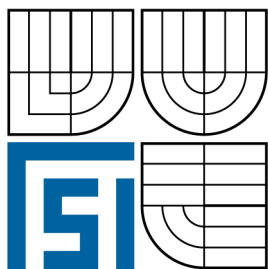




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADSORPCE NA AKTIVNÍM UHLÍ

ACTIVATED CARBON ADSORPTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

TOMÁŠ VRÁNA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

ING. KIRILL SOLODYANKIN

BRNO 2008

LICENČNÍ SMLOUVA POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Tomáš Vrána

Bytem: Klokočí 69, p.Drahotuše, 753 61

Narozen/a (datum a místo): 16. 5. 1985, Hranice na Moravě

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta strojního inženýrství

se sídlem Technická 2896/2, 616 69 Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.

(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1 Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
- ☐ diplomová práce
- ☐ bakalářská práce
- ☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....
(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Adsorpce na aktivním uhlí

Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Kirill Solodyankin

Ústav: Procesního a ekologického inženýrství

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v*:

- ☐ tištěné formě – počet exemplářů
- ☐ elektronické formě – počet exemplářů

* hodící se zaškrtněte

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ☐ ihned po uzavření této smlouvy
 - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
 - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
 - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
 - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je popis adsorpce na aktivním uhlí. Je zde rozdělení aktivního uhlí podle tvaru a použití. Dále pak popis adsorpce z plynné a z kapalné fáze na aktivním uhlí. Jsou zde uvedeny faktory ovlivňující adsorpci. V poslední kapitole je porovnání efektivity adsorpce u aktivního uhlí, zenolitu a silikagelu.

Klíčová slova:

Aktivní uhlí, adsorpce

Abstract

The objective of this bachelor's thesis is the description of the Activated carbon adsorption. It's here division activated carbon according to form and using. Further then description adsorption from fluent and from liquid phase on activated carbon. There are here reffered to factors influencing adsorption. At last chapter is comparing effectiveness adsorption near activated carbon, zenotil and silica gel.

Keywords:

Activated carbon, adsorption

Bibliografická citace:

VRÁNA, T. *Adsorpce na aktivním uhlí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 31 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Kirill Solodyankin.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Adsorpce na aktivním uhlí vypracoval samostatně za použití pramenů uvedených v přehledu literatury.

V Brně dne

Podpis

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. K. Solodyankinovi za dobré vedení a řešení problémů v mé bakalářské práci.

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Aktivní uhlí	11
2.1. Co je to aktivní uhlí.....	11
2.2. Rozdělení aktivního uhlí	12
2.2.1. Podle tvaru a velikosti.....	12
2.2.2. Podle použití	13
3. Adsorpce na aktivním uhlí	16
3.1. Adsorpce z plynné fáze	16
3.1.1. Adsorpční síly	16
3.1.2. Potenciálová teorie adsorpce.....	16
3.1.3. Adsorpční rovnováha	18
3.1.4. Rovnice adsorpční izotermy	19
3.1.5. Dynamika adsorpce.....	21
3.2. Adsorpce z kapalné fáze	23
4. Faktory ovlivňující adsorpci	24
5. Efektivita adsorpce	27
6. Závěr	29
7. Seznam použité literatury	30
8. Seznam použitých symbolů.....	31

1. Úvod

Aktivní uhlí prošlo od svého objevu na počátku dvacátého století složitým vývojem. V letech po druhé světové válce nastal rychlý rozvoj teoretických poznatků o adsorpčních vlastnostech aktivního uhlí a byly vypracovány metody, které umožňují získat řadu dostatečně podrobných znalostí o jeho fyzikální i chemické struktuře a pokročit v řešení problému souvislosti mezi jeho strukturou a funkčními znalostmi.

K objevu aktivního uhlí vedla snaha nahradit v cukrovarnictví spódium (kostní uhlí) nějakou vhodnější látkou. Kromě v cukrovarnictví se hledaly jiné možnosti použití aktivního uhlí. Postupem času si aktivní uhlí našlo uplatnění i v chemickém průmyslu a jinde. Přicházelo se různými způsoby výroby, které byly velice složité a nešetrné na životní prostředí.

V dnešní době má aktivní uhlí široké využití. Ve vodárenství se používá k úpravě povrchové vody na vodu pitnou, v potravinářství při výrobě destilátů, v chemickém průmyslu k odbarvování organických látek a k získávání rozpuštěných složek z roztoků. Aktivní uhlí se používá také v armádě, kde se používá do filtrů plynových masek. Zatím je aktivní uhlí nejvyužívanějším adsorpčním prostředkem ale je jen otázkou času, kdy se objeví efektivnější adsorpční materiál než je aktivní uhlí. Než však k tomu dojde, stačí aktivní uhlí pročistit ještě hodně vod a ovzduší.

2. Aktivní uhlí

2.1. Co je to aktivní uhlí

Aktivní uhlí je pórovitá uhlíková látka získávána karbonizací a aktivací organického materiálu, obvykle biologického původu. Význačnou vlastností aktivního uhlí je jeho velká adsorpční schopnost, která je výsledkem především silně rozvinuté pórovitosti. Velká adsorpční kapacita, příznivá velikost pórů, a tím i dostatečná přístupnost adsorbujícího povrchu, umožňující rychlý průběh adsorpce, vhodná chemická povaha povrchu, zaručující jeho stabilitu, mechanická pevnost a dostupnost i poměrná levnost výchozích surovin vedly k tomu, že aktivní uhlí je dnes nejvýznamnějším prostředkem pro adsorpci plyných i rozpuštěných látek.

Asi při třistanásobném zvětšení pod mikroskopem lze rozeznat u aktivního uhlí vyrobené z kokosových skořápek celulární strukturu původního organického materiálu. Molekulární struktura aktivního uhlí se podobá struktuře grafitových destiček širokých několik atomů. Tvoří stěnu molekulárních otvorů tj. pórů aktivního uhlí. Hexagonální kruh uhlíkových atomů je často přerušen a tyto nepravidelnosti poskytují možnosti pro reakce.

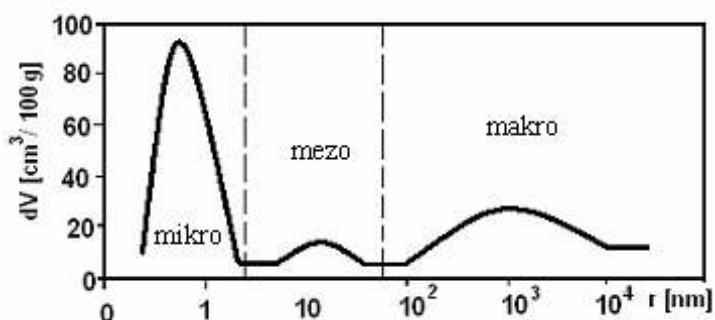
Póry rozdělujeme podle jejich průměru:

- mikropóry s poloměrem menším než 1 nm
- mezopóry s poloměrem 1 - 25 nm
- makropóry s poloměrem větším než 25 nm



Obr. 2.1. Struktura aktivního uhlí

Četnost výskytu mikropórů a transportních pórů určuje vlastnosti aktivního uhlí. Pro "správný" poměr mikropórů a transportních pórů je rozhodující materiál, ze kterého se aktivní uhlí vyrábí. Struktura aktivního uhlí vyrobeného z černého uhlí je jiná než struktura aktivního uhlí vyrobeného z jiných materiálů, např. z kokosových skořápek nebo dřeva. Aktivní uhlí vyrobené z černého uhlí má většinou vhodný poměr mikropórů a transportních pórů, zatímco u aktivního uhlí vyrobeného z kokosových skořápek výrazně převažují mikropóry, u aktivního uhlí vyrobeného z dřeva makropóry [6].



Obr. 2.2. Rozdělení velikosti pórů podle jejich zastoupení v uhlíku

2.2. Rozdělení aktivního uhlí

2.2.1. Podle tvaru a velikosti

Aktivní uhlí dělíme na tři základní skupiny:

- práškové aktivní uhlí
- zrněné aktivní uhlí
- granulované aktivní uhlí

Práškové aktivní uhlí



Práškové aktivní uhlí je definováno podle CEFIC (radou pro evropský průmysl) tak, že 90% částic je menších než 0,18 mm [5].

Používá se pro čištění kapalin: odpadní voda, podzemní voda, plavecké bazény, solné roztoky, anorganické a organické kyseliny, chemický průmysl, farmaceutický průmysl, galvanotechnika, potravinářský průmysl, odbarvování apod.

Zrněné aktivní uhlí



Zrněné aktivní uhlí je definováno jako uhlí s minimálním 90% obsahem částic, které se nacházejí v rozmezí od 0,2 do 5 mm. Jedná se o drcené zrna s daným průměrem částic s tím, že se toleruje 5% obsahu nad a podsítné velikosti [5].

Zrněné aktivní uhlí se rozděluje do dvou skupin, jemně a středně zrněné od 0,3 do 3 mm, které se používá pro čištění kapalin (odpadní voda, podzemní voda, voda pro bazény, pitná voda, akvaristika, galvanotechnika, apod.) a hrubě zrněné od 3 do 5 mm se používá pro čištění vzduchu případně pro vysokorychlostní filtraci parních kondenzátů.

Granulované aktivní uhlí



Granulované aktivní uhlí je vyrobeno ve formě válečků s identickým průměrem a rozdílnou délkou. Průměr válečků se pohybuje v rozmezí od 0,8 do 8 mm a délka je většinou dvojnásobkem průměru [5].

Granulované aktivní uhlí s nižším průměrem granulí se používá pro čištění vzduchu, čištění odpadních vod apod. U průměrů 3 - 8 mm se aktivní uhlí používají na čištění vzduchu a plynů.

2.2.2. Podle použití

Čištění vody

Zásadně rozlišujeme mezi čištěním pitné, podzemní a odpadní vody. Pravidlem pro rozlišení jsou koncentrace znečištění. Při čištění vody se setkáváme se znečištěním ve formě rozpouštědel, halogenovaných uhlovodíků jako např. chlorované nebo fluor-chlorované uhlovodíky. Různé koncentrační rozsahy jsou podle rozpustnosti následující [5]:

10 - 350 mikrogram/litr pro pitnou vodu

10 - 1000 mikrogram/litr pro podzemní vodu

10 - 2000 mikrogram/litr pro odpadní vodu

Zrněné uhlí je používáno v adsorbérech s pevným lůžkem. Stacionární vrstvou aktivního uhlí protéká proud vody. Pro odstranění hrubých nečistot se používají předřazené pískové filtry. Případné zbytkové nečistoty se odstraňují z aktivního uhlí zpětným proplachem. Při výběru typu aktivního uhlí rozhoduje

nejen jeho zrnitost, která je důležitá pro správnou funkci filtrační vrstvy ale i další parametry jako je ořezuvzdornost.

Aktivní uhlí vyrobené z kokosových skořápek je mnohem vhodnější pro aplikace ve vodárenství než aktivní uhlí vyrobené z černého uhlí, vzhledem ke své vyšší ořezuvzdornosti, vyšší adsorpční schopnosti, lepší samočisticí schopnosti při zpětném proplachu a až dvojnásobné životnosti.

Čištění vzduchu

V mnoha průmyslových odvětvích ve výrobním procesu vznikají více méně toxické páry a plyny. Tyto látky se nesmí vypouštět do ovzduší. Nejčastějšími škodlivinami v odpadním vzduchu jsou rozpouštědla. Pro odstranění uhlovodíků, jako i chlorovaných látek je vhodné využít jejich adsorpční schopnosti na aktivním uhlí.

V zásadě rozlišujeme mezi čištěním vzduchu a zpětným získáváním rozpouštědel. Pravidlem pro výběr metody je koncentrace dané látky v plynné fázi. Při velkých koncentracích je výhodné rozpouštědlo z aktivního uhlí desorbovat (např. parou) a zpětně použít. Granulované aktivní uhlí se používá ve filtrech s pevným ložem. Stacionární vrstvou aktivního uhlí prochází čištěný vzduch nebo plyn [5].

Odsiřování průmyslových plynů

Při odsiřování průmyslových plynů aktivním uhlím se využívá jeho schopnosti katalyzovat oxidaci sirovodíku kyslíkem podle reakce:



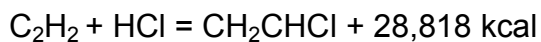
Síra která vznikne při reakci se ukládá v pórech aktivního uhlí. Tímto způsobem odsiřování lze prakticky odstranit všechny sirovodík. Odsiřování aktivním uhlím ve srovnání s ostatními způsoby je efektivnější a výhodou je, že je možné dostávat síru v použitelné formě [1].

Katalýza v chemickém průmyslu

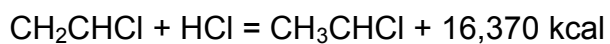
Aktivní uhlí vyniká nejen adsorpční schopností, ale i významnými katalytickými vlastnostmi, které se staly základem četných průmyslových aplikací. Na katalytické účinnosti aktivního uhlí se podílí jednak jeho uhlíkový povrch, ale také i heterogenní příměsi, zejména popeloviny. Častěji než samotného aktivního uhlí se používá ke katalýze v chemickém průmyslu aktivního uhlí upraveného nanášením katalyticky účinné látky na jeho povrch.

Nejvýznamnějším uplatněním aktivního uhlí v katalýze je jeho použití při syntéze vinylchloridu z acetylenu a chlorovodíku. Pro tuto reakci byla vyzkoušena řada různých katalyzátorů a nejlépe vyhovělo aktivní uhlí impregnované

chloridem rtuťnatým. Reakce probíhá ve dvou fázích. Acetylén ve styku s chloridem rtuťnatým vytváří nejprve cis-chlórmerkurivinylochlorid a ten potom homogenně reaguje s chlorovodíkem za vzniku vinylchloridu. Vedle primární reakce



probíhá i reakce sekundární



a další vedlejší reakce. Množství vedlejších produktů dosahuje 0,5 až 0,3% celkového zreagovalého množství. Na průběh vedlejších reakcí má značný vliv chemické složení použitého aktivního uhlí [1].

3. Adsorpce na aktivním uhlí

Obohacení látek na povrchu z okolní fáze je všeobecně nazývané *adsorpcí*. Na pevné látce (aktivní uhlí) může probíhat adsorpce z plynné fáze jako i z kapalně fáze. Pevná látka se potom nazývá *adsorbent* a plynnou nebo kapalnou látku, která se adsorbuje, označujeme jako *adsorbát*.

3.1. Adsorpce z plynné fáze

3.1.1. Adsorpční síly

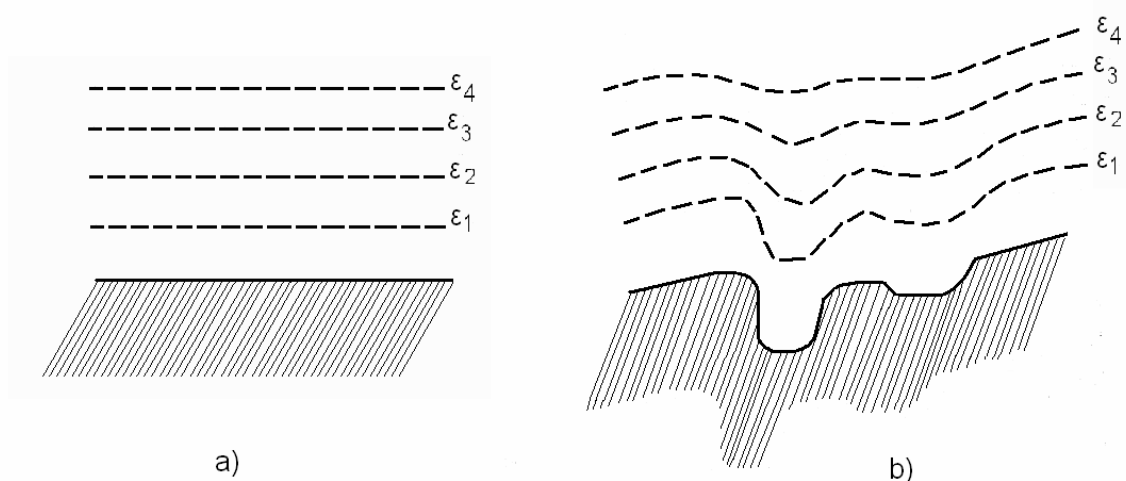
Adsorpce může probíhat v podstatě dvojím způsobem. Buď jako fyzikální adsorpce a nebo jako chemisorpce.

Fyzikální adsorpce – adsorbát je poután k povrchu poměrně slabými silami, přičemž chemická povaha adsorbovaných molekul se nemění. Někdy se tato adsorpce nazývá jak van der Waalsova adsorpce.

Chemisorpce – při této chemické adsorpci dochází mezi molekulami adsorbátu a povrchem adsorbentu k výměně nebo sdílení elektronů, tj. vlastně k chemické reakci. Vzniklá vazba mezi adsorbentem a adsorbátem je proto mnohem silnější než při fyzikální adsorpci. Chemisorpce někdy vyžaduje dodání určité energie a bývá proto označována jako aktivovaná adsorpce.

3.1.2. Potenciálová teorie adsorpce

Potenciálová teorie adsorpce je založena na představě, podle níž molekuly plynné látky jsou u povrchu tuhého adsorbentu zhušťovány působením přitažlivých sil, jež z povrchu sahají do určité vzdálenosti v okolním prostoru (obr. 3.1). Z pokusů o kvantitativní zpracování této teorie se nejvíce rozšířila formulce, kde se charakterizuje pole přitažlivých sil povrchu adsorbentu *adsorpčním potenciálem*, který je definovaný pro daný bod v blízkosti povrchu jako práce vykonaná adsorpčními silami povrchu při přenesení molekuly z okolní plynné fáze do daného bodu.

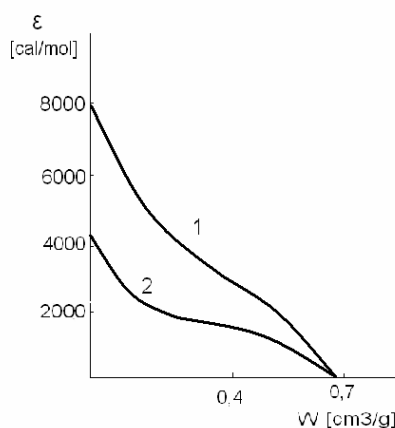


Obr. 3.1. Schéma silového pole u povrchu tuhého adsorbentu podle potenciálové energie

- a) idealizovaný případ rovného homogenního povrchu
b) případ reálného povrchu

V ideálním případě rovného a energeticky homogenního povrchu by měly všechny body ve stejné vzdálenosti od povrchu stejnou hodnotu adsorpčního potenciálu, takže by vytvářeli tzv. ekvipotenciální rovinu. Hodnota adsorpčního potenciálu příslušejícího jednotlivým rovnoběžným ekvipotenciálním rovinám se s rostoucí vzdáleností od povrchu zmenšuje, až v určité vzdálenosti klesne na nulu. Každá z ekvipotenciálních rovin uzavírá vzhledem k povrchu adsorbentu určitý objem. Maximální objem je uzavřen povrchem adsorbentu a hraniční ekvipotenciální rovinou, kde potenciál dosáhl právě nulové hodnoty. Tento objem tedy představuje celkový adsorpční prostor příslušejícímu danému povrchu [1].

Povrch reálného adsorbentu však není rovný ani energeticky homogenní. Vztah mezi objemem adsorpčního prostoru uzavřeného určitou ekvipotenciální plochou a příslušejícím adsorpčním potenciálem je tedy ve skutečnosti složitější. Tento vztah vyjadřuje pro každý adsorbent tzv. *charakteristická křivka* (obr. 3.2.)



Obr. 3.2. Charakteristická křivka adsorpce par benzenu (1) a ethanolu (2) na aktivním uhlí

3.1.3. Adsorpční rovnováha

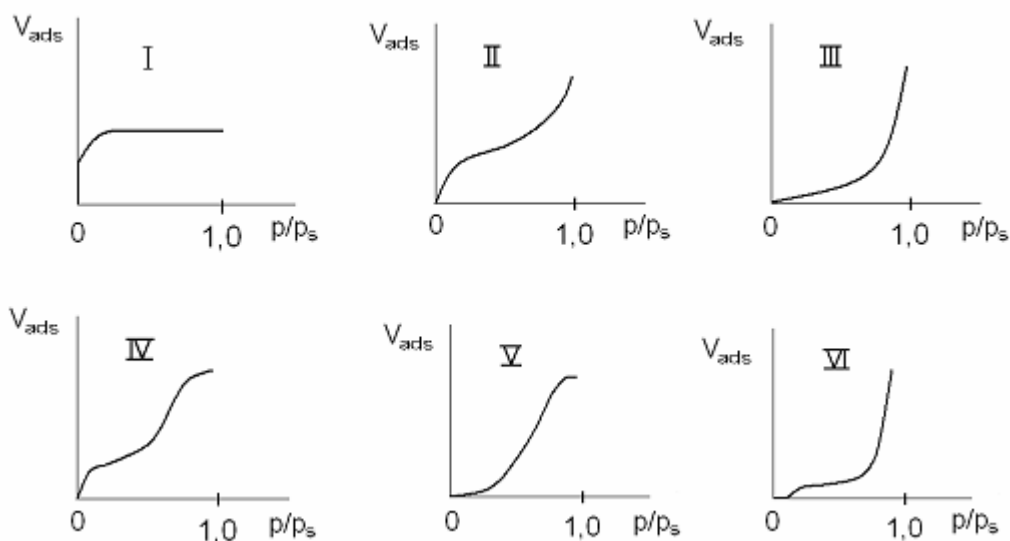
Vpustí-li se plyn nebo pára na povrch adsorbentu, dojde k ubývání molekul z plynné fáze, protože část molekul, které na povrch narazí, zůstane na něm určitou dobu upoutána. Tato doba se neztývá *dobou života molekuly* v adsorbovaném stavu nebo dobou adsorpce molekul a závisí na faktorech určující sílu vzniklé adsorpční vazby, např. na povaze místa, na které molekula narazila, a na povaze povrchu a molekuly, dále na teplotě povrchu a na kinetické energii molekuly. V případě fyzikální adsorpce různých plynů a par na aktivním uhlí za pokojové teploty může tato doba života nabýt hodnot 10^{-12} až 10^{-2} . U chemisorpce je doba života o několik řádů vyšší. Po určitém čase se mezi koncentrací molekul v plynné a v adsorbované fázi ustaví rovnovážný stav, tzv. *adsorpční rovnováha*. Ta je charakterizována tím, že celkové množství molekul v adsorbovaném stavu se nemění, protože počet molekul, které se za jednotku času od povrchu odpoutají, se rovná počtu molekul, které se za tuto dobu na povrchu adsorbují.

Rovnovážné adsorbované množství je pro danou dvojici adsorbent-adsorbát funkcí tlaku p a teploty T :

$$a = f(p, T) \quad (3.1)$$

při čemž p je rovnovážný tlak adsorbátu v plynné fázi. Je-li v průběhu adsorpčního procesu teplota udržována konstantní a mění se pouze tlak, nazývá se závislost rovnovážného adsorbovaného množství na tlaku *adsorpční izoterma* (obr. 3.3) a její obecná rovnice je

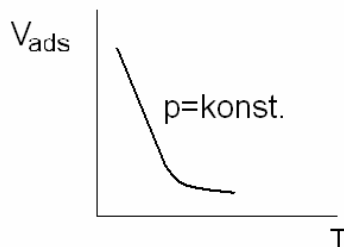
$$a = f(p), T = konst. \quad (3.2)$$



Obr. 3.3. Schéma 6 základních typů izoterm fyzikální adsorpce plynů a par na tuhých adsorbentech

Je-li udržován konstantní tlak a mění se teplota, získává se tzv. *adsorpční izobara*. (obr. 3.4.)

$$a = f(T), p = konst. \quad (3.3)$$



Obr 3.4. Schéma adsorpční izobary

K získání dat o adsorpční rovnováze v daném adsorpčním systému se zpravidla měří adsorpční izoterma. Adsorpční izobara se experimentálně stanovuje jen zřídka.

3.1.4. Rovnice adsorpční izotermy

Adsorpční izoterma je nejběžnější základní charakteristikou rovnovážného stavu v příslušném adsorpčním systému, z níž lze získat řadu informací o adsorpčním procesu, o adsorbátu i adsorbentu. Umožňuje např. zjistit velikost adsorbujícího povrchu, objem pórů, rozdělení pórů podle jejich poloměrů, hodnotu adsorpčního tepla, koeficient afinity udávající relativní adsorbovatelnost páry nebo plynu na daném adsorbentu vzhledem ke zvolenému standartu aj.

Už od začátku 20.století se začala hledat rovnice, která by popisovala průběh získaných izoterm. Pokusů o formulování vhodného analytického výrazu bylo mnoho. Ale v dnešní době jsou pro chemisorpci nejdůležitější rovnice Freundlichova, Langmuirova a Těmkinova, pro fyzikální adsorpci rovnice Brunauerova, Emmettova, Tellerova (BET) a rovnice Dubininova.

Popis adsorpčních rovnováh v konkrétních adsorpčních systémech pomocí uvedených rovnic má však poloempirický charakter, neboť hodnoty konstant vystupujících v rovnicích je možno zjišťovat zatím jen na podkladě experimentů, provedených pro každý systém adsorbent-adsorbát zvlášť. Úplný teoretický výpočet adsorpční izotermy pouze z fyzikálních vlastností adsorbentu a adsorbátu je značně obtížný a dosud byl vyřešen jen přibližně a jen pro nejjednodušší systémy [1].

Freundlichova rovnice

$$V = k_F p^{1/n_F} \quad (3.4)$$

Kde

V – objem adsorbované látky, [m³]

p – tlak látky v plynné fázi, [Pa]

k_F – konstanta do Freundlichova rovnice [m³ kg⁻¹ Pa⁻¹]

n_F – konstanta do Freundlichova rovnice [-], při čemž $n > 1$

Nevýhodou je, že koeficienty k a n se musí stanovit pro daný systém za každé teploty zvlášť. Nelze proto ze znalosti izotermy při jedné teplotě vypočítat její průběh při teplotě jiné. Rozsáhlé použití našla rovnice při popisu adsorpce z roztoků.

Langmuirova rovnice

$$V = V_m \frac{k_L p}{1 + k_L p} \quad (3.5)$$

Kde

V – objem adsorbované látky, [m³]

p – tlak látky v plynné fázi, [Pa]

V_m – objem monomolekulárního pokrytí celého povrchu, [m³]

K_L – konstanta do Langmuirova rovnice, [Pa⁻¹]

Původní kinetické odvození Langmuirova rovnice vychází z dynamického pojetí adsorpční rovnováhy jako rovnosti mezi rychlostí adsorpce a rychlostí desorpce.

Těmkinova rovnice

$$V = A_T \ln p \quad (3.6)$$

Kde

A_T – konstanta do Těmkinovy rovnice, [-]

p – tlak, [Pa]

Těmkinova rovnice má významné uplatnění v chemisorpci. Byla sestavena z Langmuirova rovnice za uvažování lineárního poklesu adsorpčního tepla s rostoucím pokrytím povrchu.

Rovnice BET

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_B x}{(1-x)(1-x+C_B x)} \quad (3.7)$$

Kde

x – relativní tlak, [-]

C_B – konstanta do rovnice BET, [-]

V – objem adsorbované plynné látky, [m³]

V_m – objem plynné látky spotřebovaný na vytvoření monomolekulární vrstvy, [m³]

Tato rovnice vychází z předpokladu, že při polymolekulární adsorpci se uplatňují tytéž síly jako při kondenzaci par. Pouze první vrstva adsorbovaných molekul, která je v přímém styku s povrchem adsorbentu, je vázána adsorpčními silami mající původ v interakci adsorbentu s adsorbátem. Protože předpokládaný dosah těchto sil je velmi malý, mají adsorbované molekuly počínaje druhou vrstvou stejné vlastnosti jako v kapalném stavu. Z toho plyne, že adsorpční teplo se rovná kondenzačnímu teplu dané látky. Přes řadu nedostatků ve fyzikálním modelu, na němž je teorie BET založena, osvědčuje se rovnice velmi dobře pro nepórovité a makropórovité povrchy.

3.1.5. Dynamika adsorpce

V předchozích kapitolách byla zmíněna jen adsorpce statická, tj. adsorpční rovnováha ustavená po dostatečně dlouhé době průběhu adsorpce, kdy se za konstantního tlaku a teploty již dále nemění adsorbované množství. V praxi je však tento případ poměrně řídký. Většinou je adsorbát ve styku s adsorbentem jen po omezenou dobu, která k ustavení rovnováhy nestačí. Adsorpce v takovém případě probíhá za dynamických podmínek a celkové zachycené množství adsorbátu nezávisí pouze na statické aktivitě adsorbentu, ale i na tom, jakou rychlostí systém spěje do adsorpční rovnováhy, tj. na dynamické aktivitě adsorbentu za daných podmínek.

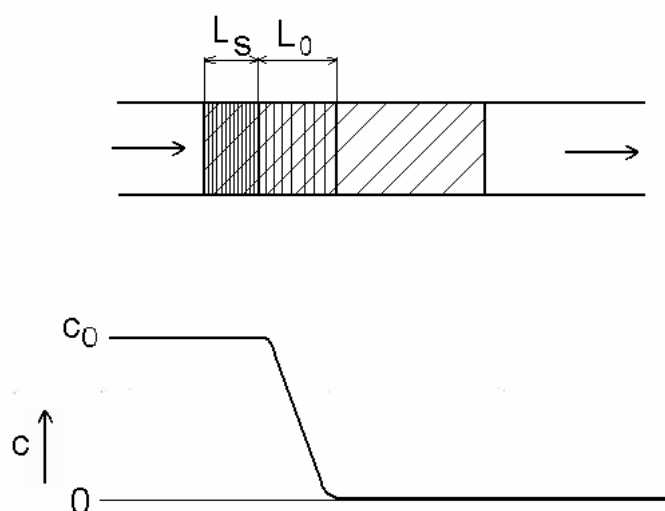
Na celkovou rychlost adsorpčního procesu mají vliv tyto pochody:

- difúze molekul adsorbátu z okolního prostoru mezi zrnky adsorbentu k jejich vnějším povrchu, tzv. vnější difúze
- difúze molekul adsorbátu póry adsorbentu k jeho vnitřnímu povrchu, tzv. vnitřní difúze
- vlastní adsorpce molekul na vnitřním povrchu adsorbentu

V případě fyzikální adsorpce je vlastní adsorpce proti prvním dvěma vždy mnohem rychlejší, takže rychlost celého pochodu je potom omezena rychlostí vnější a vnitřní difúze.

Nejběžnějším případem adsorpce probíhající za dynamických podmínek je zachycování adsorbátu z proudu nosného plynu při průchodu vrstvou adsorbentu, např. dýchací filtr.

Je-li veden určitý elementární objem směsi adsorbátu a nosného plynu vrstvou adsorbentu, zmenšuje se vlivem adsorpce postupně koncentrace adsorbátu v procházející směsi, až v určité vzdálenosti od počátku vrstvy klesne na nulu. Zachycením adsorbátu se vyčerpá v tomto úseku vrstvy určitá část adsorpční kapacity adsorbentu. Při průchodu dalších objemů směsi se adsorbent stále více nasycuje a současně postupuje vrstvou i hladina, v níž je koncentrace adsorbátu ve směsi nulová. Po určité době dostoupí nasycení adsorbentu na výstupním okraji vrstvy hodnoty odpovídající rovnovážnému statickému nasycení při dané koncentraci adsorbátu ve výchozí směsi. Schématické znázornění je uvedeno na obr. 3.5. V okamžiku, kdy dorazí ke konci vrstvy, pronikne adsorbát do přefiltrovaného vzduchu a ochranná schopnost je vyčerpána. Doba, která uplyne od počátku přivádění směsi do okamžiku jejího průniku, je důležitým měřítkem dynamické aktivity adsorbentu za daných podmínek a nazývá se *rezistenční doba*, popř. *doba průniku* [4].



Obr.3.5. Rozložení adsorbátu ve sloupci adsorbentu a průběh koncentrace adsorbátu v nosném plynu při dynamické adsorpci ve vrstvě

Kde

L_s – nasycená zóna, [mm]

L_0 – pracovní zóna, [mm]

c – koncentrace adsorbátu v nosném plynu, [mol/dm³]

c_0 – výchozí koncentrace, [mol/dm³]

3.2. Adsorpce z kapaln  fáze

V p řipad  roztoků se na povrchu tuhého adsorbentu hromad  rozpu t n  látka z roztoku a mezi je   koncentrací na povrchu adsorbentu a v roztoku se ustavuje adsorpční rovnováha. Obecn  termodynamick  zpracování adsorpční rovnováhy podal J.W.Gibbs. Vyjádřil ji jako termodynamickou rovnováhu mezi adsorbovanými molekulami, tzv. *adsorbovanou f z * a mezi tzv. *objemovou f z *, kterou rozumí ostatn    st roztoku.

Dospěl tak k rovnici:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_{T,p} \quad (3.9)$$

Kde

Γ – přebytek počtu mol  rozpu t n  látka v libovoln m objemu roztoku, [-]

γ – povrchov  napětí roztoku, [N/m]

a – aktivita rozpu t n  látka, [-]

T – teplota, [K]

p – tlak, [Pa]

R – plynov  konstanta, $R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

Gibbsova rovnice vyjad ruje, že v povrchov  fázi se budou hromadit ty látky, kter  s rostoucí koncentrací zmenšují povrchovou energii roztoku. Gibbsova rovnice je obecn m vztahem, kter  m  základní význam pro studium adsorpce na jak mkoli f zov m rozhraní [1].

Významným faktorem ovlivňující adsorpci z roztoků je prostorov  uspořadání a chemick  konstituce molekuly. Na aktivním uhlí adsorbovatelnost roste s molekulovou váhou a je větší u sloučenin s p ř m mi řetězci než u sloučenin s řetězci rozvětvenými. Setkáváme se s tzv. Traubeho pravidlem, kter  je jedním z prvních pokus  o nalezen  souvislosti mezi chemickou konstitucí molekul a jejich adsorbovatelnost v povrchov  fázi. Podle jeho pravidla zmenšuje v homologick  řad  povrchov  aktivních sloučenin ka d  další skupina $-\text{CH}_2-$ koncentraci nutnou k tomu, aby povrchov  energie systému poklesla na zvolenou konstantní hodnotu, proti předcházející látce o t   rozdíl.

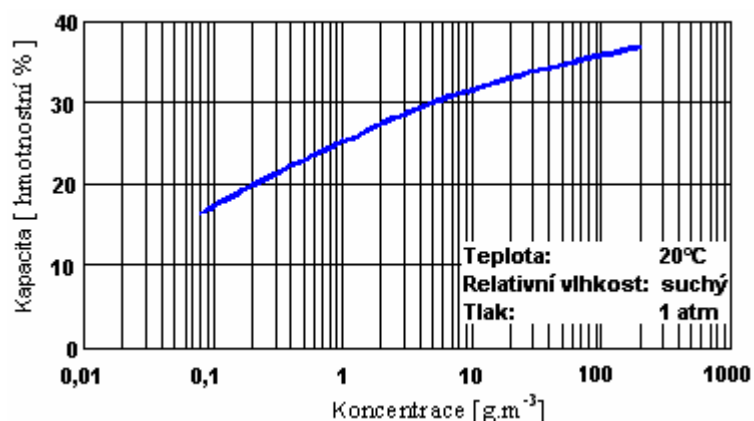
4. Faktory ovlivňující adsorpci

Všechny látky jsou do určité míry absorbovatelné. Nejlépe absorbovatelné látky jsou organické sloučeniny a anorganické látky s větší molekulovou hmotností (rtuť, jód). Adsorbovatelnost látek závisí na velkém množství proměnných, které ovlivňují vlastnosti aktivního uhlí.

První věc, kterou potřebujeme znát ke vhodnému výběru aktivního uhlí, jsou údaje ke zpracování. Ty obsahují hodnoty koncentrace adsorbované látky, teploty, relativní vlhkosti, rychlosti toku, pracovního kmitočtu, průběhu pracovního tlaku a tlakového poklesu systému. Další důležité údaje jsou vlastnosti adsorbované látky, mezi které patří relativní molekulové množství, teplota varu a polarita molekuly. Pro výběr optimální adsorpční látky potřebujeme také znát údaje z adsorpčních izoterm, fyzické požadavky z adsorpčního systému, cena nákladů a zvažování reaktivace [8].

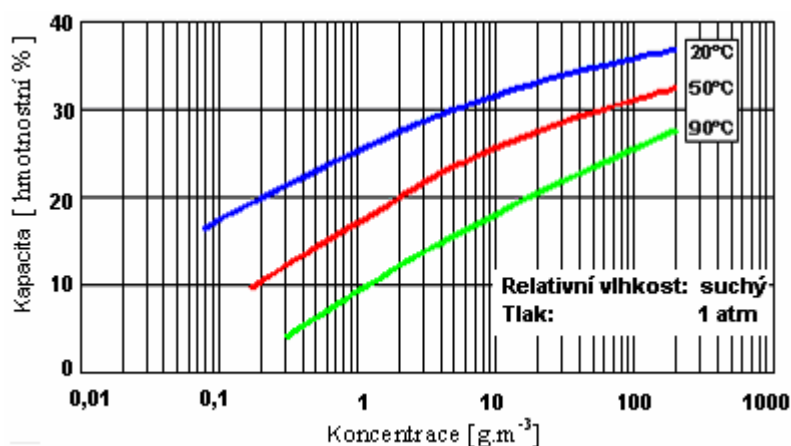
Tyto body jsou uvažovány v následujícím textu, kdy jako příklad adsorbovaného materiálu je uveden benzen.

Studium izotermy plynné fáze slouží ke zjišťování adsorpční schopnosti aktivního uhlí přes rozsah různých koncentrací. Pro normální podmínky teploty, relativní vlhkosti a tlaku, se adsorpční schopnost aktivního uhlí bude zvětšovat spolu se zvyšováním koncentrace, až do maximálního nasycení kapacity. Čím vyšší koncentrace, tím větší spotřeba aktivního uhlí. Tato závislost je zobrazena na obrázku 4.1.



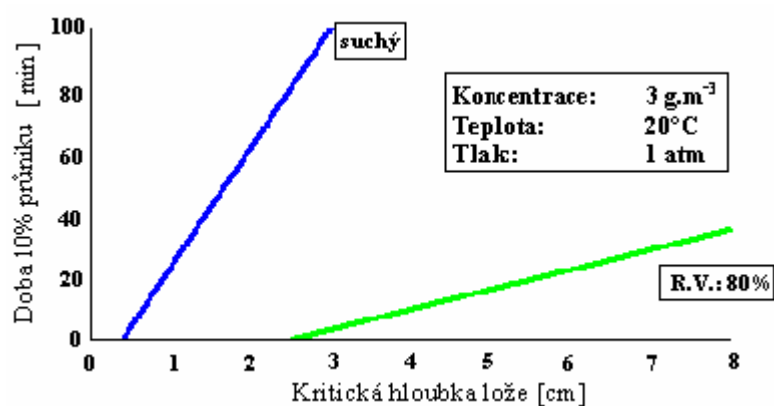
Obr. 4.1. Adsorpční izoterma pro benzen

Z izotermy plynné fáze můžeme také určit adsorpční schopnost aktivního uhlí přes rozsah různých teplot. Pro normální podmínky relativní vlhkosti a tlaku se adsorpční kapacita aktivního uhlí se vzrůstající teplotou snižuje. Tento účinek je způsoben zvyšováním energie systému a je znázorněn na následujícím obrázku.



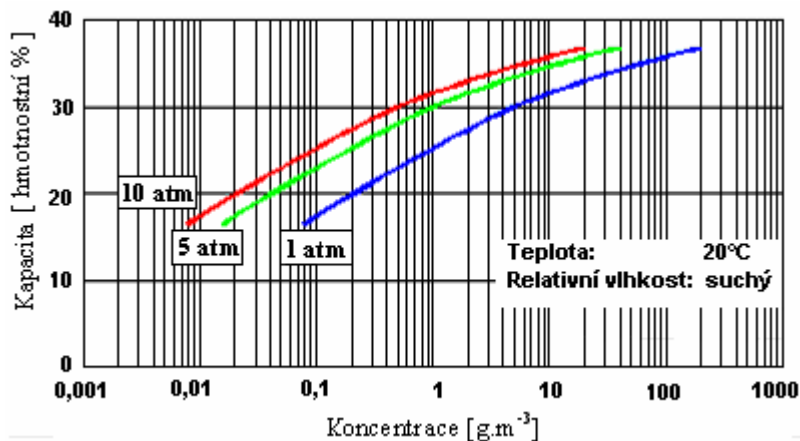
Obr. 4.2. Vliv teploty na adsorpci benzenu

Určování účinků relativní vlhkosti na adsorpci se děje pomocí měření kritické hloubky lože potřebné k redukci koncentrace benzenu o 90%. To probíhá za normálních podmínek teploty, tlaku a průtokové rychlosti. Hodnota pro suchý tok bude nižší než u vlhkého systému. Tento účinek je způsoben vlhkostí přítomnou v pórech aktivního uhlí, kvůli které se snižuje adsorpční účinnost.



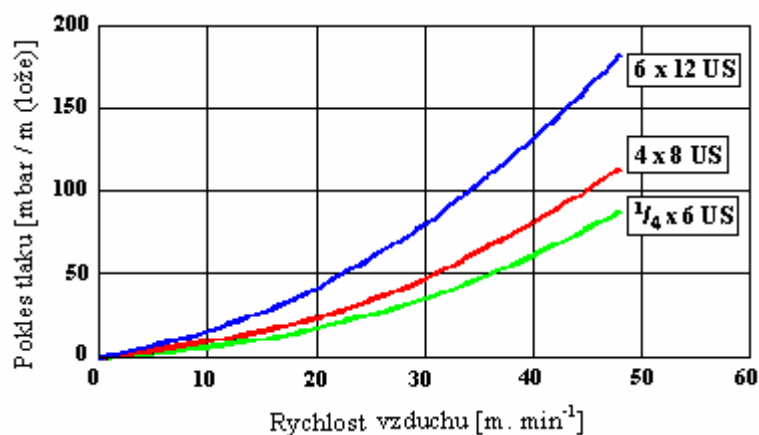
Obr. 4.3. Vliv relativní vlhkosti na adsorpci benzenu

Další obrázek znázorňuje tlakové závislosti na adsorpci benzenu. Pro standardní podmínky relativní vlhkosti a teploty se bude adsorpční schopnost aktivního uhlí se vzrůstajícím tlakem zvětšovat. Tento účinek je určován z parciálního tlaku páry, při provozním tlaku.



Obr. 4.4. Vliv tlaku na adsorpci benzenu

Adsorpční účinnost může být optimalizována použitím menších velikostí částic aktivního uhlí, které zvýší rychlost průniku k povrchu aktivního uhlí. Toto musí být vyvážené proti poklesu tlaku a následně vyšší spotřebě energie.



Obr. 4.5. Vliv velikosti částic na adsorpci benzenu

Shrnutím této kapitoly vyplývá, že adsorpční schopnost aktivního uhlí se zvyšuje se zvyšující se koncentrací, tlakem a použitím menších velikostí částic aktivního uhlí. Naopak adsorpční schopnost se bude snižovat se zvyšující se teplotou a vlhkostí.

5. Efektivita adsorpce

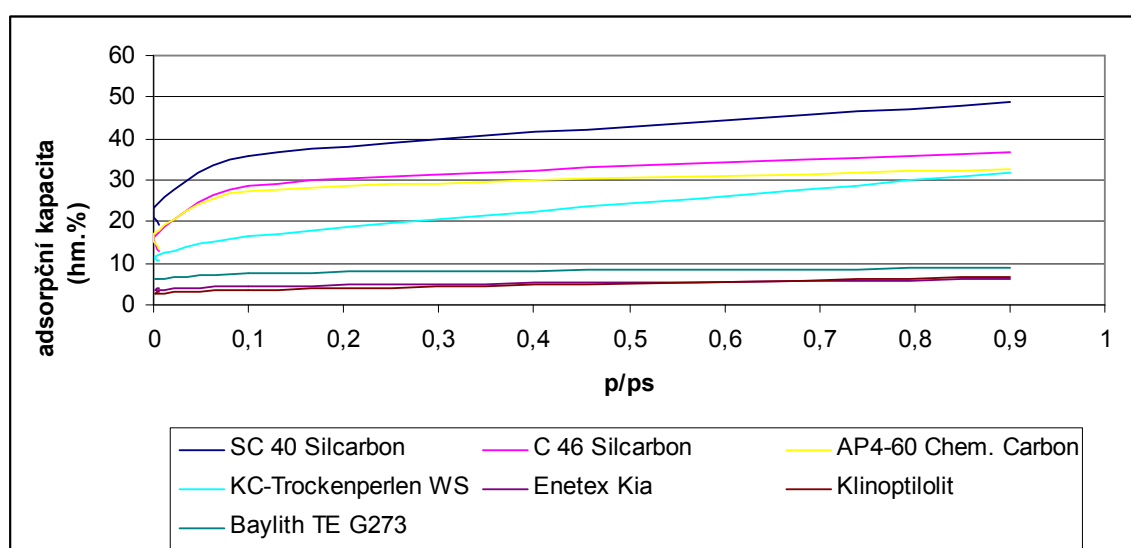
Jedním ze způsobů odstraňování par organických látek z pracovního i venkovního ovzduší je jejich adsorpce na pevných adsorbentech. Dnes jsou nejpožívanější průmyslově vyráběné uhlíkaté adsorbenty.

Pro znázornění efektivity adsorpce bylo použito sedm adsorpčních materiálů s různými adsorpčními schopnostmi. Byly vybrány tři vzorky *aktivního uhlí* (CS40 a C46 Silcarbon a AP4-60 od firmy Cemvicon Karbon), vzorek adsorbentu na bázi *silikagelu* (KC – Trockenperlen WS), dva vzorky *přírodního zeolitu* (Enetex Kia a Klinoptilolit) a vzorek *syntetického zeolitu* (Baylith TE G273). Jako adsorptivy byly použity dvě organické látky, aceton a toluen [3].

Aceton, 25 °C

p/ps	Adsorpční kapacita (hm. %)			
	0,005	0,001	0,1	0,9
SC 40 Silcarbon	19,3	23,9	35,6	48,6
C 46 Silcarbon	12,8	16,7	28,8	36,8
AP4-60 Chem. Carbon	13,5	17,3	27,3	32,6
KC-Trockenperlen WS	10,9	11,8	16,6	31,9
Enetex Kia	3,9	3,7	4,5	6,2
Klinoptilolit	3,2	2,9	3,8	6,5
Baylith TE G273	6,3	6,3	7,8	9,1

Tab. 5.1. Naměřené adsorpční kapacity pro Aceton

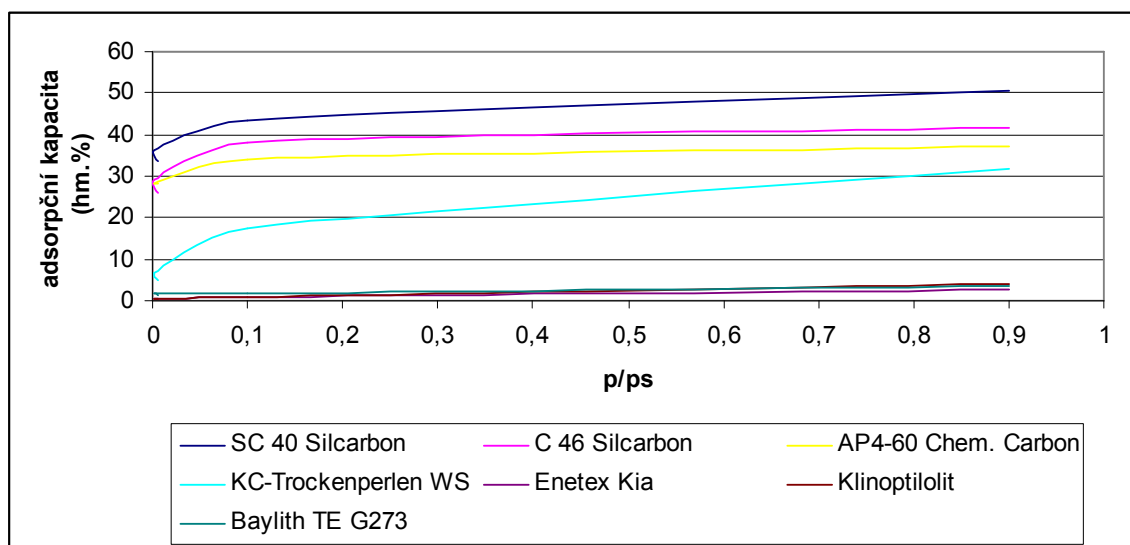


Obr. 5.1. Adsorpční izotermy pro aceton, 25 °C

Toluen, 20°C

p/ps	Adsorpční kapacita (hm. %)			
	0,005	0,001	0,1	0,9
SC 40 Silcarbon	33,6	36,2	43,5	50,7
C 46 Silcarbon	25,8	28,9	37,9	41,7
AP4-60 Chem. Carbon	28,3	28,3	34,1	37,0
KC-Trockenperlen WS	4,8	6,8	17,4	31,6
Enetex Kia	0,5	0,5	0,7	2,6
Klinoptilolit	0,6	0,6	1,0	4,2
Baylith TE G273	1,2	1,6	1,9	3,8

Tab. 5.2. Naměřené adsorpční kapacity pro Toluen



Obr.5.2. Adsorpční izotermy pro toluen, 20°C

Z naměřených hodnot jde vidět, že nejvyšší adsorpční kapacity pro proměřované adsorptivy vykazovala aktivní uhlí dodávané firmou Silcarbon, zejména vzorek s označením Silcarbon C40. Vzorky přírodních zeolitů Klinoptilolit a Enetex Kia vykazovaly nižší adsorpční kapacity, ale vzhledem k jejich nízké ceně jsou také vhodným adsorpčním materiálem pro zachycování organických látek.

6. Závěr

V bakalářské práci jsem se snažil vysvětlit problematiku adsorpce na aktivní uhlí. Jako první jsem rozdělil aktivní uhlí podle tvaru a velikosti a dále podle použití. Mezi hlavní kapitoly této práce patří adsorpce na aktivním uhlí. Tuto kapitolu jsem rozdělil do dvou částí. V první části jsem se zabýval adsorpcí z plynné fáze a v druhé části na adsorpci z kapalně fáze.

V další kapitole jsem rozebíral faktory ovlivňující adsorpci jako např. tlak, teplotu, velikost částic aktivního uhlí a další. Jako poslední jsem porovnával efektivitu adsorpce aktivního uhlí, silikagelu, přírodního a syntetického zeolitu u toluenu a acetonu. Nejlepší adsorpční schopnosti mělo aktivní uhlí, ale jejich vysoká cena a omezená použitelnost vede ke hledání nových adsorpčních materiálů. Zejména pozornost je směřována na zeolity, které vykazují vysoké adsorpční schopnosti pro organické látky s malými molekulovými hmotnostmi.

Doufám, že se mi podařilo v mé bakalářské práci vysvětlit jak proces adsorpce na aktivním uhlí, faktory, které tuto adsorpci ovlivňují a znázornit efektivitu aktivního uhlí u dvou základních surovin v chemickém průmyslu, tak i jeho důležitost pro čištění ovzduší a vod, které je důležité pro ochranu životního prostředí.

7. Seznam použité literatury

- [1] Smíšek Milan: Aktivní uhlí, Praha SNTL 1964
- [2] Kopecký Jaroslav: Aktivní uhlí - technologie pro úpravu pitných a bazénových vod, 2003
- [3] Chemické listy 99, str. 431-436 (2005)
- [4] Míka Vladimír: Základy chemického inženýrství, Praha SNTL 1981
- [5] <http://web.telecom.cz/silcarbon/index.htm>
- [6] <http://www.jako.cz/>
- [7] www.erspol.cz
- [8] <http://www.activated-carbon.com/2-1.html>

8. Seznam použitých symbolů

Symbol	Význam	Jednotky
a	aktivita rozpuštěné látky	[-]
A_T	konstanta do Těmkinovy rovnice	[-]
c	koncentrace adsorbátu v nosném plynu	[mol/dm ³]
c_0	výchozí koncentrace	[mol/dm ³]
C_B	konstanta do rovnice BET	[-]
k_F	konstanta do Freundlichova rovnice	[m ³ kg ⁻¹ Pa ⁻¹]
k_L	konstanta do Langmuirova rovnice	[Pa ⁻¹]
L_0	pracovní zóna	[mm]
L_S	nasycená zóna	[mm]
n_F	konstanta do Freundlichova rovnice	[-]
p	tlak	[Pa]
T	teplota	[K]
V	objem adsorbované látky	[m ³]
V_m	objem monomolekulárního pokrytí celého povrchu	[m ³]
x	relativní tlak	[-]
Γ	přebytek počtu molů rozpuštěné látky v objemu roztoku	[-]
γ	povrchové napětí roztoku	[N/m]