

CHÉMIA FÁZOVÝCH ROZHHRANÍ

Adsorpcia plynov a pár na
tuhom fázovom rozhraní

Sorpčné deje

Sorpcia je dej, pri ktorom sa zachytáva jedna alebo viac zložiek zo zmesi plynov pomocou takzvaného sorbenta, ktorý ich zachytáva v závislosti od vlastností sorbenta a zachytávanej látky.

Ak je sorbentom kvapalina, molekuly zachytávanej látky vnikajú medzi molekuly sorbenta a obe látky sa spolu miešajú za vzniku roztoku. Táto operácia sa nazýva absorpcia.

Ak je sorbentom tuhá látka, zachytávaná látka je viazaná na jeho povrchu a operácia sa nazýva adsorpcia.

Adsorpcia na povrchu tuhej látky

Proces adsorpcie je založený na pôsobení rôznych druhov síl na fázovom rozhraní, výsledkom je koncentrovanie niektorých zložiek na danom rozhraní.

Vzhľadom na typ síl spôsobujúcich adsorpciu sa rozlišuje adsorpcia:

- fyzikálna
- chemická
- polárna

Fyzikálna adsorpcia

- spôsobená najmä slabými VAN DER WAALSOVÝMI silami;
- reverzibilný proces, pri ktorom sa adsorbát môže viazať na povrch adsorbenta aj vo viacerých vrstvách, čím sa dosiahne vyššia sorpčná kapacita

chemická adsorpcia

- vyžaduje existenciu prítiažlivých síl chemického charakteru
- väzba adsorbátu a adsorbenta je pri chemickej adsorpcii pevnejšia ako pri fyzikálnej adsorpcii

polárna adsorpcia

- pôsobenie elektrostatických COULOMBOVÝCH síl

Desorpcia

Látky zachytené adsorpciou na adsorbente sa získajú späť operáciou nazvanou desorpcia, pričom sa súčasne regeneruje adsorbent pre opätovné použitie.

Umožňuje zachytávať a oddeľovať z plynných zmesí látky aj s veľmi malou koncentráciou jednoduchým prechodom čisteného plynu vrstvou adsorbenta.

Desorpcia - využitie:

pri zachytávaní pár alebo hmly rozpúšťadiel z odpadových plynov, pri odstraňovaní agresívnych a nebezpečných zložiek zo zmesí plynov, pri sušení plynov a podobne.

Pri adsorpcii je dôležité, aby mal adsorbent čo najväčší, tzv. aktívny povrch, ktorý je vytvorený jeho rozvinutou pórovitou štruktúrou. Jeho veľkosť, tzv. merný povrch, sa vyjadruje v jednotkách plochy (m^2) na jednotku hmotnosti (g, kg).

Dobry adsorbent má merný povrch asi 1 000 000 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Formy:

guľôčky alebo granule s rozmermi od 0,1 mm do 6 mm, prášok

Niekoľko najznámejších adsorbentov:

aktívne uhlie (karborafín)

vyrába sa karbonizáciou organických látok rastlinného alebo živočíšneho pôvodu, pričom sa ešte aktivuje zahriatím s prídavkom vhodných látok ako aktivátorov.

Používa sa s veľkosťou zrna 1 až 4 mm, jeho merný povrch je asi $1,2 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Je vynikajúcim nepolárnym adsorbentom.

aktívne uhlie (karborafín)

Využitie: odstraňovanie organických rozpúšťadiel zo vzduchu, ako náplň filtrov plynových masiek, pri adsorpcii organických látok z vody, pri odfarbovaní roztokov atď.



Silikagél - čiastočne dehydratovaná forma koloidného polyméru kyseliny kremičitej

- obsahuje asi 5 až 7 % vody
- používaná veľkosť zrna je 2 - 8 nm a jeho merný povrch je $6 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
- má mimoriadne veľkú schopnosť viazať vodu, preto sa používa na sušenie plynov



Alumín - oxid hlinitý, ktorý sa používa ako polárny adsorbent na oddelenie polárnych zložiek od nepolárnych zmesí plynov a kvapalín, tiež ako nosič katalyzátorov pri katalytických procesoch.

- Používa sa s veľkosťou zrna 2 - 8 mm, jej merný povrch je $3 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.



Zeolity (molekulové sitá)

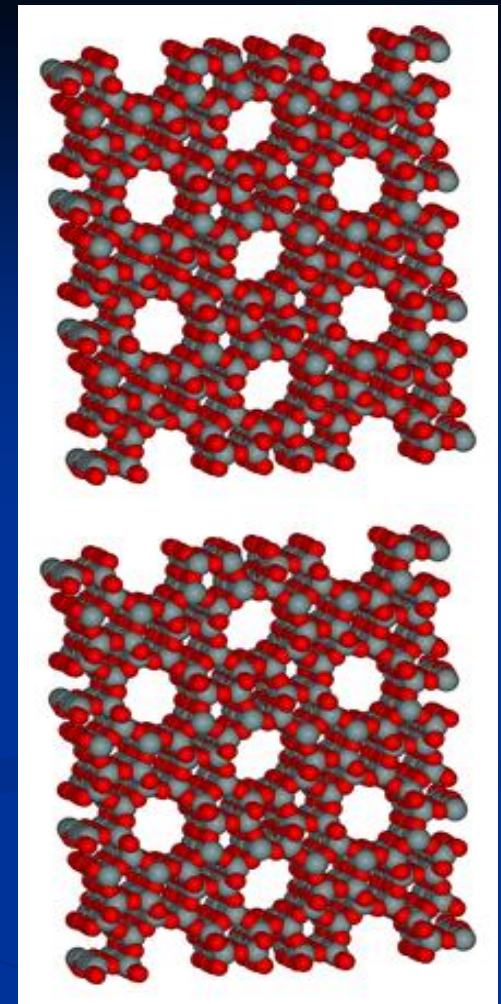
prírodné i synteticky pripravené aluminosilikáty kovov chemického zloženia.

Majú pravidelnú kryštálovú štruktúru, ktorej súčasťou sú dutiny a kanáliky definovaného objemu a tvaru, prepúšťajú molekuly, atómy alebo ióny len s určitou veľkosťou.

Všetky ostatné zadržávajú – jemné a selektívne sitá.

Kedže sú to polárne látky,
prednostne zachytávajú polár-
ne molekuly.

Používajú sa pri sušení plynov,
pri rozdeľovaní alkánov s
rovným reťazcom od izoalká-
nov (rozvetvenie reťazca bráni
molekule v prechode kanálik-
mi), ako nosiče katalyzátorov.



*Trojrozmerná tetra-
édrická štruktúra
zeolitu s dutinami a
tunelmi*

Adsorbéry

sú stojaté, niekedy i vodorovné valcové nádoby priemeru asi 3 m.

Vo vnútri pracovnej komory je vložený vodorovný rošt, na ktorom je uložená vrstva zrnitého adsorpčného materiálu.

Výška vrstvy býva okolo 1 m. Vrstiev môže byť i viac na postupné, etapovité odlučovanie, alebo na postupné odlučovanie viacerých druhov plynov v zmesi.

Adsorbéry

viacetážové

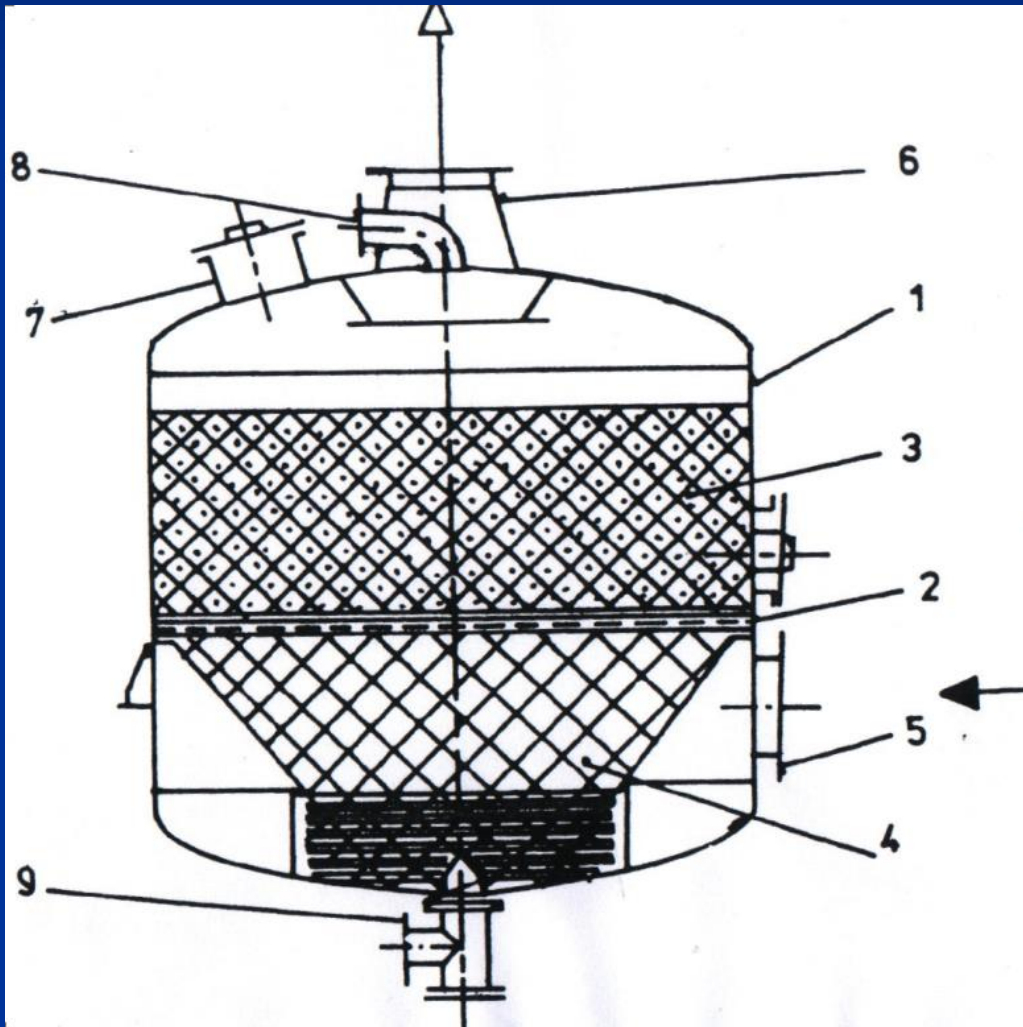
kontinuálne pracujúca prevádzka musí mať aspoň 2 adsorbéry, pričom v jednom prebieha adsorpcia a v druhom desorpcia. (Pracovný cyklus v jednej prevádzke trvá asi 4 h.)

Pri desorpcii sa využívajú tie podmienky, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú adsorpciu, teda zvýšená teplota, znížený tlak a vytesňovanie lepšie sa adsorbujúcou zložkou.

Odlučovanie plynných znečisťujúcich látok a pár ich adsorpciou na povrchoch tuhých zrnitých látok

Adsorbent je uložený vo veži buď na roštoch alebo voľne nasypaný, pričom plyn alebo kvapalina prúdi vežou. Odchádzajúci produkt sa neustále sleduje. Keď sa v ňom objaví zachytávaná zložka, znamená to, že je adsorbent nasýtený. Vtedy sa adsorbér odstaví a nasýtený adsorbent sa regeneruje. Spracovávaná zmes sa automaticky odvedie do ďalšej adsorpčnej veže. Tento proces je obyčajne sprevádzaný vznikom tepla, ktoré sa musí odvádzať chladením adsorbérov.

Schematicky znázornený jednoetážový stojatý adsorbér



- 1-plášť adsorbéra,
- 2-rošt,
- 3-adsorbent,
- 4-náplň tepelného akumulátora,
- 5-vstupné hrdlo vyčistenej vzdušiny,
- 7-manipulačné hrdlo,
- 8-prívodné hrdlo pary,
- 9-výpust

Druhy adsorbérov

Adsorbér s pohyblivou náplňou → náplň (adsorbent) posúva zhora nadol po vhodných vodiacich plochách od hornej časti adsorpčnej komory k dolnej, pričom tok čisteného odpadového plynu zachováva pôvodný smer - zdola nahor.

Druhy adsorbérov

Z hľadiska časového charakteru prevádzky:

adsorbér, pri ktorom sa strieda adsorpcia a regenerácia

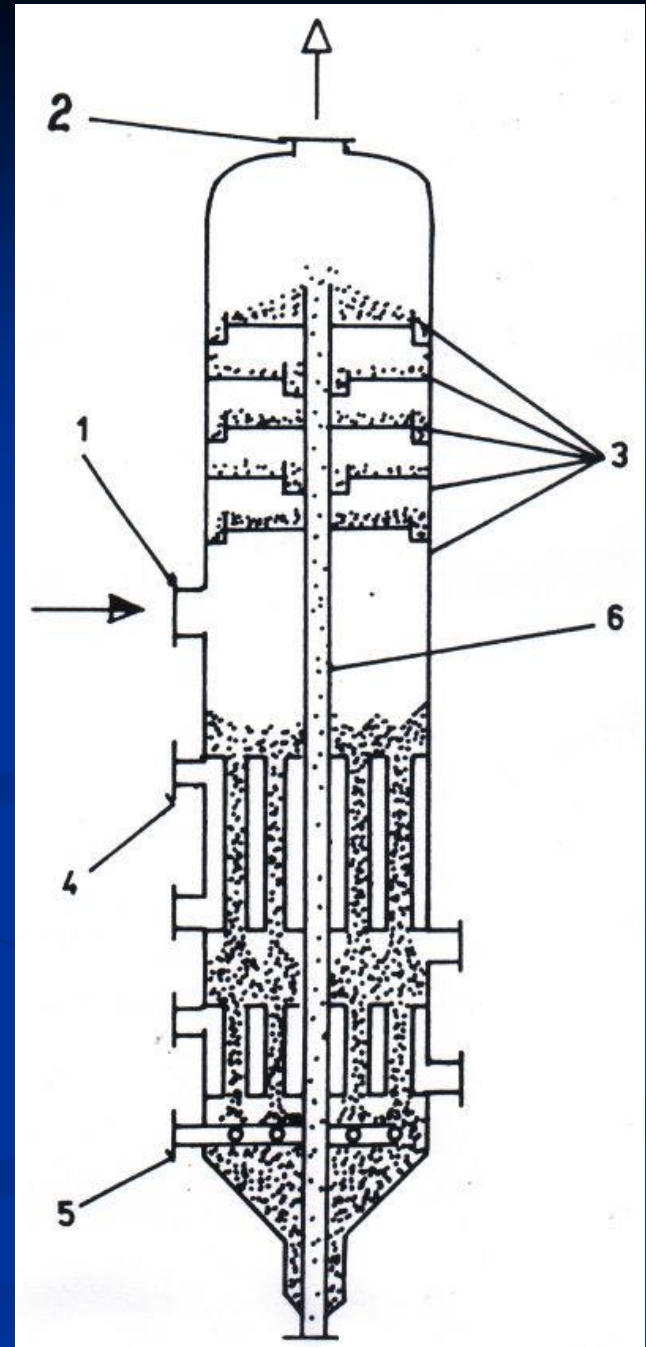
adsorbér s (periodickou) prevádzkou

adsorbér s pohyblivou náplňou

adsorbér s kontinuálnou prevádzkou

Adsorbér s kontinuálnou prevádzkou s postupným prepadávaním fluidizovaného adsorbentu dole po etážach

- 1-vstupné hrdlo odpadového plynu,
- 2-výstupné hrdlo odpadového plynu,
- 3-rošty pre adsorbent,
- 4- prírodné hrdlo ohrievacej pary,
- 5-prírodné hrdlo vytesňovacej pary,
- 6-rúra pneumatickej dopravy



Princíp

Adsorbér má tvar kolóny.

V jeho hornej časti, v pracovnej sekcii, je na niekoľkých roštoch nad sebou vznášajúci adsorbent, ktorý sa kontinuálne privádza na horný rošt, okrajmi roštov po obvode ustavične prepadáva pri súčasnom nasycovaní na nižšie rošty a nakoniec do dolnej časti kolóny - do regeneračnej sekcie.

V dolnej regeneračnej časti sa nasýtený zhromaždený sorbent najprv zohrieva (výmenník tepla), potom sa prefukuje vodnou parou.

Regenerovaný adsorbent sa kontinuálne vracia pneumatickým dopravníkom do hornej sekcie kolóny.

Takéto absorbéry sa nazývajú fluidné.

Záver

Adsorpciou možno všeobecne odlučovať znečistené plyny a pary, ktoré neobsahujú dispergované tuhé častice.

Tie by sa vo vrstvách adsorbentu odlučovali a zanášali by vrstvy, čo by brzdilo adsorpčný proces.

Transport desorbovaných plynov z adsorbénov spolu s desorpčnými plynmi na oddeľovanie sa uskutočňuje pomocou dúchadiel a vývev.

Adsorpcia plynov a pár

tuhé pórovité telesá často pohlcujú značné množstvo plynov a pár

pohlcovanie najčastejšie prebieha rýchle, pričom množstvo pohlteneho plynu závisí od veľkosti a fyzikálneho stavu povrchu.

účinnými adsorbentmi sú látky so silne rozrušeným povrchom

- prírodné – zeolity, hlinky
- umelé – aktívne uhlie, silikagén, molekulové sitá, oxid hlinitý

pohlcovanie prebieha najmä na povrchu, kým rozpúšťanie plynov a pár v póroch a kanálikoch tuhého telesa je len druhotným javom

pohlcovanie na povrchu v podobe tenkej príľahlej vrstvy – adsorpcia

rozpúšťanie vnútri adsorbenta – absorpcia

obidva deje prebiehajú často súčasne - sorpcia

Podľa charakteru síl, ktoré pôsobia medzi adsorbentom a adsorbovanou látkou rozlišujeme adsorpciu:

- fyzikálnu (molekulová, nepolárna)
- polárnu (iónová, najčastejšie z roztoku)
- chemickú (chemisorpcia)

Adsorpcia sa využíva v analytickej a preparatívnej chémii, ako aj v priemyselnej praxi napr. čistenie vôd, rádioizotopov...

Na adsorpcii je založená aj veľmi účinná metóda na delenie a identifikáciu látok - chromatografia

Fyzikálna adsorpcia

Molekuly sú k povrchu viazané slabými van der Waalsovými silami, ktoré pôsobia medzi všetkými druhmi častíc

Prebieha na celom povrchu pevnej látky pri relatívne nízkych teplotách a sprevádza ju uvoľňovanie malých adsorpčných tepeľ

Adsorpčné teplá sa rádovo rovnajú kondenzačným teplám

Adsorpčné teplo

Adsorpcia je samovoľný dej, pri ktorom, ako pri každom samovoľnom deji, klesá Gibbsova energia.

Molekuly plynu môžu na povrchu adsorbenta vykonávať iba dvojrozmerný pohyb a preto pri adsorpcii strácajú jeden translačný stupeň voľnosti a nastáva pokles entropie.

Z toho vyplýva, že:

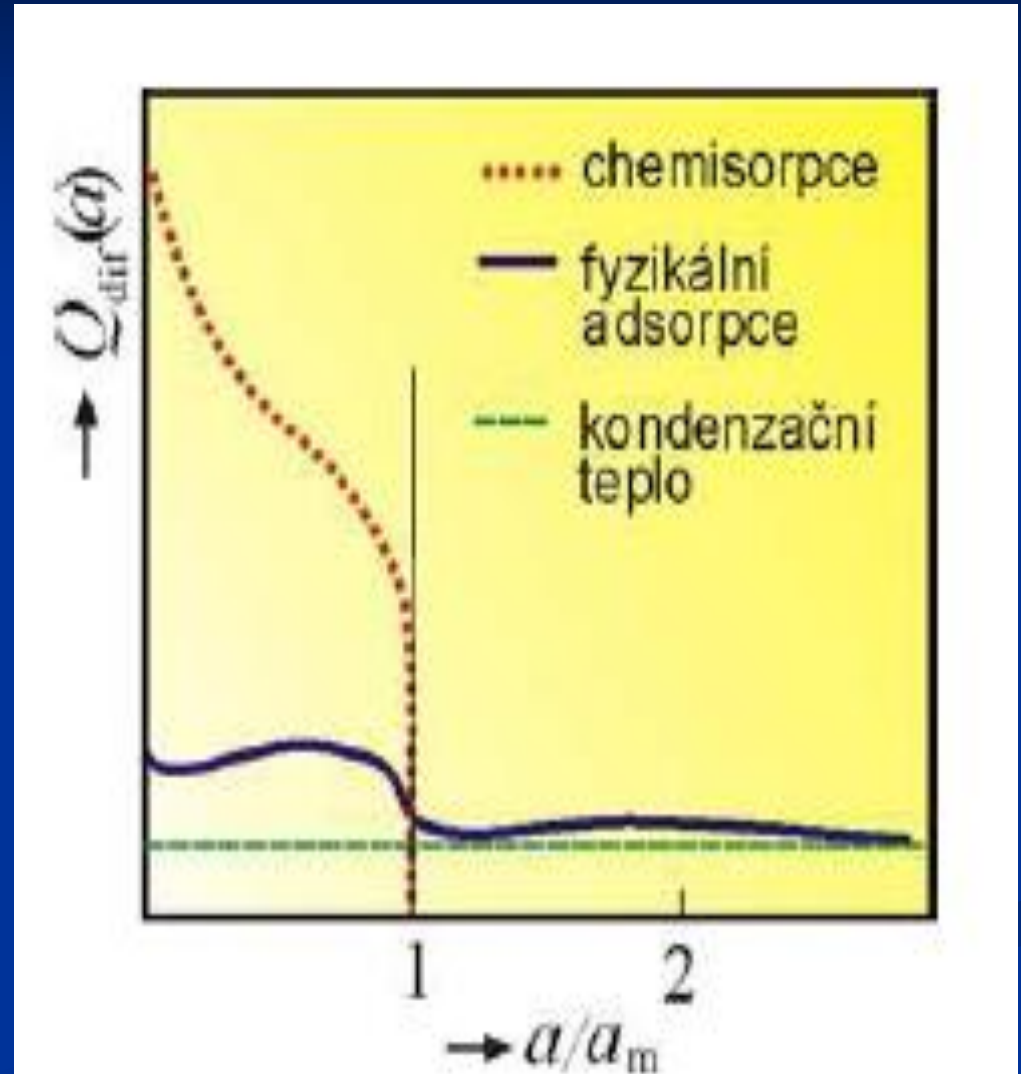
adsorpčné teplo,
pre ktoré platí

$$\Delta_{\text{ads}} H = \Delta_{\text{ads}} G + T$$

$$\Delta_{\text{ads}} S$$

je záporné.

Adsorpcia je teda
vždy dej exotermický
a adsorbované množ-
stvo pri konštantnom
tlaku s rastúcou teplo-
tou klesá.



Integrálne adsorpčné teplo ΔH

Je množstvo tepla, ktoré sa uvoľní pri adsorpcii 1 mol plynu na takom množstve čistého adsorbenta, že adsorbované množstvo sa práve rovná a mol plynu na jednom grame adsorbenta

Stanovuje sa experimentálne v izotermných alebo adiabatických kalorimetroch

a – je mol plynu
 Q - diferenciálne adsorpčné teplo

$$\Delta H = \frac{1}{a} \int_0^n Q dn$$

Diferenciálne adsorpčné teplo

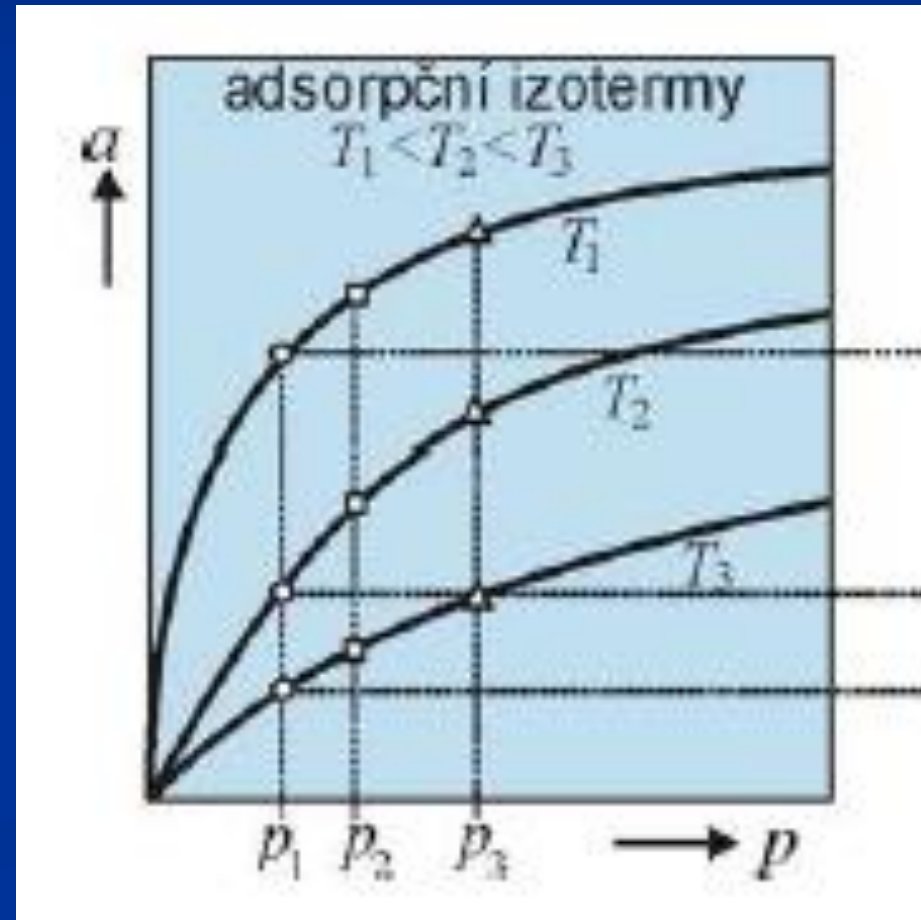
Je definované ako teplo, ktoré sa uvoľní pri adsorpcii 1 mol plynu na tak veľkom množstve adsorbenta, že adsorbované množstvo viazané na jednotku hmotnosti adsorbenta „a“ sa prakticky nezmení

Určuje sa podľa adsorpčných izoster a vzťahu ktorý je obdobou Clausiova – Clapeyronovej rovnice

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a = - \frac{Q_{\text{dif}}(a)}{RT^2}$$

Adsorpčná izoterma pri plynoch

So zvyšovaním tlaku množstvo adsorb. plynu sa na povrchu adsorbenta postupne zvyšuje až sa ustáli na konštantnej hodnote. Krivka, ktorá vyjadruje závislosť adsorbovaného množstva plynu od tlaku pri stálej teplote, sa nazýva adsorpčná izoterma



Langmuirova izoterma

Bola odvodená na základe predpokladov

Vytvára sa len jedna vrstva molekúl

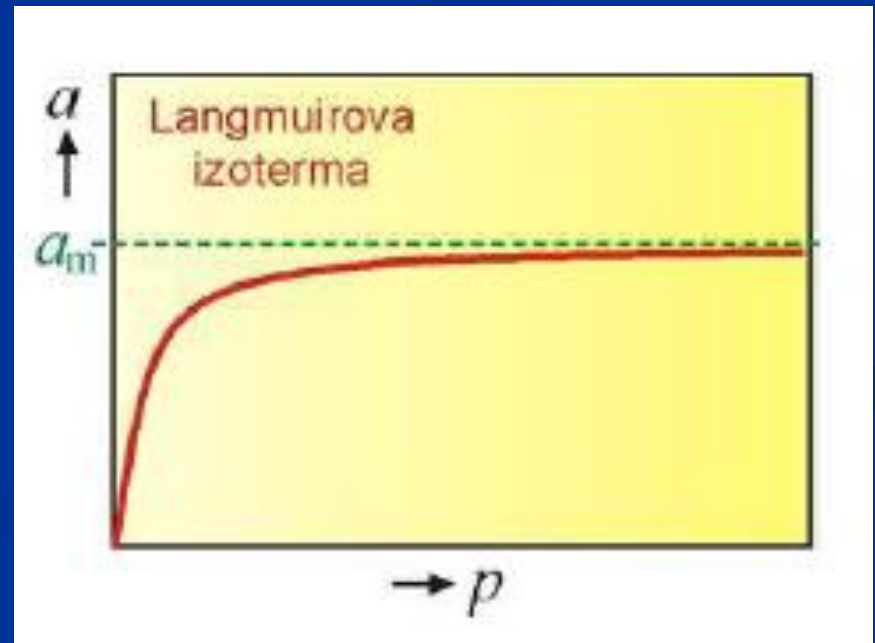
Pravdepodobnosť adsorpcie je rovnaká na
všetkých miestach povrchu

Adsorbované molekuly sa navzájom
naovplyvňujú

Odvodenie vychádza zo vzťahu pre rýchlosť
adsorpcie a desorpcie

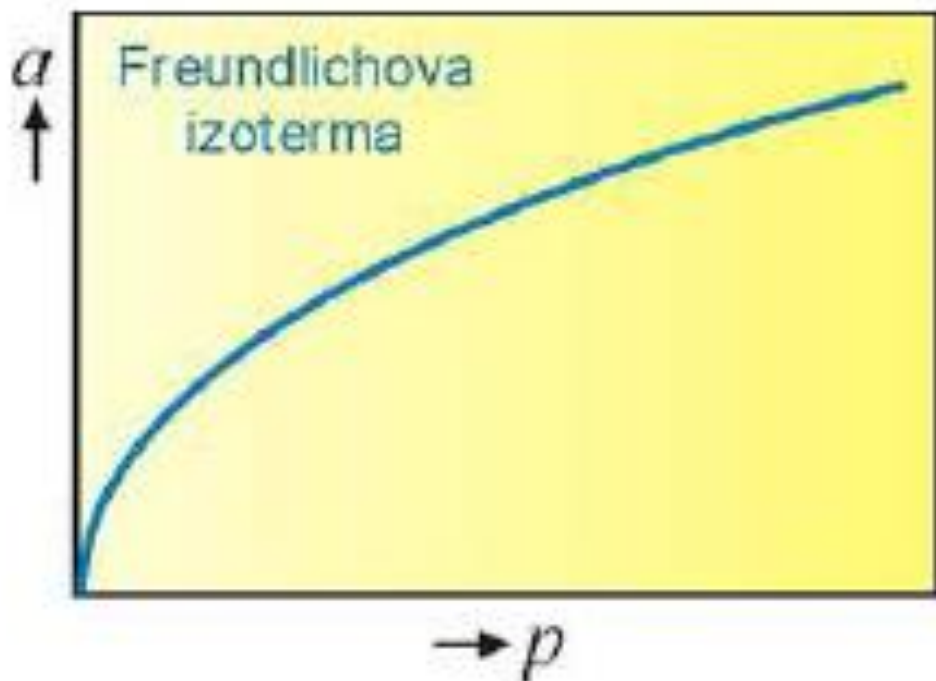
Pre pomer adsorpčných a desorpčných konštant bol zavedený symbol b – konštanta, ktorá je len funkciou teploty. Podiel obsadeného povrchu ide vyjadriť pomerom množstva a adsorbovaného plynu za tlaku p ku množstvu plynu a_m , potrebného k úplnému pokrytiu povrchu monovrstvou, $\vartheta = a/a_m$ a dostaneme obvykle používaný tvar Langmuirovej rovnice

$$a = a_m \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$



Freundlichova izoterma

Je najstarším doposiaľ používaným analytickým vyjadrením závislosti adsorbovaného množstva a za rovnovážneho tlaku p konštantnej teploty



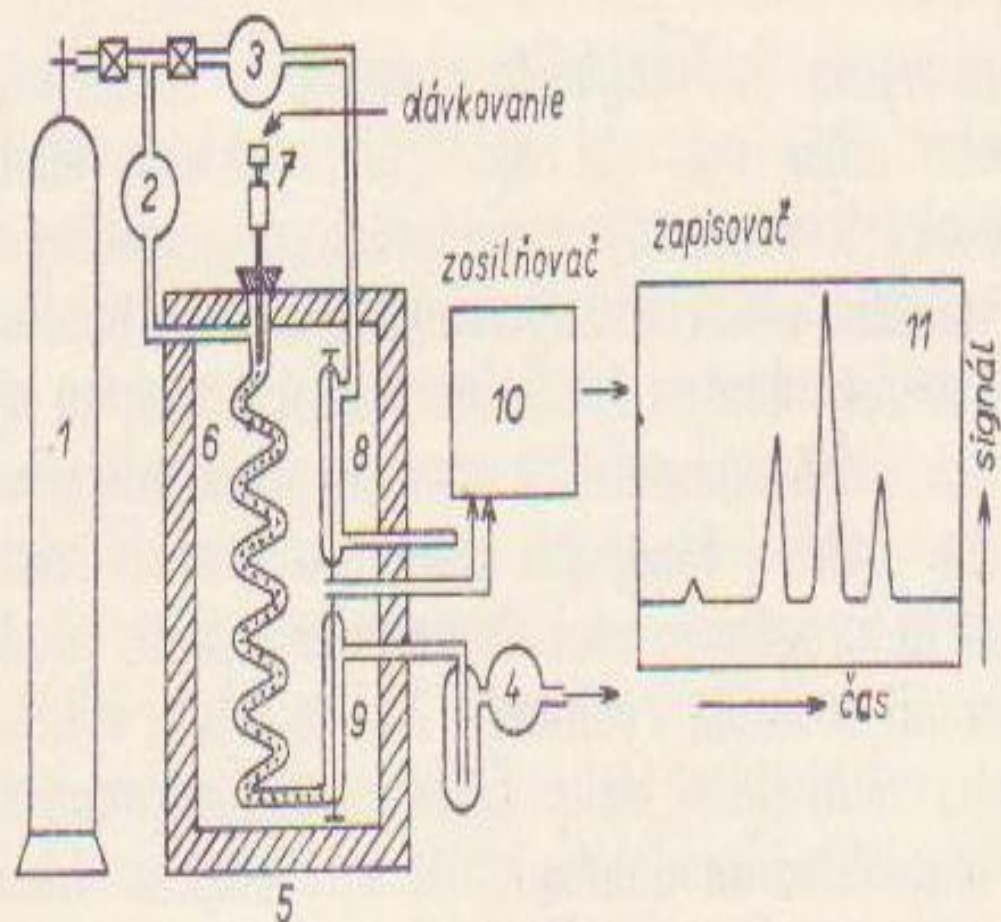
$$a = k \cdot p^{1/n}$$

k, n , - konštanty,
 k – klesá s rastúcou teplotou,
 n – je vždy väčšie ako 1 a s rastúcou teplotou sa blíži k 1

Plynová chromatografia

je založená na princípe fyzikálnej adsorpcie

- metóda upravená na rozdelenie plynných zmesí najmä v petrochemickom a petrolejárskom priemysle



Obr. V-72. Plynový chromatograf

1 - zásobník pre nosný plyn, 2, 3, 4 - prietokomery, 5 - termostat, 6 - špirálovitá kolóna s náplňou, 7 - dávkač analyzovaného plynu, 8, 9 - indikátory tepelnej vodivosti plynov, 10 - elektronický zosilňovač, 11 - zapisovač

VÝMENNÁ ADSORPCIA

Adsorbovaný ión sa nahrádza iónom uvoľneným z adsorbenta

Hlavné faktory ovplyvňujúce adsorpciu:

- **vlastnosti adsorbentu**
- **pH a teplota**
- **polarita adsorbátu a rozpúšťadla**

Iónová výmena

Iónová výmena je založená na schopnosti niektorých tuhých látok (ionexy, meniče iónov, iónomenniče) pri ich styku s roztokmi pohlcovať ióny z roztoku a vymieňať ich za ióny toho istého znamienka, ktoré boli súčasťou zloženia ionexu.

Ionexy sú nerozpustné vysokomolekulové látky, ktoré obsahujú ionizovateľné funkčné skupiny.

Chemickým zložením môžu byť ionexy typu anorganického alebo organického.

Podľa funkčnej schopnosti ich rozdeľujeme na:

- **vymieňače katiónov – katexy**
- **vymieňače aniónov – anexy**

Podľa disociačnej schopnosti rozdeľujeme katexy na:

- **veľmi**
- **stredne**
- **slabo kyslé**

Katexy a anexy

Katexy sú v podstate polyvalentné nerozpustné kyseliny, ktoré majú kyslé funkčné skupiny so záporným elektrickým nábojom.

Anexy sú organické polyvalentné zásady, ktoré majú zásadité funkčné skupiny s kladným elektrickým nábojom.

Iónová výmena látok sa uskutočňuje zväčša kolónovým spôsobom tak, že roztok preteká kolónou naplnenou zrnitým ionexom.

Pracovný cyklus ionexu

Sorpčná fáza

- uskutočňuje sa tu vlastná iónová výmena

Pranie ionexu

- slúži na skyprenie vrstvy, ktorá bola v sorpčnej fáze stlačená prietokom roztoku. Nakyprenie vrstvy umožňuje rovnomerné rozdelenie regeneračného roztoku

Pracovný cyklus ionexu

Regenerácia

- uskutočňuje sa tu elúcia zachytených iónov a súčasne opätovné prevedenie ionexu do pracovnej formy, pomocou regeneračného činidla

Vymývanie

- premývaním kolóny vodou sa z nej odstráni regeneračné činidlo

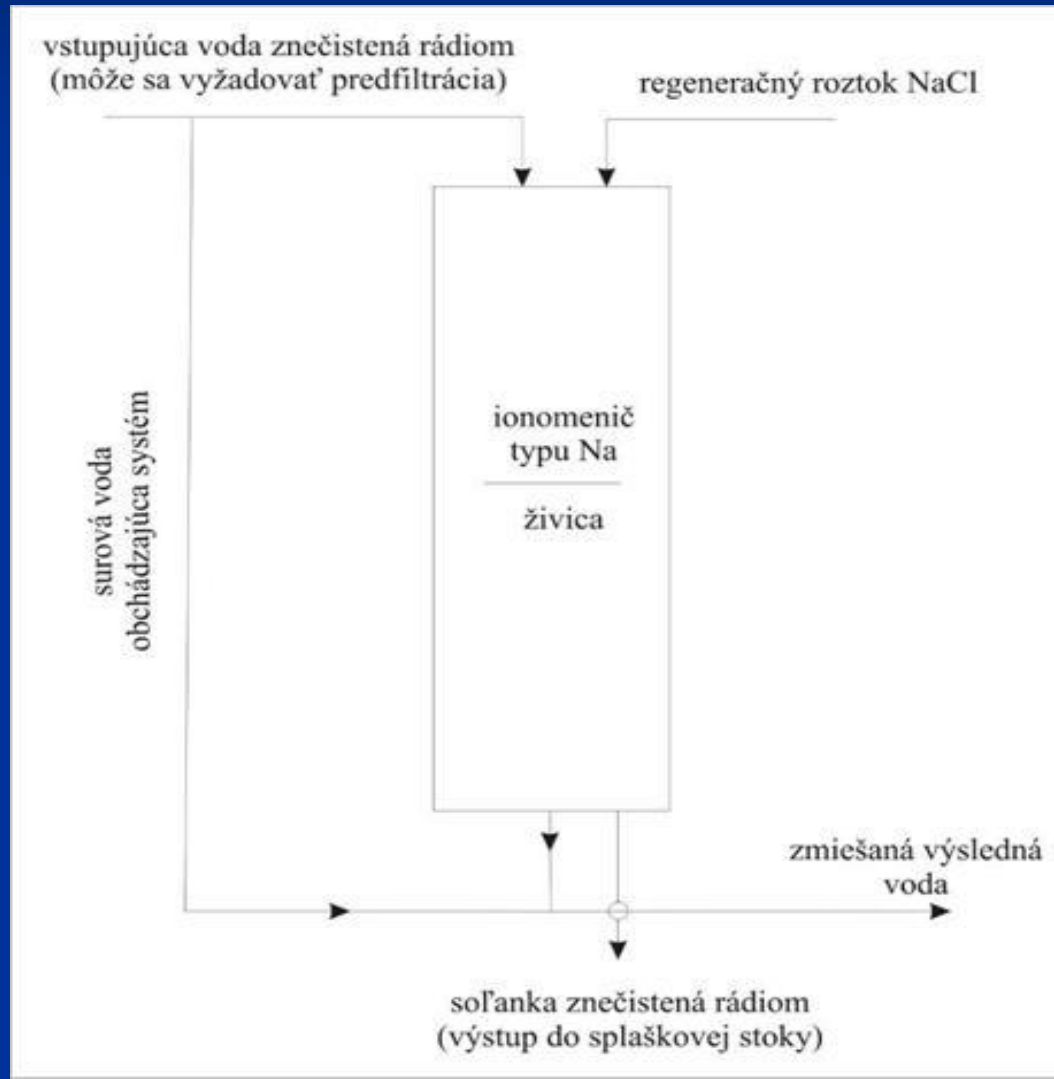
Podľa spôsobu uloženia ionexu sa používajú zariadenia

filter s nepohyblivým ionexom – robí sa v tlakovom prevedení

filter s ionexom vo vznose – čistenie vôd s vyšším obsahom nerozpustných látok

kontinuálna ionexová kolóna – pracuje na princípe protiprúdu

Schéma využitia ionovými na úpravu vody znečistenej rádiom



Výhody a nevýhody pri iónovej výmene

Výhody:

- Vhodný spôsob na spracovanie zriedených roztokov a odpadných vôd
- Možnosť selektívne získať kovy
- Viacnásobné použitie iónomeniča
- Vyššia kapacita oproti sorpcii na aktívne uhlie
- Jednoduchý proces

Nevýhody

- Pomerne vysoká cena (vyššia oproti aktívnemu uhliu)
- Opotrebovanie iónomeničov po určitom počte cyklov