

ADSORPČNÉ ROVNOVÁHY TRICHLÓRETYLÉNU NA AKTÍVNOM UHLÍ

Š. KACHAŇÁK, K. GAURA, J. SZAUDEROVÁ

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Regenerácia trichlóretylénu z priemyselných odpadových plynov sa stáva stále naliehavejšou. Najvhodnejšie je použiť adsorpciu na aktívnom uhlí s nasledujúcou desorpciou parou a kondenzáciou [1, 2]. Z tohto zreteľa je dôležité stanoviť adsorpčné rovnováhy trichlóretylénu tým viac, že v priebehu adsorpcie dochádza na povrchu adsorbenta k zložitým procesom aktivácie a polymerizácie, ako aj k rozkladu molekúl trichlóretylénu [2], čo môže podstatne ovplyvniť hospodárnosť prevádzky. Experimentálne zistené adsorpčné rovnováhy sa preto vyjadria rovnicami adsorpčných izoteriem pre predpoklad fyzikálnej adsorpcie i chemisorpcie a z presnosti, ako uvádzané rovnice vyjadrujú proces, ako aj z rozsahu ich platnosti sa stanoví charakter procesu. Jeho určenie má veľký význam pre vyjadrenie dynamiky adsorpcie v priemyselnej aplikácii.

Experimentálna časť

Na meranie adsorpčných rovnováh sa použilo aktívne uhlie Supersorbon hrušovskej výroby, ktoré má mimoriadne vysokú adsorpčnú schopnosť voči trichlóretylénu i v oblasti nízkych koncentrácií [3, 4]. Jeho fyzikálne vlastnosti sme už opísali [5]. Pokusy sa vykonali dynamickou metódou [5] pri teplote 22 °C predpokladanej v prevádzke.

Výsledky a diskusia

Výsledky sa predovšetkým vyjadrili rovnicou adsorpčnej izotermy podľa Freundlicha, ktorá pre jednoduchosť je najviac zaužívaná v praxi:

$$a = 377,4 \cdot c^{0,16} \qquad c < 17,5 \text{ g/m}^3 \qquad (1)$$

(a je rovnovážna hodnota v mg/g, c je koncentrácia trichlóretylénu vo vzduchu v g/m³.) Pre fyzikálno-chemické výpočty je vhodné adsorpčnú izotermu vyjadriť v závislosti od tlaku pár adsorbátu:

$$a = 3,95 \cdot p^{0,16} \qquad p < 2,45 \qquad (2)$$

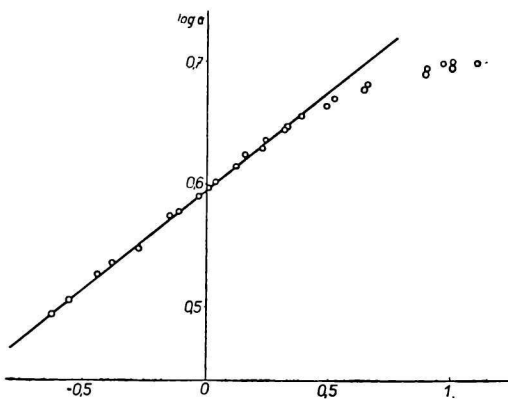
(p je tlak pár trichlóretylénu v mm Hg, a je rovnovážna hodnota v mM/g.) Pri rovnicach sa uvádzajú hranice ich platnosti. Na obr. 1 sú zakreslené stanovené hodnoty v súradniciach $\log a$, $\log p$. Až do hranice $p = 2,45$ mm Hg proces vyjadruje Freundlichova rovnica adsorpčnej izotermy. Nízka hodnota exponenta v uvádzaných rovnicach poukazuje na prudké zakrivenie adsorpč-

nej izotermy a teda i na veľkú rýchlosť procesu v dynamických podmienkach.

Keďže ako sa už dokázalo [6], použité aktívne uhlie sa svojou štruktúrou najviac blíži aktívnemu uhliu prvého štruktúrneho typu [7], na dôkaz charakteru procesu sa použila rovnica adsorpčnej izotermy pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia:

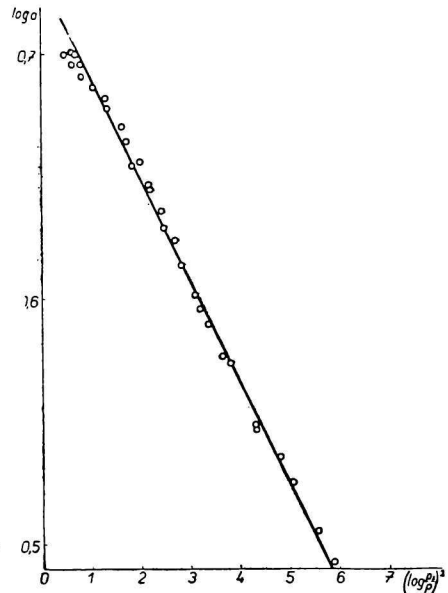
$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\log \frac{p_s}{p} \right)^2} \quad (3)$$

V tejto rovnici W_0 a B sú konštanty závislé len od štruktúry aktívneho uhlia, β je afinitný koeficient [8] a p_s je tlak nasýtených pár adsorbátu pri teplote T . Pretože rovnovážne nasýtenie a sa v praxi pri použití tejto rovnice najčastejšie vyjadruje v mM/g, molárny objem adsorbátu v pri teplote T sa musí vyjadriť v cm^3/mM . Na obr. 2 sú bodmi zakreslené experimentálne stanovené hodnoty v súradniciach $\log a$, $(\log p_s/p)^2$. Priebeh bodov v širokej oblasti tlakov pár trichlóretylénu je lineárny, čo poukazuje na fyzikálny charakter adsorpcie trichlóretylénu na aktívnom uhli. Od hranice $p > 7,8$ mm Hg dochádza však k odklonu od predpokladaného lineárneho priebehu. Spôsobuje to povaha adsorbátu, ktorý ako sa dokázalo [2], na povrchu adsorbenta sa postupne rozkladá i polymerizuje, čím sa znižuje adsorpčný objem.



Obr. 1. Adsorpčná izoterma trichlóretylénu pri 22 °C na aktívnom uhli Supersorbon podľa H. Freundlicha.

a — rovnovážna hodnota v mM/g, p — tlak pár trichlóretylénu v mm Hg.



Obr. 2. Adsorpčná izoterma trichlóretylénu pri 22 °C na aktívnom uhli Supersorbon podľa M. M. Dubinina.

a — rovnovážna hodnota v mM/g, p — tlak pár trichlóretylénu v mm Hg.

Pre dôkaz fyzikálneho charakteru študovaného procesu vyjadria sa konštanty W_0 , B a porovnávajú sa s ich hodnotami nameranými na tom istom aktívnom uhlí pre sírouhlík a benzén [6]. Ak skutočne ide o fyzikálny proces, ich hodnoty budú veľmi blízke. Za tým účelom sa rovnica (3) upraví na tvar

$$\log a = C - D \cdot \left(\log \frac{p_s}{p} \right)^2 \quad (4)$$

$$C = \log \frac{W_0}{v} \qquad D = 0,434 \cdot B \cdot \frac{T^2}{\beta^2}$$

Na obr. 2 sa veličina C odčíta ako úsek na osi $\log a$ a konštantu D vyjadruje smernica priamky na tomto obrázku. Za v sa dosadí objem milimólu trichlóretylénu pri pracovnej teplote 295,1 °K a za β afinitný koeficient vzťahovaný na benzén. Pomocou týchto veličín sa vypočítajú konštanty W_0 a B . Uvádzajú sa spoločne s hodnotami konštant stanovených pre sírouhlík a benzén [6, 9]:

	W_0	B
trichlóretylén	0,486	1,01 10^{-6}
sírouhlík	0,482	1,16 10^{-6}
benzén	0,529	1,30 10^{-6}

K osobitne dobrej zhode dochádza pri Dubininových konštantách W_0 stanovených pre trichlóretylén a sírouhlík. Hodnota konštanty B pre trichlóretylén je niečo nižšia než pre sírouhlík, no v hraniciach presnosti, ktorú vymedzuje potenciálna teória [8]. Hodnoty konštant W_0 a B zistených za použitia benzénu sú niečo vyššie. Je to spôsobené tým, že zatiaľ čo adsorpčné rovnováhy trichlóretylénu a sírouhlika sa stanovili dynamickou metódou [5], adsorpčné rovnováhy benzénu sa zistili statickou metódou [9]. Pretože pri dynamickej metóde sa používa zmes pár adsorbátu so vzduchom, teda na rozdiel od statickej metódy sa sorbent neevakuuje, musí byť pri použití dynamickej metódy objem priestoru v póroch, prístupný kondenzátu adsorbovaných pár, menší než pri statickom meraní. Pre použitie v praxi treba však počítať s hodnotou adsorpčného objemu stanovenou dynamickou metódou, pretože pri jej podmienkach sa uskutočňuje technologický proces. S poklesom hodnoty adsorpčného objemu v dynamických podmienkach sa musí znížiť i hodnota konštanty B , pretože čím nižšia je hodnota konštanty B , tým prudšie — za dodržania konštantnosti ostatných podmienok — stúpa adsorpčná izoterma. Avšak čím menší je adsorpčný objem, tým takisto za tých istých podmienok musí prudšie stúpať adsorpčná izoterma. Správnosť uvedeného potvrdzujú hodnoty pokusne stanovených Dubininových konštant, čím sa zároveň vysvetľujú i rozdiely pri ich stanovení dynamickou a statickou metódou.

Pomocou vyššie uvedených konštánt sa vyjadrila všeobecná rovnica adsorpčnej izotermy podľa Dubinina pre adsorpciu trichlóretylénu na aktívnom uhlí Supersorbon:

$$a = \frac{0,486}{v} e^{-1,01 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{T^2}{0,922} \left(\log \frac{p}{p_s}\right)^2} \quad p < 7,8 \quad (5)$$

Pri rovnici sa uvádza hranica jej platnosti.

Adsorpčné rovnováhy trichlóretylénu na aktívnom uhlí sa podrobili rozboru aj zo stanoviska potenciálnej teórie [8, 10, 11], ktorá vychádza z experimentálne dokázanej tézy, že pri fyzikálnej adsorpcii adsorpčný potenciál ε je pri rôznych teplotách pri tom istom adsorpčnom objeme W veličinou približne konštantnou:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_W \cong 0 \quad (6)$$

Vzájomný vzťah medzi adsorpčnými potenciálmi dvoch pár a ich adsorpčnými objemami vyjadrujú rovnice:

$$\varepsilon_2 \cong \beta \quad (7)$$

$$W_2 = W_1 \quad (8)$$

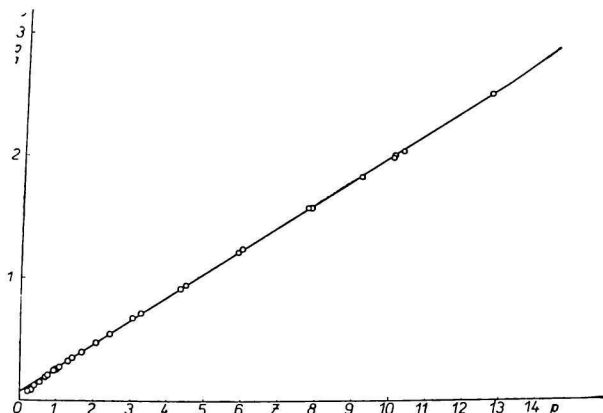
Pretože benzén sa najčastejšie používa ako štandard na výpočet adsorpčných rovnováh iných pár, porovnali sa tiež hodnoty adsorpčných potenciálov trichlóretylénu na aktívnom uhlí Supersorbon s charakteristickou krivkou stanovenou pomocou benzénu na tom istom aktívnom uhlí. Z porovnania výsledkov sa zistilo, že charakteristická krivka trichlóretylénu je posunutá. Najpresnejšie výsledky sa dosiahnu pri hodnote $\beta = 0,96$ oproti hodnote 1,01, ktorú pre afinitný koeficient trichlóretylénu oproti benzénu predpisuje teória. Pri vyjadrení rovníc adsorpčných izoteriem uvádzaných dvoch pár pomocou tejto hodnoty afinitného koeficienta presnosť vyjadrenia vyhovuje podmienkam predpísaným potenciálnou teóriou [8]. Až pri hodnotách adsorpčného objemu $W > 0,43$ dochádza k väčším rozdielom, podobne ako pri vyjadrení podľa Dubinina pri vyšších tlakoch dochádza k odklonu od priebehu predpísaného teóriou.

Zmenšenie hodnoty afinitného koeficienta oproti hodnote stanovenej teóriou je spôsobené tým, že merania sa vykonali raz dynamickou, raz statickou metódou, pričom pri dynamickej metóde dochádza k zmenšeniu účinného adsorpčného objemu. Skutočnosť, že pri použití dynamickej metódy sa musí znížiť hodnota afinitného koeficienta, je daná podstatou potenciálnej teórie. Vysvetlenie vyplýva z rovníc (7, 8). Nech W_2 , ε_2 je adsorpčný objem a adsorpčný potenciál trichlóretylénu a W_1 , ε_1 adsorpčný objem a adsorpčný

potenciál benzénu. Ako sme už uviedli, účinný adsorpčný objem pri použití dynamickej metódy je menší. Teda pri platnosti rovnice (7) je $W_2 < W_1$. Pretože rastom adsorpčného objemu sa hodnota adsorpčného potenciálu znižuje, pre dosiahnutie rovnosti danej rovnicou (8) sa musí znížiť hodnota ε_2 v rovnici (7). Aby však zároveň platila rovnosť rovnice (8), musí sa znížiť i hodnota výrazu na jej pravej strane. Pretože hodnoty adsorpčných potenciálov benzénu ε_1 sú štandardnými veličinami, na ktoré sa vzťahuje celý výpočet, musí sa znížiť hodnota afinitného koeficienta β , ktorý vystupuje v súčine $\beta \varepsilon_1$. Preto je potrebné znížiť hodnotu afinitného koeficienta pri vyhodnotení adsorpčných rovnováh stanovených dynamickou metódou. Správnosť uvedeného potvrdzujú aj výsledky, ktoré sa získali stanovením adsorpčných rovnováh sírouhlika dynamickou metódou a ktoré boli publikované [8]. Pri prepočte z adsorpčných rovnováh benzénu stanovených statickou metódou sa zistilo, že proces najpresnejšie vyjadruje hodnota $\beta = 0,61$ oproti hodnote 0,68, predpísanej potenciálnou teóriou.

Z uvedeného vyplýva, že adsorpcia trichlóretylénu na aktívnom uhlí Super-sorbon má fyzikálny charakter a jej adsorpčné rovnováhy možno vyjadriť potenciálnou teóriou, ako aj rovnicou adsorpčnej izotermy pre prvý štruktúrny typ aktívneho uhlia. K odklonu od priebehu predpísaného uvádzanými teóriami dochádza len v oblasti vyšších tlakov pár adsorbátu, čo spôsobuje rozklad i polymerizácia trichlóretylénu v póroch [2]. Tieto sprievodné procesy sú veľmi závažné najmä preto, že sťažujú desorpciu a pri recirkulácii adsorbenta môže dochádzať k postupnému znižovaniu jeho aktivity.

Pretože na výpočet adsorpčných rovnováh trichlóretylénu pre tlak vyšší, než udáva hodnota $p = 7,8$, nemôže sa použiť ani Freundlichova ani Dubininova rovnica adsorpčnej izotermy a i táto oblasť je priemyselne dôležitá, študovala sa možnosť vyjadriť túto oblasť pomocou rovníc adsorpčných izoteriem Langmuirových a B. E. T., pričom sa vychádzalo už zo získanej skúsenosti [12], že i pri čisto fyzikálnej adsorpcii v oblasti stredných tlakov pár adsorbátu adsorpčné rovnováhy veľmi dobre vyjadrujú uvádzané rovnice. Zistilo sa, že študované adsorpčné rovnováhy veľmi dobre vyjadruje v oblasti stredných tlakov Langmuirova rovnica adsorpčnej izotermy, pričom rovnica B. E. T. tento proces vyjadruje len približne. Vyjadri sa preto Langmuirova rovnica adsorpčnej izotermy. Na obr. 3 sú bodmi zakreslené experimentálne stanovené hodnoty v súradniciach p/a , p . V širokej oblasti tlakov priebeh bodov je lineárny, čo potvrdzuje platnosť rovnice v uvádzanom rozsahu. Pri nízkych tlakoch je ich priebeh v týchto súradniciach exponenciálny, čo je spôsobené tým, že v tejto oblasti sa uplatňujú najmä mikropóry zapríčiňujúce intenzívny vzrast adsorpčných potenciálov a teda i prudký vzrast adsorpčnej izotermy. Rastom tlaku pár adsorbátu uplatňujú sa stále viac makropóry, pre ktoré už možno pripustiť platnosť kritérií, ktoré predpokladá Langmuirova



Obr. 3. Adsorpčná izoterma trichlóretylénu pri 22 °C na aktívnom uhlí Supersorbon podľa J. Langmuira.
 a — rovnovážna hodnota v mM/g, p — tlak pár trichlóretylénu v mm Hg.

teória. Rovnica adsorpčnej izotermy trichlóretylénu na aktívnom uhlí Supersorbon vyjadrená podľa Langmuira je:

$$a = \frac{13,79 \cdot p}{1 + 2,56 \cdot p} \quad p > 1,68 \quad (9)$$

(a je vyjadrené v mM/g.) Pri rovnici sa uvádza hranica jej platnosti.

Pomocou rovnice (9) sa vypočítal špecifický povrch aktívneho uhlia Supersorbon. Výsledná hodnota je 880 m²/g. Pri jeho porovnaní so špecifickým povrchom toho istého aktívneho uhlia 970 m²/g, ktorý sa vypočítal z Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy pre sírouhľík [12], vychádza, že zhoda je veľmi dobrá, a to tým viac, že ako sa už uviedlo [12], ide o empirickú hodnotu, ktorá môže len približne charakterizovať vlastnosti adsorbenta.

Súhrn

Stanovili sa adsorpčné rovnováhy trichlóretylénu na aktívnom uhlí Supersorbon. Výsledky sa vyjadrili rovnicami adsorpčných izoteriem podľa Freundlicha, Dubinina a Langmuira. Dokázalo sa, že adsorpcia má v podstate fyzikálny charakter, ktorý je ovplyvnený procesom rozkladu a polymerizácie adsorbátu na aktívnom povrchu. Tento vplyv môže spôsobiť zníženie aktivity sorbenta pri jeho recirkulácii v prevádzke. Takisto sa vysvetlil vplyv dynamického spôsobu stanovenia adsorpčných rovnováh na ich vyjadrenie pomocou potenciálnej teórie. Dokázalo sa, že pri použití dynamickej metódy sa

znižuje hodnota adsorpčného objemu, čo spôsobuje i zníženie hodnoty afinitného koeficienta pre prepočet z adsorbovaných potenciálov štandardu stanovených statickou metódou.

АДСОРБИЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА НА АКТИВНОМ УГЛЕ

Ш. КАХАНЯК, К. ГАУРА, Ю. САУДЕРОВА

Кафедра неорганической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Определены адсорбционные равновесия трихлорэтилена на активном угле Суперсорбон. Результаты выразились уравнениями адсорбционных изотерм по Фрейндлиху, Дубинину и Ленгмюру. Доказалось, что адсорбция в основном имеет физический характер, на который оказывает влияние процесс разложения и полимеризация адсорбирующегося вещества на активной поверхности. Это влияние может вызвать понижение активности сорбента при его рециркуляции на практике. Тоже объясняется влияние динамического способа определения адсорбционных равновесий, на их выражение с помощью потенциальной теории. Доказалось, что при применении динамического метода понижается величина адсорбционного объема, что обуславливает понижение величины коэффициента сродства для пересчета адсорбционных потенциалов стандарта, определенных статическим методом.

Поступило в редакцию 25. 10. 1961 г.

ADSORPTIONSGLEICHGEWICHTE DES TRICHLORÄTHYLENS AUF AKTIVKOHLE

Š. KACHAŇÁK, K. GAURA, J. SZAUDEROVÁ

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurden die Adsorptionsgleichgewichte des Trichloräthylens auf der Aktivkohle Supersorbbon bestimmt. Die Ergebnisse wurden durch die Gleichungen der Adsorptionsisothermen nach Freundlich, Dubinin und Langmuir dargestellt. Es wurde nachgewiesen, dass die Adsorption im wesentlichen einen physikalischen Charakter aufweist, welcher durch den Prozess der Zersetzung und Polymerisation des Adsorbats auf der aktiven Oberfläche beeinflusst wird. Dieser Einfluss kann eine Erniedrigung der Aktivität des Sorbens bei dessen Rezirkulation im Betrieb bewirken. Ebenso wurde der Einfluss des dynamischen Verfahrens der Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte auf deren Darstellung mittels der Potentialtheorie erklärt. Es wurde nachgewiesen, dass sich bei Benützung der dynamischen Methode der Wert des Adsorptionvolumens erniedrigt, was auch eine Erniedrigung des Werts des Affinitätskoeffizienten für die Umrechnung aus den durch die statische Methode ermittelten Adsorptionspotentialen des Standards verursacht.

In die Redaktion eingelangt den 25. 10. 1961

LITERATÚRA

1. Kováč Š., Králik P., Chem. zvesti 11, 6 (1957). — 2. Kováč Š., *Dizertačná práca*, Chemická fakulta, Bratislava 1959. — 3. Gaura K., *Diplomová práca*, Chemická fakulta, Bratislava 1961. — 4. Szauderová J., *Diplomová práca*, Chemická fakulta, Bratislava 1961. — 5. Kachaňák Š., Chem. zvesti 13, 791 (1959). — 6. Kachaňák Š., *Sborník prác o aktívnom uhlí*, Praha 1960, 186. — 7. Dubinin M. M., *Forschungen auf dem Gebiet der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Kohlenstoffadsorbenten*, Moskva 1956. — 8. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 8 (1960). — 9. Kachaňák Š., *Dizertačná práca*, Chemická fakulta, Bratislava 1958. — 10. Golldmann E., Polanyi M., Z. physik. Chem. A132, 313 (1928).
11. London F., Z. physik. Chem. B11, 222 (1931). — 12. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 85 (1960).

Do redakcie došlo 25. 10. 1961

Adresa autorov:

Doc. inž. Štefan Kachaňák, C. Sc., inž. Karol Gaura, inž. Júlia Szauderová, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.