

ADSORPČNÉ ROVNOVÁHY SÍROUHLÍKA NA AKTÍVNOM UHLÍ (I) ADSORPČNÉ TEPLÁ

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Problém adsorpcie sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon je zameraný na odsírenie odpadových plynov zo závodov na viskóznové vlákna. Pretože ide o adsorpciu ľahko zápalnej látky, pričom vzostup teploty pri adsorpcii je spojený s nebezpečenstvom výbuchu, je dôležité stanoviť adsorpčné teplá. Okrem toho zvýšenie teploty nepriaznivo pôsobí na adsorpčnú schopnosť aktívneho uhlia. Štúdium adsorpčných tepiel je dôležité aj preto, lebo ozrejmuje podstatu adsorpčného procesu.

O experimentálnej technike stanovenia integračných adsorpčných tepiel referujú S. Brunauer [1] a B. Trapnell [2]. Výpočet diferenciálnych adsorpčných tepiel so zreteľom na Clausius—Clapeyronovu rovnicu uvádza E. Hückel [3]. J. Juliš a J. Hodek [4] urobili výpočet adsorpčných tepiel sírouhlíka na Winklerovom prachu. Výpočet adsorpčných tepiel z jednej adsorpčnej izotermy odvodzujú B. P. Bering a V. V. Serpinskij [5].

Diferenciálne adsorpčné teplo q_a pre príslušné rovnovážne množstvo a môžeme určiť z Clausius—Clapeyronovej rovnice [3]:

$$\left(\frac{d \ln p}{dT}\right)_a = \frac{q_a}{RT^2}$$

Rovnicu upravíme na tvar

$$\log p = -\frac{q_a}{2,303 RT} + C$$

Pri grafickom znázornení tejto rovnice v súradniciach $\log p$, $1/T$ dostaneme priamku o smernici $-\frac{q_a}{2,303 R}$, z ktorej vypočítame q_a .

Integračné adsorpčné teplo jedného mólu adsorbátu sa vypočíta zo vzťahu

$$q_i = \frac{1}{a} \cdot \int_0^a q_a da$$

Integrál sa najvhodnejšie vyhodnotí graficky.

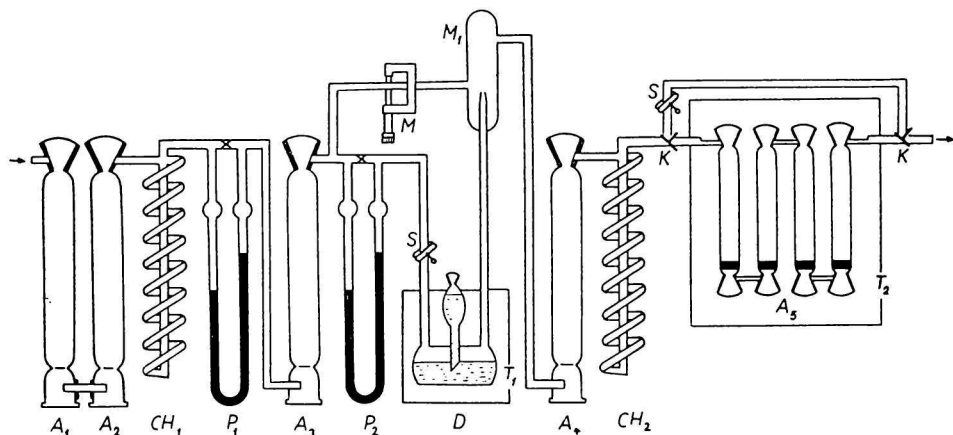
Experimentálna časť

Na stanovenie sa použilo aktívne uhlie Supersorbon hrušovskej výroby, vysušené do konštantnej váhy. Fyzikálne vlastnosti tohto aktívneho uhlia sa stanovili metódou, ktorú opísal M. M. Dubinin [6, 7]. Príslušné hodnoty sa uvádzajú v tab. 1.

Tabuľka 1

Skutočná špecifická váha	1,72 g/cm ³
Zdanlivá špecifická váha	0,71 g/cm ³
Gravimetrická špecifická váha	0,42 g/cm ³
Veľkosť granúl	frakcia 3—4 mm
Pórovitosť	58,7 %
Objem priestoru medzi granulami	40,8 %
Dubinina konštanta \bar{W}_0	0,482
Dubinina konštanta B	$1,18 \cdot 10^{-3}$

Adsorpčné izotermy sírouhlika na uhlí Supersorbon, ktoré sú potrebné pre stanovenie adsorpčných izostér, namerali sa dynamickou metódou [8, 9, 10] pri 0, 22, 30 a 40 °C. Stručne opíšeme použitú aparatúru, ktorej schému uvádzame na obr. 1.



Obr. 1. Schéma aparatúry na stanovenie adsorpčných rovnováh dynamickou metódou.

Vzduch sa vedie cez filter do adsorbérov A_1 , A_2 , naplnených silikagélom a nátronovým vápnom. Po temperovaní v Ch_1 prechádza prietokomerom P_1 , registrujúcim celkový objemový prietok, a po ďalšom sušení v A_3 delí sa na dve vetvy. Jedna časť prechádza cez citlivý prietokomer P_2 nad hladinu sírouhlika v dávkovacej nádobe D , ktorá je uložená v termostate T_1 . Druhá vetva sa vedie priamo do zmiešavača M_1 a po dosušení chloridom vápenatým (A_4) sa zmes temperuje v Ch_2 . Škrtením mikrometra M sa zväčšuje množstvo vzduchu vedeného ponad hladinu sírouhlika. Pred vlastným pokusom, ktorý vyžaduje ustálenie koncentračných a teplotných hodnôt, odvádza sa plyn zo systému mimo adsorpčných kolón A_5 . Adsorpčná kolóna predstavuje sklenú trubicu, na oboch stranách opatrenú zábrusovými uzávermi, cez ktoré sa vedie prívod a odvod plynu. Navažuje sa do nej 1—3 g aktívneho uhlia, načo sa trubica umiesti v termostate T_2 . Za ňou sú zaradené 2—3 adsorpčné kolóny s odváženým adsorbentom, ktoré slúžia na stanovenie koncentrácie. Po ustálení koncentračných a teplotných hodnôt sa trojcestnými kohútmi K usmerní prúd zmesi pár sírouhlika so vzduchom do adsorbérov. Po 20—40 minútach, čo závisí od pracovných podmienok, vážia sa všetky adsorbéry. Z celkového množstva adsorbovaného sírouhlika, času a objemového prietoku sa vypočíta

koncentrácia sírouhlika v plynnej zmesi. Váha poslednej adsorpčnej kolóny sa nesmie zmeniť, čím sa dokáže kvantitatívnosť adsorpcie. V ďalšom sa sýti prvý adsorbér do konštantnej váhy. Po 2—3 váhových kontrolách, pri ktorých je váha konštantná, vypočíta sa z prírastku na váhe a z návažku aktívneho uhlia rovnovážna hodnota a , odpovedajúca predtým stanovenej koncentrácii. Podrobný opis experimentálnej techniky sa uvádza v [11].

Vyhodnotenie experimentálneho materiálu

Výsledky merania adsorpčných rovnováh sa vyjadrili rovnicami adsorpčných izoteriem podľa Freundlicha:

0 °C	$a = 2,96 \cdot p^{0,324}$	$p < 6,3$
22 °C	$a = 1,86 \cdot p^{0,366}$	$p < 14,0$
30 °C	$a = 1,54 \cdot p^{0,378}$	$p < 21,1$
40 °C	$a = 1,27 \cdot p^{0,388}$	$p < 30,8$

(a je vyjadrené v mM/g a p v mm Hg). Pri rovniciach sa uvádzajú hranice ich platnosti.

Pre konštantné adsorbované množstvá a (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 mM/g) sa vypočítali odpovedajúce rovnovážne tlaky p pri teplotách 0, 22, 30 a 40 °C (tab. 2). Uplatniac Clausius—Clapeyronovu rovnicu, určila sa graficky z ad-

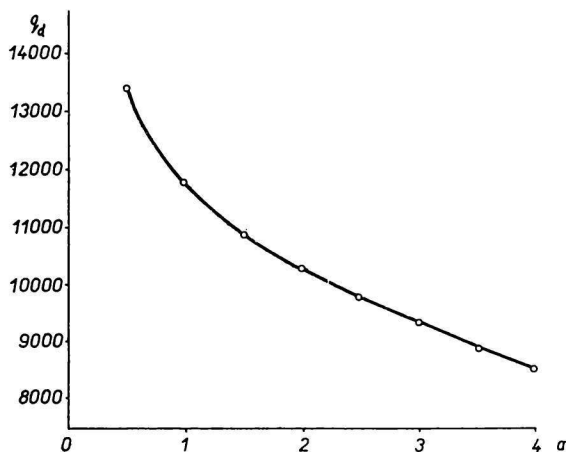
Tabuľka 2

$a \left(\frac{\text{mM}}{\text{g}} \right)$	$\log p \text{ (mm Hg)}$			
	0 °C	22 °C	30 °C	40 °C
0,5	— 2,384	— 1,559	— 1,293	— 1,044
1,0	— 1,455	— 0,736	— 0,496	— 0,268
1,5	— 0,911	— 0,255	0,030	0,186
2,0	— 0,526	0,086	0,300	0,508
2,5	— 0,227	0,351	0,556	0,758
3,0	— 0,018	0,567	0,766	0,962
3,5	0,225	0,750	0,943	1,135
4,0	0,404	0,909	1,096	1,284

sorpčných izostér veličina $\frac{q_d}{2,303 R}$ pre vyššie uvedené rovnovážne množstvá. Tieto hodnoty zachyuje tab. 3 spolu s diferenciálnymi adsorpčnými teplotami, ktoré sa z nich vypočítali. Krivka diferenciálnych adsorpčných teplot sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon pre rozsah rovnovážnych hodnôt od 0,5 do 4 mM/g je zakreslená na obr. 2. Z nej sa grafickou integráciou vypočítali integračné adsorpčné teploty (tab. 3).

Tabuľka 3

$a \left(\frac{\text{mM}}{\text{g}} \right)$	$\frac{q_d}{2,303 R} \cdot 10^{-3}$	$q_d \left(\frac{\text{cal}}{\text{mól}} \right)$	$q_i \left(\frac{\text{cal}}{\text{mól}} \right)$
0,5	2,93	13 410	
1,0	2,57	11 760	13 700
1,5	2,37	10 850	
2,0	2,24	10 250	12 300
2,5	2,14	9 800	
3,0	2,04	9 340	11 400
3,5	1,94	8 880	
4,0	1,87	8 560	10 800



Obr. 2. Diferenciálne adsorpčné teploty sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon. q_d — diferenciálne adsorpčné teplo v cal/mól, a — rovnovážna hodnota v mM/g.

Relatívne malé hodnoty adsorpčných tepiel dokazujú fyzikálnu povahu adsorpcie sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon.

Výsledky sa veľmi dobre zhodujú s prácami iných autorov. Napríklad A. Lamb a A. Coolidge [12] kalorimetricky namerali pri adsorpcii sírouhlíka na aktívnom uhlí tieto hodnoty:

$$a = 2 \text{ mM/g} \quad q_i = 12\,500 \text{ cal/mól}$$

Súhrn

Z adsorpčných izostér sa vypočítali diferenciálne a integračné adsorpčné teploty sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon pre oblasť rovnovážnych hodnôt do 4 mM/g. Zároveň sa dokázala fyzikálna povaha adsorpcie pár sírouhlíka na aktívnom uhlí Supersorbon.

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ СЕРОУГЛЕРОДА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ (I) ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ

ШТЕФАН КАХАНЯК

Кафедра неорганической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Из адсорбционных изотерм вычислились дифференциальные и интегральные теплоты адсорбции сероуглерода на активированном угле Суперсорбон в диапазоне равновесных значений до 4 мм/г. Одновременно определен физический характер адсорбции пара сероуглерода на активированном угле Суперсорбон.

Поступило в редакцию 22. 1. 1959 г.

ADSORPTIONSGLEICHGEWICHTE DES SCHWEFELKOHLENSTOFFS AUF AKTIVKOHLE (I) ADSORPTIONSWÄRMEN

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Aus den Adsorptionsisosteren wurden die Differential- und Integrations-Adsorptionswärmern des Schwefelkohlenstoffs auf Aktivkohle Supersorbon für das Gebiet der Gleichgewichtswerte bis 4 mM/g berechnet. Zugleich wurde der physikalische Charakter der Adsorption von Schwefelkohlenstoffdämpfen auf Aktivkohle Supersorbon nachgewiesen.

In die Redaktion eingelangt den 22. 1. 1959

LITERATÚRA

1. Brunauer S., *Adsorbacia gazov i parov I*, Moskva 1948. — 2. Trapnell B., *Chemosorbacia*, Moskva 1958. — 3. Hückel E., *Adsorption und Kapillarkondensation*, Leipzig 1928. — 4. Juliš J., Hodek J., Chem. listy 49, 1083 (1955); 51, 1256 (1957). — 5. Bering B. P., Serpinskij V. V., Dokl. Akad. nauk SSSR 114, 1254 (1957). — 6. Dubinin M. M., *Fiziko-chimičeskije osnovy sorbcionnoj techniki*, Leningrad 1935. — 7. Dubinin M. M., *Forschungen auf dem Gebiet der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Kohlenstoffadsorbenten*, Moskva 1956. — 8. Kubelka F., Kolloid-Z. 55, 129 (1931). — 9. Rubiňštejn A. M., Zacharov B. A., Dokl. Akad. nauk SSSR 102, 1135 (1955); 103, 83 (1955). — 10. Rubiňštejn A. M., Kulikov S. C., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk 5, 587 (1956). — 11. Kachaňák Š., Kandidátska dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1958. — 12. Lamb A., Coolidge A., J. Am. Chem. Soc. 42, 1146 (1920).

Došlo do redakcie 22. 1. 1959

Adresa autora:

Inž. Štefan Kachaňák, kandidát technických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.