

ADSORPČNÉ ROVNOVÁHY SÍROUHLÍKA NA AKTÍVNOU UHLÍ (II) APLIKÁCIA NA POTENCIÁLNU TEÓRIU

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V priemyselnej aplikácii adsorpcie sú hodnoty adsorpčných rovnováh dôležité na výpočet materiálovej bilancie procesu. Pretože ich priame stanovenie je experimentálne značne náročné a zdĺhavé, zvážime možnosť ich výpočtu pre rôzne teploty a pary. Zameriame sa na výpočet rovnovážnych hodnôt sírouhlíka, ktorý uniká v odpadových plynových zariadeniach na výrobu viskózných vlákien do ovzdušia, pričom budeme vychádzať z potenciálnej teórie.

Teoretická časť

Potenciálnu teóriu vypracovali M. Polanyi a F. London [1, 2, 3, 4]. Adsorpčné rovnováhy pár vyjadrujú charakteristickou krivkou:

$$\varepsilon = f(W) \quad (1)$$

W je adsorpčný objem, ktorý je definovaný rovnicou

$$W = \frac{a}{\rho}, \quad (2)$$

kde a je rovnovážna hodnota a ρ je hustota kondenzátu pri pracovnej teplote. ε je adsorpčný potenciál, ktorý predstavuje prácu vykonanú adsorpčnými silami pri prenesení jedného mólu pary z priestoru, kde nepôsobia adsorpčné sily, na príslušnú ekvipotenciálnu hladinu. V oblasti pod kritickou teplotou adsorbovanej pary, do ktorej patrí i priemyselná adsorpcia sírouhlíka, bude sa adsorpčný potenciál rovnáť práci izotermického stlačenia jedného mólu pary z pôvodného tlaku p na tlak nasýtených pár p_s :

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (3)$$

Pre adsorpčné rovnováhy jednej pary pre rôzne teploty platí:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)_W = 0 \quad (4)$$

Z rovnice vyplýva, že adsorpčné rovnováhy jednej pary pre rôzne teploty sú určené charakteristickou krivkou.

Pre adsorpčné rovnováhy dvoch pár teória predpokladá, že pri rovnakom adsorpčnom objeme je pomer ich adsorpčných potenciálov konštantný a rovná sa koeficientu afinitnosti β :

$$W_2 = W_1 \quad (5)$$

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \beta \quad (6)$$

Podľa M. Polanyiho [5] koeficient afinitnosti sa rovná druhej odmocnine van der Waalsových konštánt a príslušných pár, podľa M. M. Dubinina a D. P. Timofejeva [6, 7] pomeru ich molárnych objemov a podľa Baskovského [8] pomeru ich parachorov.

Pomocou vyššie načrtnutej teórie možno z každého bodu adsorpčnej izotermy, stanoveného experimentálne (a_1, p_1) pri teplote T_1 , vypočítať bod adsorpčnej izotermy (a_2, p_2) pre inú teplotu T_2 a pre inú paru. Použijú sa rovnice, ktoré vyplývajú z rovníc (2, 5), resp. (3, 6):

$$a_2 = a_1 \frac{\varrho_2}{\varrho_1} \quad (7)$$

$$\log p_2 = \log p_{s-2} - \beta \frac{T_1}{T_2} \log \frac{p_{s-1}}{p_1} \quad (8)$$

Pri výpočte rovnovážnych hodnôt tej istej pary pre rôzne teploty sa do rovnice (8) dosadí $\beta=1$.

Experimentálna časť

Na stanovenie sa použilo aktívne uhlie Supersorbon, ktorého fyzikálne vlastnosti sme už opísali [9]. Adsorpčné izotermy sírouhlika pri teplotách 0, 22, 30 a 40 °C sa stanovili metódou, ktorá sa tak isto uvádza v citovanej práci. Výsledky sa vyjadrili rovnicami adsorpčných izoteriem podľa Freundlicha [9].

Pretože benzén sa používa ako štandard na výpočet koeficienta afinitnosti, stanovila sa jeho adsorpčná izoterma pri 20 °C na tom istom aktívnom uhlí. Meralo sa statickou metódou s použitím kremenných váh [10] pre celý rozsah tlakov pár benzénu. Výsledky [10] sa opäť vyjadrili rovnicou adsorpčnej izotermy podľa Freundlicha:

$$a = 4,11 p^{0,233} \quad p < 0,74 \quad (9)$$

a je vyjadrené v mM/g a p v mm Hg. Pri rovnici sa uvádzajú hranice jej platnosti.

Výsledky a diskusia

Platnosť potenciálnej teórie na výpočet rovnovážnych hodnôt sírouhlika pre rôzne teploty z jednej adsorpčnej izotermy sírouhlika sa dokázala grafickou metódou. Vychádzalo sa z rovnice (8), do ktorej za koeficient afinitnosti sa dosadila hodnota $\beta = 1$, pretože výpočet sa robí pre jednu paru. Rovnica sa upraví na tvar

$$\log \frac{p_1}{p_{s-1}} = \frac{T_2}{T_1} \log \frac{p_2}{p_{s-2}} \quad (10)$$

V prípade platnosti potenciálnej teórie znázorňuje priamku prechádzajúcu počiatkom, o smernici T_2/T_1 a súradniciach $\log p_1/p_{s-1}$, $\log p_2/p_{s-2}$. Hodnoty p_1 a p_2 musia odpovedať tlakom pár adsorbátu pri teplote T_1 a T_2 , keď ich adsorpčné objemy sú si rovné.

Vyhodnotenie sa urobilo pre teploty 0 °C, 30 °C a 22 °C, 40 °C. Príslušný adsorpčný objem W sa prepočítal na rovnovážnu hodnotu a a pomocou experimentálne stanovených rovníc adsorpčných izoteriem [9] sa vypočítal jej odpovedajúci tlak p (pozri tab. 1 a 2).

Tabuľka 1

0 °C				30 °C			
W	a	p	$\log \frac{p}{p_s}$	W	a	p	$\log \frac{p}{p_s}$
0,137	2,33	0,48	-2,426	0,137	2,25	2,73	-2,202
0,157	2,66	0,72	-2,250	0,157	2,57	3,88	-2,049
0,177	3,00	1,04	-2,090	0,177	2,90	5,34	-1,911
0,196	3,33	1,44	-1,949	0,196	3,21	6,98	-1,794
0,216	3,66	1,92	-1,824	0,216	3,54	9,04	-1,682
0,236	4,00	2,53	-1,704	0,236	3,87	11,44	-1,578

Tabuľka 2

22 °C				40 °C			
W	a	p	$\log \frac{p}{p_s}$	W	a	p	$\log \frac{p}{p_s}$
0,091	1,50	0,56	-2,750	0,091	1,47	1,46	-2,636
0,121	2,00	1,22	-2,412	0,121	1,96	3,06	-2,304
0,151	2,50	2,24	-2,148	0,151	2,44	5,38	-2,049
0,181	3,00	3,69	-1,931	0,181	2,93	8,63	-1,854
0,196	3,25	4,59	-1,836	0,196	3,17	10,57	-1,766
0,212	3,50	5,63	-1,748	0,212	3,43	12,95	-1,678
0,227	3,75	6,79	-1,666	0,227	3,67	15,41	-1,602

W = adsorpčný objem $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$

a = rovnovážna hodnota $\left(\frac{\text{mM}}{\text{g}}\right)$

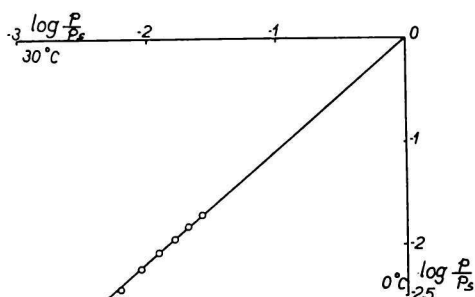
p = tlak pár sírouhlika (mm Hg)

Vychádzajúc z platnosti rovnice (10), vyhodnotili sa smernice priamok na obr. 1 a 2:

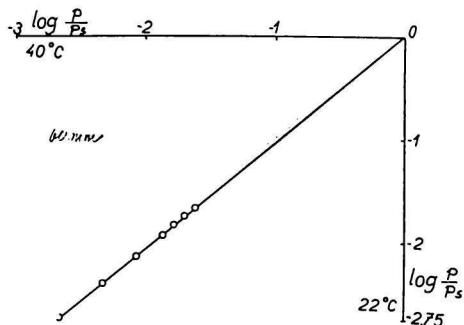
$$\log \frac{p_{0^\circ}}{p_{s-0^\circ}} = 1,09 \log \frac{p_{30^\circ}}{p_{s-30^\circ}} \quad (11)$$

$$\log \frac{p_{22^\circ}}{p_{s-22^\circ}} = 1,03 \log \frac{p_{40^\circ}}{p_{s-40^\circ}} \quad (12)$$

Podľa potenciálnej teórie má byť smernica určená pomerom absolútnych teplôt, pre ktoré boli izotermy vyhodnotené. Potom pre rovnicu (11) vychádza hodnota 1,11 a pre rovnicu (12) hodnota 1,06. Rozdiely sú v hraniciach experimentálnych chýb, čo potvrdzuje platnosť potenciálnej teórie pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon.



Obr. 1.



Obr. 2.

Obr. 1, 2. Dôkaz platnosti potenciálnej teórie pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon.

V ďalšom sa pomocou potenciálnej teórie vypočítali rovnice adsorpčných izoteriem podľa Freundlicha a porovnali sa s nameranými. Vychádzalo sa z rovnovážnych hodnôt stanovených experimentálne pri 22 °C, pre ktoré sa pomocou rovníc (7 a 8) vypočítali im odpovedajúce rovnovážne hodnoty a tlaky pár pri 0, 30 a 40 °C. Rovnice sú:

$$0\text{ °C} \quad a = 3,01 p^{0,337} \quad (13)$$

$$30\text{ °C} \quad a = 1,53 p^{0,374} \quad (14)$$

$$40\text{ °C} \quad a = 1,25 p^{0,383} \quad (15)$$

Tieto rovnice sa veľmi dobre zhodujú s nameranými [9]. Tým sa dokázalo, že pre výpočet rovnovážnych hodnôt sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon v rozsahu 0—40 °C môžeme s dostatočnou presnosťou použiť potenciálnu teóriu. V koncentračnom rozsahu aktuálnom pre potrebu prevádzky [10] chyby nepresahujú hodnotu 3 %.

Pri dôkaze platnosti potenciálnej teórie na výpočet rovnovážnych hodnôt rozličných pár sa použili rovnovážne hodnoty sírouhlika a benzénu stanovené experimentálne [10]. Z rovnovážnych hodnôt benzénu pri 20 °C sa pomocou rovníc (7, 8) vypočítali rovnovážne hodnoty sírouhlika pri 0, 30 a 40 °C. Pri porovnaní charakteristických kriviek zistených experimentálne a vypočítaných sa zistilo, že koeficient afinitnosti je najpresnejšie vyjadrený rovnicou

$$\beta = 0,9 \frac{v_{\text{CS}_2}}{v_{\text{C}_6\text{H}_6}}, \quad (16)$$

kde v_{CS_2} a $v_{\text{C}_6\text{H}_6}$ sú molárne objemy použitých pár. Pre pomer ich adsorpčných potenciálov potom platí:

$$\frac{\varepsilon_{\text{CS}_2}}{\varepsilon_{\text{C}_6\text{H}_6}} = 0,61 \quad (17)$$

Freundlichove rovnice adsorpčných izoteriem, vypočítané pre túto hodnotu, sú:

$$0^\circ\text{C} \quad a = 3,00 p^{0,356} \quad (18)$$

$$30^\circ\text{C} \quad a = 1,48 p^{0,396} \quad (19)$$

$$40^\circ\text{C} \quad a = 1,18 p^{0,404} \quad (20)$$

Chyby pri výpočte rovnovážnych hodnôt dosahujú 7 %, teda rovnice (18—20) vyjadrujú priebeh adsorpcie sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon len približne.

Súhrn

Dokázala sa platnosť potenciálnej teórie pre adsorpciu sírouhlika na aktívnom uhlí Supersorbon. Pri výpočte rovnovážnych hodnôt sírouhlika z jednej rovnice adsorpčnej izotermy sírouhlika sú chyby v oblasti 0—40 °C maximálne 3 %. Pre koeficient afinitnosti sírouhlika sa experimentálne stanovila hodnota 0,61, pomocou ktorej sa vypočítali adsorpčné izotermy sírouhlika z rovnovážnych hodnôt benzénu. Zistilo sa, že chyby dosahujú 7 %. Tým sa potvrdilo, že potenciálna teória umožňuje len približný výpočet rovnovážnych hodnôt rozličných pár.

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ СЕРОУГЛЕРОДА НА АКТИВНОМ УГЛЕ (II) ПРИМЕНЕНИЕ НА ПОТЕНЦИАЛЬНУЮ ТЕОРИЮ

ШТЕФАН КАХАНЯК

Кафедра неорганической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Приведено доказательство применимости потенциальной теории для адсорбции сероуглерода на активном угле Суперсорбон. При расчетах равновесных значений сероуглерода из одного уравнения изотермы адсорбции сероуглерода, ошибки в интервале 0—40 °C достигают значений не превышающих 3 %. Экспериментально определенное значение коэффициента аффинности равно 0,61. На основании значения коэффициента аффинности вычислены изотермы адсорбции сероуглерода из равновесных значений бензола. Ошибки достигают 7 %. Этим подтверждается, что потенциальная теория применима только для приблизительного вычисления равновесных значений различных пар.

Поступило в редакцию 3. 2. 1959 г.

ADSORPTIONSGLEICHGEWICHTE DES SCHWEFELKOHLENSTOFFS
AUF AKTIVKOHLE (II)
APPLIKATION AUF DIE POTENTIALTHEORIE

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die Gültigkeit der Potentialtheorie für die Adsorption von Schwefelkohlenstoff auf Aktivkohle Supersorbon nachgewiesen. Bei der Berechnung der Gleichgewichtswerte des Schwefelkohlenstoffs betragen die Fehler im Gebiete von 0—40 °C maximal 3 %. Für den Affinitätskoeffizienten des Schwefelkohlenstoffs wurde experimentell der Wert von 0,61 festgestellt. Unter Verwendung dieses Werts wurden die Adsorptionsisothermen des Schwefelkohlenstoffs aus den Gleichgewichtswerten des Benzols berechnet. Dabei wurde festgestellt, dass die Fehler bis 7 % erreichen. Somit konnte bestätigt werden, dass die Potentialtheorie eine nur annähernde Berechnung der Gleichgewichtswerte verschiedener Dämpfe ermöglicht.

In die Redaktion eingelangt den 3. 2. 1959

LITERATÚRA

1. Polanyi M., Verhandl. deut. phys. Ges. 15, 55 (1916). — 2. London F., Z. phys. Chem. B 11, 222 (1931). — 3. Berenyi L., Z. phys. Chem. 105, 55 (1923). — 4. Goldmann F., Polanyi M., Z. phys. Chem. A 132, 313 (1928). — 5. Polanyi M., Z. Elektrochem. 26, 370 (1920). — 6. Dubinin M. M., Timofejev D. P., Ž. fiz. chim. 21, 1213 (1947). — 7. Dubinin M. M., Timofejev D. P., Ž. fiz. chim. 22, 133 (1948). — 8. Dubinin M. M., Zaverina E. D., Timofejev D. P., Dokl. Akad. nauk SSSR, nová séria 77, 823 (1951). — 9. Kachaňák Š., Chem. zvesti 13, 791 (1959). — 10. Kachaňák Š., Kandidátska dizertačná práca, Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1958.

Do redakcie došlo 3. 2. 1959

Adresa autora:

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