi metodom disperznog kontakta kad je adsorbent razmjerno

jeftin (jer se redovito ne regenerira), a adsorptiv ne treba rekuperirati. Pri adsorpciji perkolacijom u tekućoj fazi treba redovito prije reaktiviranja sorbenta ukloniti na njemu zaostalu tekućinu pogodnim hlapljivim otapalom i onda grijanjem ukloniti otapalo.

Ako se pri postupku perkolacijom upotrebljava samo jedna posuda s adsorbentom (adsorber), proces je nužno diskontinuiran, jer se a. mora prekinuti dok se vrši regeneriranje ili obnavljanje adsorbenta. Ako se spoji redom nekoliko adsorbera (najmanje 2), postupak se može učiniti (pseudokontinuiranim, jer se ručnim ili automatskim otvaranjem i zatvaranjem ventila redom isključuju adsorberi u kojima sloj adsorbenta više ne može

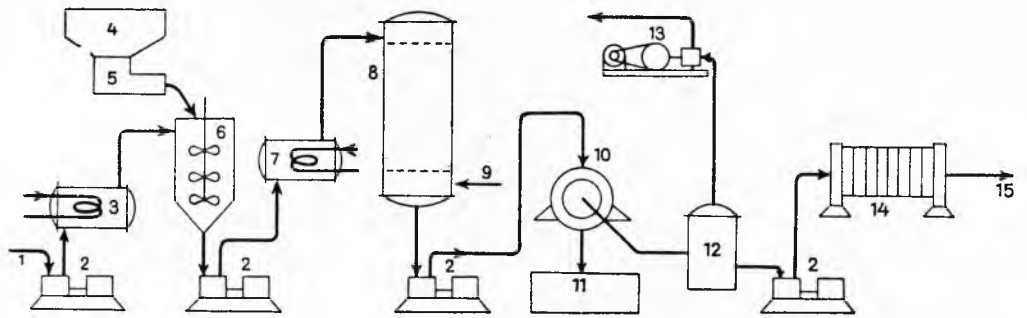
u dovoljnoj mjeri zadržati adsorptiv, a uključuju se adsorberi u kojima je adsorbent u međuvremenu bio regeneriran ili zamijenjen svježim. Potpuno kontinuiran je postupak perkolacije ako adsorbent ne miruje u adsorberu, nego se u njemu pomiče u susret struji obrađenog fluida. To je postignuto u postupku zvanom *hipersorpcija*. I postupak disperznog kontakta može se provesti diskontinuirano i kontinuirano; u potonjem slučaju obrađen fluid struji kroz aparaturu u neprekidnoj struji i u toku procesa se u tu struju ubacuje i iz nje opet izdvaja adsorbent. Sl. 10 do 15 shematski prikazuju nekoliko primjera tehničke provedbe adsorpcije. Sl. 10 je primjer diskontinuiranog adsorbenta za plinove po postupku perkolacije. Kad se otvaraju i zatvaraju odgovarajući ventili, jedan isti ventilator tjera kroz adsorbent u istom smjeru ili plinsku smjesu iz koje treba jednu sastojinu adsorbirati (npr. vlažni zrak), ili prethodno zagrijani plin kojim treba adsorbent regenerirati. — Prije ponovne upotrebe adsorbent se mora ohladiti, pa se to također može ubrzati time što se istim ventilatorom tjera plin u zatvorenom krugu (prikazano u slici crtkano) kroz adsorber i hladilo. — Slika 11 prikazuje (pseudokontinuirani postupak adsorpcije iz plinovite faze sa



Sl. 12. Hipersorber. 1 skladište aktivnog ugljena, 2 ulaz plinske smjese, 3 ventilator za zrak, 4 ulaz gorivog plina, 5 ulaz zraka, 6 para, 7 regeneracija, 8 izlaz zraka, 9 izlaz plina za regeneraciju, 10 dizalo za ugljen, 11 cirkulacija ugljena kroz skladište, 12 ugljen na regeneraciju, 13 cirkulacija plina za transport ugljena, 14 kolona, 15 para, 16 izlaz plina s ugljenim prahom, 17 grijanje, 18 hlađenje, 19 sekcija za adsorpciju, 20 sekcija za rektifikaciju, 21 sekcija za desorpciju, 22 izlaz plinova bez etilena, 23 izlaz etilena

dva adsorbera, od kojih se u svakom momentu jedan nalazi u pogonu, a drugi u toku regeneracije. Za pokretanje obradenog plina i plina za regeneriranje postoje ovdje odvojeni ventilatori. Ako se obradenim plinom i regenerira sorbent, može se on tjerati jednim ventilatorom uzastopno kroz oba adsorbera, prema shemi na sl. 9. Sl. 12 pokazuje hiper-sorber sagrađen za odvajanje etilena iz plinske smjese koja ga sadržava oko 6% uz vodik, metan i tragove drugih plinova koji također lakše hlape (i manje se adsorbiraju) nego etilen. To je kolona visoka oko 30 m i promjera gotovo metar i po, u koju gore stalno dotječe zrnati aktivni ugljen, dignut do njezinih vrha strujom plina koji cirkulira tjeran ventilatorom. Zrnati ugljen pod djelovanjem vlastite težine putuje kroz kolonu, najprije kroz cijevi hladila u kojemu se protustrujno hladi vodom, pa kroz sekciju na čijem dnu ulazi plinska smjesa koju treba razdvojiti, a na čijem se vrhu odvodi glavina plinova oslobođenih etilena (ostatak ide do vrha kolone, gdje ga odsisava ventilator za cirkulaciju plina). U tom dijelu adsorbira se dakle sav etilen, uz nešto drugih plinova, koji se uklanjaju u idućoj sekciji za rektifikaciju, kroz koju dalje prolazi ugljen na putu odozgo dolje. U toj sekciji (između ulaza

na silika-gelu iz plinovite faze po metodi disperznog kontakta, uz regeneriranje adsorbenta. Adsorber (1) je čelični cilindar, u nj se odozdo uvodi smjesa plinova koju treba adsorpcijom



Sl. 15. Uređaj za adsorpciju iz tekuće faze metodom disperznog kontakta. 1 ulaz ulja, 2 pumpe, 3, 7 grijala, 4 spremište i dodavač adsorbenta, 6 mješalica, 8 kontaktni toranj (adsorber), 9 para ili zrak, 10 bubnasti filtar, 11 istrošeni adsorbent, 12 predloška, 13 vakuum-pumpa, 14 filtar-preša, 15 izlaz očišćenog ulja

plinske smjese i izlaza čistog etilena) jednim dijelom etilena, koji se u tu svrhu (analogno refluksu pri rektifikaciji destilacijom) vraća uz kolonu, istisnu se s površine ugljena plinovi koji lakše hlape a teže se adsorbiraju od etilena, tako da u posljednju sekciju kolone, sekciju za desorpciju, ulazi ugljen na čijoj se površini nalazi adsorbiran sam etilen. Sekcija za desorpciju je grijana, na njezinu dnu ulazi para, a na vrhu izlazi smjesa pare i etilena, iz koje se

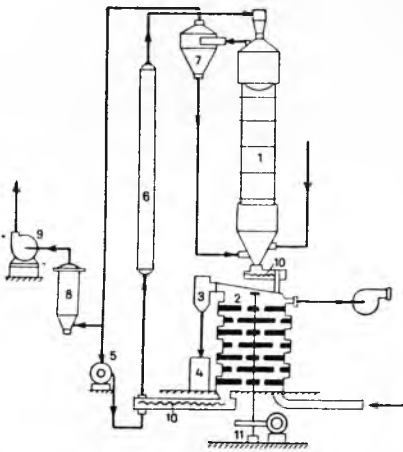
razdvojiti; u susret mu odozgo pada silika-gel u obliku praha, koji se u etažnoj peći (2) regenerira uz hvatanje adsorptiva (hladilo 3 i predloška 4). Plin oslobođen adsorptiva izlazi na vrhu adsorbera, ciklonom 7 se iz njega izdvoji silika-gel što ga je ponio sobom i onda se veći dio izbacuje ventilatorom 9 kroz hvatač prašine 8 u atmosferu, a ostatak služi da s pomoću ventilatora 5 regenerirani silika-gel kroz hladilo 6 opet transportira na vrh adsorbera. Sl. 14 je shematski prikaz (pseudo)kontinuiranog uređaja za adsorpciju iz tekuće faze (npr. ulja) metodom perkolacije. Crtkano je označen krug kretanja adsorbenta, koji se mora regenerirati kalcinacijom izvan samog uređaja za adsorpciju. Ako se adsorbent može regenerirati u samom adsorberu, osim dovoda ulja, otapala za uklanjanje ulja zaostalog u adsorbentu po završenoj adsorpciji i pare za uklanjanje hlapljivog otapala, treba predvidjeti također dovod i odvod sredstva za regeneriranje (npr. vrućih plinova) s odgovarajućim ventilatorima za izmjenično puštanje u jedan i drugi adsorber. Sl. 15 prikazuje shemu uređaja za adsorpciju iz tekuće faze (ulja) metodom disperznog kontakta.

Pored postupaka desorpcije koji su naprijed prikazani, tj. povišenja temperature i propuštanja fluida koji se sam ne adsorbira ali uklanja adsorptiv snizivajući mu parcijalni pritisak, ima još dva načina, koji se upotrebljavaju samostalno ili u kombinaciji s drugima. To je sniženje ukupnog pritiska i propuštanje fluida koji se adsorbira na površini čvrstog tijela i time istiskuje s nje adsorptiv. U potonjem slučaju može se upotrijebiti fluid koji se adsorbira jače od adsorptiva koji treba ukloniti, ili fluid koji se — pod jednakim okolnostima — adsorbira slabije od tog adsorptiva, ali prisutan u većoj koncentraciji ipak ga istiskuje s površine adsorbenta. S fluidom koji se slabije adsorbira desorpcija je sporija nego s fluidom koji se adsorbira jače, ali se slabije adsorbirani fluid lakše opet uklanja s adsorbenta. Tako npr., ako bi se vodena para upotrijebila za desorbiranje ugljikovodika sa silika-gela, nastao bi problem kako da se ona s adsorbenta opet ukloni; ako se vodena para upotrijebi za desorbiranje ugljikovodika s aktivnog ugljena, nije potrebno uklanjati je, jer će je pri narednoj adsorpciji ugljikovodici sami istisnuti s površine.

LIT.: K. Bratzler, Adsorption von Gasen und Dämpfen in Laboratorium und Technik, Dresden 1944. — S. Brunauer, The adsorption of gases and vapours, Oxford 1944. — P. H. Emmet i E. Ledoux, Adsorption, u Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, vol. I, New York 1947. — E. Ledoux, Adsorption des gaz et des vapeurs, Paris 1948. — R. M. Barrer i A. Milner, Sorption, u Thorpe's dictionary of applied chemistry, 4. izd., vol. XI, London 1954. R. Py.

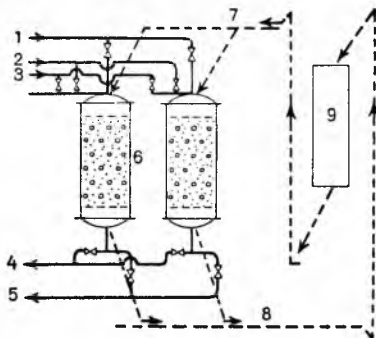
AERODINAMIČKA ISPITIVANJA, postupci provedeni na letelicama i njihovim delovima sa ciljem da se odrede njihova aerodinamička svojstva.

Određivanje povoljnih oblika aeroprofila, krila i uopšte letelica zahteva sve teža i obimnija istraživanja i ispitivanja. Avion predstavlja nerazdvojnu celinu čiji glavni delovi (krilo, trup, repne površine, motorske grupe i dr.) bitno utiču jedan na drugi. Ukoliko se pri projektovanju nove letelice teorijskim računom i može doći do izvesnih podataka za pojedine posebno uzete delove letelice, međusobni uticaji tih delova uključenih u celinu mogu znatno da izmene osobine letelice.



Sl. 13. Uređaj za kontinuiranu adsorpciju iz plinske faze po metodi disperznog kontakta

onda hlađenjem odvoji para. Desorpcijom regenerirani ugljen prolazi još kroz uređaj kojim se regulira brzina njegovog prolazanja kroz kolonu, i onda pada u lijevak na dnu kolone, odakle ga struja zraka opet diže na njezin vrh. Gubitak ugljena habanjem nadoknađuje se iz skladišta ugljena, a odgovarajuća količina ugljenog praha oduzima se kontinuirano iz struje plina koji cirkulira od vrha kolone na dno i onda opet na vrh radi transporta ugljena. Jedan se dio ugljena stalno pušta kroz uređaj za reaktiviranje, u kojem se reaktivira prolazeći kontinuirano kroz cijevi grijane izvana sagorijevanjem plina, a odande se vraća u krug cirkulacije ugljena. Na sl. 13 prikazan je uređaj za kontinuiranu adsorpciju



Sl. 14. Pseudokontinuirani uređaj za adsorpciju iz tekuće faze. 1 ulje, 2 otapalo, 3 para, 4 otapalo i para, 5 očišćeno ulje, 6 adsorber, 7 regenerirani adsorbent, 8 potrošeni adsorbent, 9 kalcinator