Dr Radun Jeremić,
potpukovnik, dipl. inž.
Vojnotehnička akademija VJ,
Beograd

PRIMENA GASNE HROMATOGRAFIJE ZA PROUČAVANJE ADSORPCIJSKIH KARAKTERISTIKA AKTIVNOG UGLJA

UDC: 543.544.1-032.35

Rezime:

Ispitivana je mogućnost primene metode gasne hromatografije za proučavanje adsorpcijskih karakteristika aktivnog uglja. Na osnovu dobijenih hromatografskih pikova benzena na aktivnom uglju, za različite temperature i veličine uzorka, primenom adekvatnih teorija adsorpcije, određena je specifična površina aktivnog uglja, maksimalna adsorpcija benzena i entalpija adsorpcije benzena na aktivnom uglju.

Ključne reči: adsorpcija, adsorpcijska izoterma, aktivni ugalj, gasna hromatografija.

APPLICATION OF THE GAS CHROMATOGRAPHY IN THE STUDY OF ACTIVATED CARBON ADSORPTION PROPERTIES

Summary:

The possibility to apply the gas chromatography method in studying activated carbon adsorption properties is presented. The specific surface of activated carbon and the maximal adsorption of benzene are determined as well as the enthalpy of benzene adsorption on activated carbon, on the basis of the obtained chromatographic peaks of benzene on activated carbon for different temperatures and sample sizes and by applying suitable adsorption theories.

Key words: adsorption, adsorption isotherm, activated carbon, gas chromatography.

Uvod

Hemijska borbeno sredstva zastupljena su u naoružanju mnogih armija, pa je, bez obzira na međunarodne konvencije, njihova primena moguća i u eventualnim budućim ratnim sukobima. Ova činjenica nameće potrebu za stalnim praćenjem razvoja bojnih otrova i usavršavanjem sredstava zaštite.

Osnovno sredstvo za zaštitu ljudstva od hemijskih borbenih sredstava je zaštitna maska. Njena osnovna funkcija je da spreči prodor para bojnih otrova u disajne organe. Za ostvariva-

nje te funkcije najbitniju ulogu ima adsorbent, koji je osnovna komponenta cedila zaštitne maske. Zbog izuzetno velike adsorpcione moći, kao adsorbent u zaštitnim maskama, najčešće se primenjuje aktivni ugalj.

Istraživanja iz oblasti zaštitnih sredstava usmerena su u pravcu poboljšanja zaštitnih svojstava, produženja veka upotrebe, smanjenja otpora vazduha radi olakšanog disanja, a radi povećanja pokretljivosti, izdržljivosti, pa i borbenog morala u toku ratnih dejstava u kojima su primenjena ili se

očekuje primena hemijskih borbenih sredstava.

Pouzdanu određivanje adsorpcionih karakteristika primenjenih adsorbenta svakako je jedna od važnih faza u procesu razvoja ili usavršavanja zaštitne maske. U tom smislu cilj ovog rada je da se ispita mogućnost primene gasne hromatografije, kao jedne savremene analitičke metode za proučavanje adsorpcionih karakteristika aktivnog uglja.

Teorijske osnove adsorpcije

Svi heterogeni procesi odvijaju se kroz granične površine faza i karakteriše ih niz specifičnih površinskih pojava koje su posledica međumolekulskih privlačenja. Stanje materije na graničnoj površini faza razlikuje se od njenog stanja unutar tih faza usled razlike međumolekulskih sila.

Površinske pojave imaju veliki praktični i teorijski značaj. Proučavanjem tih pojava može se doći do podataka o energiji i prirodi međumolekulskih sila. Praktični značaj površinskih pojava uslovljen je velikom rasprostranjenosti materija sa velikom specifičnom površinom.

Pojava da se na granici površina između dve faze neka supstanca nađe u većoj koncentraciji u odnosu na unutrašnjost susednih faza naziva se adsorpcija. Moć adsorpcije je veća što je veća površina adsorbenta. Površina koju ima 1 g adsorbenta naziva se specifična površina.

Aktivni adsorbenti, odnosno adsorbenti koji imaju veliku moć adsorpcije, imaju veliku specifičnu površinu. Mikroporozni adsorbenti, kao što je aktivni ugalj i zeoliti, imaju specifičnu površinu od nekoliko stotina do preko hiljadu m²/g.

Na površini čvrste supstance molekuli adsorbata može se vezati fizič-

kom ili hemijskom adsorpcijom. Fizička adsorpcija pripisuje se dejstvu sila između površine adsorbenta i molekula adsorbata koje su slične Wan der Walšovim silama između molekula. To je relativno brza, ali i reverzibilna pojava. Fizički adsorbovani molekuli mogu se ukloniti sa površine adsorbenta snižavanjem koncentracije (pritiska) ili povećanjem temperature.

Kod fizičkih adsorpcija postoji mogućnost formiranja više slojeva. Suprotno fizičkoj, hemijska adsorpcija je rezultat mnogo jačih sila vezivanja koje su približne hemijskim vezama, tako da se može smatrati da dolazi do nastanka neke vrste površinskih jedinjenja. Reverzibilni procesi su u ovom slučaju retki.

Oba tipa adsorpcije završavaju se kada se cela površina adsorbenta prekrije adsorbovanim molekulima, odnosno kada se formira molekularni sloj.

Adsorpcijska ravnoteža

Sistemi sa velikom graničnom površinom (kao što je aktivni ugalj) odlikuju se velikom Gibsovom energijom G , što uslovljava veliku termodinamičku nestabilnost ovakvih sistema. Sa termodinamičkog stanovišta adsorpcija je praćena smanjenjem Gibsove energije i to je spontan proces.

Smanjenje Gibsove energije može se odvijati u spontanom procesu smanjenja površine A , odnosno površinskog napona, σ :

$$G = \sigma A \quad (1)$$

Pri adsorpcijskim procesima, slično kao i kod drugih materijalnih sistema, posle određenog vremena uspostavlja se ravnoteža. Adsorpcijska ravnoteža, uopšte, može se predstaviti funkcijom:

$$f(n_a, p, T) = 0 \quad (2)$$

gde je:

n_a — broj molekula adsorbovane supstance,

p — pritisak,

T — temperatura.

Pri ispitivanju ravnoteže jedna varijabla je uvek konstantna, tako da se pri konstantnoj temperaturi dobija adsorpcijska izoterma, pri konstantnom pritisku adsorpcijska izobara, a pri konstantnom broju adsorbovanih molekula adsorpcijska izostera, na osnovu koje se može izračunati tzv. izosterička entalpija adsorpcije, ΔH , za koju važi sledeća relacija:

$$\left(\frac{d \ln p}{dt} \right)_{n_a} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (3)$$

Ova jednačina može se izvesti na sličan način kao i Clausius-Clapejronova jednačina [1].

Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme su teorijski najbolje obrađene, a i praktično se najčešće određuju.

Zavisnost broja molova adsorbovane supstance, a , od pritiska, na jedinicu mase adsorbata, pri konstantnoj temperaturi, data je sledećim empirijskim izrazom [2]:

$$a = kp^{\frac{1}{m}} \quad (4)$$

gde su k i m ($m > 1$) konstante za datu supstancu i dati adsorbent, koje zavise od temperature.

Drugu jednačinu adsorpcijske izoterme teorijski je izveo I. Langmuir [2]. Ona je ograničena na formiranje samo monomolekularnog sloja na površini adsorbenta, a razvijena je za sisteme čvrsta faza — gasovita faza, u sledećem obliku:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{ka_m} + \frac{1}{a_m} p \quad (5)$$

gde je:

p — pritisak (koncentracija) adsorbata,

a — broj molova adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta pri ravnotežnoj koncentraciji,

a_m — broj molova adsorbata koji formiraju monosloj na površini adsorbenta jedinične mase,

k — adsorpcijski koeficijent (odnos konstanti adsorpcije i desorpcije).

Ukoliko Langmuirova izoterma predstavlja adekvatan izraz za adsorpcijski proces, tada je zavisnost p/a od p linearna. Na taj način moguće je odrediti k i a_m .

Na osnovu eksperimentalno određene vrednosti a_m može se odrediti specifična površina adsorbenta ukoliko je poznata površina jednog molekula adsorbata:

$$A = a_m N A_0 \quad (6)$$

gde je:

N — Avogadrov broj,

A_0 — površina molekula adsorbata (m^2),

A — specifična površina adsorbenta (m^2/g).

Brunauer, Emet i Teler (BET) [3] dali su izotermu koja podrazumeva formiranje sledećih slojeva adsorbata koji pokrivaju molekule prvog sloja:

$$\frac{p}{(p_0 - p)a} = \frac{1}{ca_m} + \frac{c-1}{ca_m} \frac{p}{p_0} \quad (7)$$

gde je:

p/p_0 — relativni pritisak pare adsorbata,

c — konstanta.

Ova izoterma važi za područje relativnih pritisaka od 0,05 do 0,35. Polazeći od tzv. potencijalne teorije adsorpcije, koja uzima u obzir postojanje privlačnih sila kratkog dometa između površine adsorbenta i molekula adsorbata, Dubinjin i Raduškevič izveli su adsorpcijsku izotermu koja je primenljiva za mikroporozne adsorbente:

$$v = v_0 e^{-K\varepsilon^2} \quad (8)$$

gde je:

- v — zapremina adsorbovanog gasa,
- v_0 — granična zapremina pri vrednosti potencijala $\varepsilon=0$ (praktično je jednaka zapremini mikropora),
- K — empirijska konstanta,
- ε — adsorpcijski potencijal.

Adsorpcijski potencijal određen je iznosom slobodne energije koja je potrebna za prelaz jednog mola pare sa ravnotežnog pritiska p_0 , nad slobodnom tečnom fazom, na pritisak p koji ta para ima pri zauzimanju adsorpcijskog prostora:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (9)$$

Uvrštavanjem relacije za adsorpcijski potencijal u jednačinu (8) dobija se konačni oblik adsorpcijske izoterme Dubinjina i Raduškeviča:

$$v = av_m = v_0 e^{-K(RT \ln p_0/p)^2} \quad (10)$$

gde je:

- v_m — molarna zapremina adsorbata u tečnom stanju,
- a — broj adsorbovanih molova gasa.

Ova jednačina može se prikazati u linearnom obliku:

$$\log a = \log \frac{v_0}{v_m} - \frac{K}{2,3} \left(RT \log \frac{p_0}{p} \right)^2 \quad (11)$$

Na osnovu odsečka pravca može se odrediti maksimalna adsorpcija ($a_m = v_0/v_m$), a iz nagiba konstanta K , koja označava karakter raspodele $v(\varepsilon)$.

Uticaj oblika adsorpcijske izoterme na oblik pika hromatograma

Mnogi istraživači proučavali su odnos između adsorpcijske izoterme i oblika pika na hromatogramu [4, 5, 6]. Prema njima, uz pomoć odgovarajućih pretpostavki, ove teorije definišu idealan hromatografski proces.

Osnovna jednačina teorije ravnotežne hromatografije povezuje linearnu brzinu, u_c , kojom duž kolone putuje materija u gasovitoj fazi, koncentracije c , sa zapreminskom brzinom gasa nosioca, ω , i sa nagibom adsorpcijske izoterme dc_a/dc :

$$u_c = \frac{\omega}{v + v_a \frac{dc_a}{dc}} \quad (12)$$

gde su:

- v i v_a — zapremine gasovite faze i adsorpcionog sloja koje odgovaraju jedinici dužine kolone,
- c — koncentracija materije u gasovitoj fazi,
- c_a — koncentracija materije u adsorpcionom sloju.

Na osnovu jednačine (12) brzina kretanja gasa uzduž kolone zavisi od oblika adsorpcijske izoterme. Ako je adsorpcija linearna (potčinjava se Henrijevom zakonu), odnos dc_a/dc u jednačini (12) konstantan je i sve koncentracije u gasovitoj fazi kreću se kroz kolonu jednom istom i konstantnom brzinom u_c . U tom slučaju, na hromatogramu se dobija simetričan pik (slika 1a).

Pri odstupanju izoterme od Henrijevog zakona odnos dc_a/dc se smanjuje sa povećavanjem koncentracije c . U

Sl. 1 — Uticaj oblika adsorpcijske izoterme na oblik hromatografskog pika

tom slučaju, kao što sledi iz jednačine (12), veće koncentracije putuju većom brzinom i obrnuto, što dovodi do razvlačenja zadnje strane pika na hromatogramu.

Ako je adsorpcijska izoterma oblika prikazanog na slici 1c, odnos dc_a/dc se povećava sa porastom koncentracije. U tom slučaju manje koncentracije putuju većom brzinom, što dovodi do razvlačenja prednje stranice pika.

Određivanje adsorpcijske izoterme na osnovu oblika pika

Na osnovu jednačine (12) proizilazi sledeća veza između korigovane retencione zapremine (zapremine zadr-

žavanja) v_R i adsorpcijske izoterme:

$$v_R = v_a \frac{dc_a}{dc} \quad (13)$$

gde je v_a — zapremina adsorpcionog sloja u koloni.

Oдавde sledi da je:

$$c_a = \frac{1}{v_a} \int v_R dc \quad (14)$$

Prelazeći sa koncentracije c_a u zapremini površinskog sloja na veličinu adsorpcije a , koja se odnosi na jedinicu mase adsorbenta, dobija se:

$$a = \frac{1}{g} \int v_R dc \quad (15)$$

gde je g — masa adsorbenta u koloni.

Ova jednačina omogućuje da se odredi iznos a za razne vrednosti c , odnosno adsorpcijska izoterma $a=f(c)$ ili $a=f(p)$, gde je p — parcijalni pritisak supstance u gasu nosiocu.

Za proračun izoterme u gornju jednačinu neophodno je uvesti značenje retencione zapremine, v_R i koncentracije, c , izraženih preko veličina koje se dobijaju na hromatogramu. Zato odziv detektora treba izraziti u jedinicama koncentracije.

Otklon pera pisaa h proporcionalan je koncentraciji c :

$$c = K h \quad (16)$$

gde je K — konstanta za dati adsorbat i osetljivost detektora.

Veličina K može se odrediti frontalnom metodom iz otklona pisaa za razne koncentracije c adsorbata u gasu nosiocu. Ova metoda je pouzdana, ali zahteva tačno poznate koncentracije u gasu nosiocu. Zato je lakše odrediti K iz samih hromatograma, uvođenjem u kolonu tačno poznatu masu adsorbata

m. Posle izlaska adsorbata iz kolone njegova masa je:

$$m = \int_{v_1}^{v_2} c dv \quad (17)$$

gde je v — zapremina gasa koji je protekao kroz kolonu, a granice integracije odgovaraju početku v_1 i kraju v_2 , izlaska uzorka iz kolone.

Uzimajući u obzir izraz (16), dobija se:

$$m = K \int_{v_1}^{v_2} h dv \quad (18)$$

Ako je brzina kretanja papira na pisaču q , a zapreminska brzina gasa nosioca ω , onda je:

$$dv = \frac{\omega}{q} dl \quad (19)$$

Supstitucijom u prethodni izraz dobija se:

$$m = K \frac{\omega}{q} \int_{l_1}^{l_2} h dl = K \frac{\omega}{q} S \quad (20)$$

gde je površina pika S :

$$S = \int_{l_1}^{l_2} h dl \quad (21)$$

Na taj način kalibraciona konstanta detektora je:

$$K = \frac{mq}{S\omega} \quad (22)$$

Konstanta K određuje se tako što se za različite veličine uzorka unetog adsorbata izmere površine dobijenih pikova i napravi dijagram zavisnosti $S\omega$ od mq . Nagib te prave predstavlja konstantu detektora. Konstanta se od-

ređuje na onoj temperaturi pri kojoj se određuje i adsorpcijska izoterma.

Zapreminska brzina gasa nosioca koriguje se na temperaturu i srednji pritisak $\bar{p}$ u koloni:

$$\frac{\omega \bar{p}}{T} = \frac{\omega_{izm} p_{izm}}{T_{izm}} \quad (23)$$

Odavde je:

$$\omega = \omega_{izm} \frac{p_{izm} T}{\bar{p} T_{izm}} \quad (24)$$

gde je:

T_{izm} — temperatura okoline,

T — temperatura kolone,

ω_{izm} — izmereni protok.

Srednji pritisak računa se pomoću izraza:

$$\bar{p} = \frac{p_0}{f} \quad (25)$$

gde je f — faktor korekcije [1, 4] koji se računa na sledeći način:

$$f = \frac{3 \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^3 - 1} \quad (26)$$

Ovde je p_i — pritisak na ulazu u kolonu, a p_0 — pritisak na izlazu kolone.

Za određivanje veličine adsorpcije a u formulu (15) treba uvrstiti izraze $de = Kdh$ i $v_R = \omega(t_c - t_0) = \omega/q(l_h - l_0)$, gde je t_c — vreme zadržavanja uzorka pri određenoj koncentraciji c u gasovitoj fazi, t_0 — vreme zadržavanja neadsorbovanih komponenata, $(l_h - l_0)$ — rastojanje na hromatogramu od momenta ulaska gasa nosioca do momen-

ta izlaska gasa sa koncentracijom c (slika 2).

Odatle sledi da je:

$$a = \frac{K\omega}{gq} \int_0^h (l_h - l_0) dh = \frac{K\omega}{gq} S_a \quad (27)$$

Ovde $S_a = \int_0^h (l_h - l_0)$ predstavlja površinu na hromatogramu između ose h pri $l=l_0$ i razvučene strane pika adsorbata. Na slici 1 prikazan je način određi-

Sl. 2 — Tipičan hromatografski pik

vanja ove površine za tri tipa pika, gde išrafirana površina predstavlja gornji integral.

Uvodeći izraz (22) za K u prethodnu jednačinu dobija se:

$$a = \frac{mS_a}{gS_p} \quad (28)$$

Koncentracija adsorbata u gasu nosiocu je:

$$c = Kh = \frac{mqh}{S_p\omega} \quad (29)$$

a njegov parcijalni pritisak:

$$p = cRT = KhRT = \frac{mqh}{S_p\omega} RT \quad (30)$$

Ovi izrazi koriste se za određivanje a i p iz hromatografskih podataka u slučajevima kada se ne obavlja posebna kalibracija detektora.

Eksperimentalni deo

Ispitivanja su obavljena na gasnom hromatografu »Varian 2400« sa plamenojonizacijskim detektorom. Kao gas nosilac korišćen je azot.

Upotrebljena je hromatografska kolona dužine 30 cm, prečnika 2,5 mm, punjena aktivnim ugljem kao adsorbentom, granulacije 50—60 Msh. Pri punjenju kolone aktivnim ugljem posebno se vodilo računa o tome da kolona bude ravnomerno ispunjena po celoj dužini, bez praznih mesta.

Ukupna masa aktivnog uglja u koloni iznosila je $g=0,2733$ g.

Nakon punjenja kolone izvršeno je kondicioniranje na 250°C u trajanju od pet sati.

Kao adsorbat odabran je benzen, koji je prethodno predestilovan i osušen natrijumom.

Ispitivanja su obavljena sa konstantnim protokom gasa nosioca od $30 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Za dobijanje adsorpcijskih izotermi benzena upotrebljene su veličine uzorka od 0,1 do $1 \mu\text{l}$, a merenja su vršena na temperaturama od 260, 280, 300, 330, 350 i 370°C .

Temperatura injektora bila je 290°C , a detektora 330°C .

Ostali radni uslovi, koji su neophodni za proračun adsorpcijskih izoterma, sadržani su u tabeli 1.

Radni uslovi pri kojima su realizovana merenja

Temp. kolone (°C)	Temp. okoline (°C)	Atmo-sferski pritisak, p_a (mbar)	Relativ-na vlaž-nost (%)	Pritisak zas. vode-ne pare (mbar)	Pritisak vod. pare na mernoj temp. (mbar)	Izmereni pritisak (mbar) $p_{izm} = p_a - p_{H_2O}$	Pritisak na ulazu u kolonu p_i , (mbar)
260	20	1017	70	23,3	16,6	1000	1035
280	19	1017	70	22,6	15,9	1001	1035
300	18	1016	65	20,6	13,3	1002	1035
330	18	1016	65	20,6	13,3	1003	1035
350	20	1010	60	23,3	14,0	997	1029
370	20	1010	60	23,3	14,0	997	1029

Tabela 2

Rezultati obrade hromatograma benzena dobijenih na 350°C (osetljivost aparata $1/64 \times 10^{-10}$, brzina papira pisača 1 cm/min)

Veličina uzorka		Retencio-no vreme t_R (s)	Visina pika h , (mm)	Površina pika S_p , (mm ²)	Površina hrom. S_a , (mm ²)
μl	mol				
0,1	1,13	114	17	193	473
0,2	2,26	108	21	234	567
0,3	3,39	102	33	368	827
0,4	4,51	90	45	478	1020
0,5	5,64	87	54	568	1237
0,6	6,77	84	58	604	1291
0,7	7,90	78	64	671	1359
0,8	9,02	72	72	732	1473
0,9	10,15	69	85	852	1700
1,0	11,28	66	92	904	1747

Rezultati i diskusija

Na slici 3 prikazan je primer dobijenih hromatograma na 350°C . Nakon snimanja hromatograma za sve ispitivane

Sl. 3 — Primer hromatograma benzena za različite veličine uzorka na 350°C

vane temperature i veličine uzoraka izvršena je njihova obrada. Rezultati obrade hromatograma za istu temperatu-

ru sadržani su u tabeli 2. Isti parametri određeni su i za ostale ispitivane temperature.

Proračun adsorpcijskih izotermi benzena i karakteristika aktivnog uglja

Radi dobijanja adsorpcijskih izotermi, na osnovu podataka izmerenih sa hromatograma i radnih uslova, pomoću izraza (28) i (30), izvršen je proračun iznosa adsorpcije, a , u zavisnosti od koncentracije, odnosno parcijalnih pritisa benzena, p . Dobijene adsorpcijske izoterme benzena za različite temperature prikazane su na slici 4.

Primenljivost Langmuirove teorije na proces adsorpcije benzena na aktivnom uglju može se proveriti na osnovu izraza (5). U slučaju da je teorija primenljiva, zavisnost p/a od p trebalo bi da bude linearna. Zavisnost p/a od p grafički je prikazana na slici 5.

Očigledno je da su na višim temperaturama relativno velika odstupanja, što znači da Langmuirova teorija nije pogodna za karakterizaciju mikro-

Sl. 4 — Adsorpcijske izoterme benzena na aktivnom uglju za različite temperature

poroznih adsorbenata na višim temperaturama. To je i logično s obzirom na to da je Langmuirova teorija ograničena na formiranje monosloja adsorbata.

U skladu sa izrazom (5), iz nagiba pravaca mogu se odrediti i maksimal-

Raduškeviča za adsorpciju benzena na aktivnom uglju na 260°C.

Na osnovu odsečka pravca može se izračunati granična zapremina mikropora aktivnog uglja v_0 i maksimalna adsorpcija benzena:

Sl. 5 — Langmuirove adsorpcijske izoterme na aktivnom uglju

ni iznosi adsorpcija benzena za date temperature, a na osnovu izraza (6) može se izračunati specifična površina aktivnog uglja ako je poznata specifična površina benzena.

Međutim, to u ovom slučaju ne bi imalo smisla, jer se radi o visokim temperaturama. Zato je potrebno poznavati maksimalnu adsorpciju na normalnoj temperaturi, na osnovu koje bi se dobila realna specifična površina aktivnog uglja, a može se primeniti teorija Dubinjina i Raduškeviča koja daje zavisnost zapremine adsorbovanog adsorbata od adsorpcijskog potencijala, bez obzira na temperaturu.

Iz odsečka pravca, koji je predstavljen jednačinom (11), može se izračunati maksimalna adsorpcija, a_m .

Na slici 6 prikazana je linearizovana adsorpcijska izoterma Dubinjina i

$$\log \frac{v_0}{v_m} = 2,85$$

Odavde je:

$$a_m = \frac{v_0}{v_m} = 7,08 \cdot 10^2 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$$

S obzirom na to da molarna zapremina benzena u tečnom stanju iznosi $88,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\mu\text{mol}$, može se izračunati i zapremina mikropora aktivnog uglja v_0 , koja iznosi:

$$v_0 = 0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Na osnovu izraza (6), uz podatak da površina molekula benzena iznosi $41 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [1], može se izračunati i specifična površina aktivnog uglja, koja iznosi:

$$A = 174,75 \text{ m}^2/\text{g}$$

Dobijene vrednosti su u granicama podataka iz literature.

Pošto su u eksperimentima primenjeni vrlo niski relativni pritisci, teorija BET nije proveravana, jer je ograničena na više relativne pritiske (0,05—0,35).

Uzimajući u obzir sve uslove eksperimenta i analizirajući različite teorije adsorpcije, može se zaključiti da je najpogodnija teorija Dubinjina i Raduškeviča, čija je ispravnost potvrđena na velikom broju mikroporoznih adsorbenata, kao što je aktivni ugalj. Pošto isključuje temperaturnu zavisnost, omogućuje izračunavanje maksimalne adsorpcije i specifične površine adsorbenta, bez obzira na primenjene temperature eksperimenta. Pored toga, poznavanjem konstante K, može se predvideti tok adsorpcijskih izoterma na bilo kojoj temperaturi, a upoređivanjem vrednosti konstanti za različite adsorbente mogu se predvideti i njihove adsorpcijske izoterme.

Na taj način mogu se vrlo lako dobiti adsorpcijske izoterme aktivnog uglja za različite granulacije, čime bi se dobili korisni podaci za njegovu primenu u zaštitnim maskama.

Određivanje entalpije adsorpcije benzena na aktivnom uglju

Pri visokim temperaturama kolone i malim uzorcima adsorpcijska izoterma se pokorava Henrijevom zakonu

Sl. 6 — Adsorpcijska izoterma Dubinjina i Raduškeviča za adsorpciju benzena na aktivnom uglju

[3]. Dobijeni pikovi su simetrični, a retenciona vremena i retencione zapremine ne zavise od veličine uzorka. Proučavanjem njihove zavisnosti od temperature mogu se izračunati izosteričke entalpije adsorpcije pri beskonačno maloj zauzetosti površine.

Specifična retenciona zapremina v_{g1} , koja odgovara toj početnoj oblasti izoterme, nalazi se ekstrapolacijom v_{g1} za nultu veličinu uzorka:

$$v_{g1} = \frac{V_R}{g} \quad (31)$$

odnosno

$$v_{g1} = \frac{t_R}{g} \omega \quad (32)$$

gde je:

t_R — retenciono vreme (vreme zadržavanja),

g — masa adsorbenta u koloni,

ω — srednji protok gasa nosioca koji se računa na osnovu izraza (24).

Specifična retenciona zapremina povezana je sa Henrijevom konstantom sledećim izrazom:

$$v_g = K_1 RT \quad (33)$$

Pod pretpostavkom idealnog ponašanja adsorbata u gasovitoj fazi može se preko K izraziti i promena standardne Gibsove energije ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_1 \quad (34)$$

U tom slučaju može se uzeti da je promena standardne diferencijalne entalpije adsorbata ΔH^0 jednaka izosteričkoj entalpiji adsorpcije pri nultoj zauzetosti površine:

$$\Delta H^0 \approx \Delta H_1.$$

Ako se izrazi za ΔG^0 i ΔH^0 uvedu u jednačinu Gibbs-Helchomca:

$$\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial \frac{1}{T}} = \Delta H^0 \quad (35)$$

dobiće se izraz za izračunavanje izosteričke entalpije adsorpcije pri nultoj zauzetosti površine, na osnovu specifične retencione zapremine nulte probe:

$$\frac{d \ln K_1}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln \frac{v_{g1}}{T}}{d \frac{1}{T}} = \frac{\Delta H_1}{R} \quad (36)$$

Nakon integracije, uz pretpostavku nezavisnosti ΔH_1 od T , dobiće se sledeći izraz:

$$\ln \frac{v_{g1}}{T} = - \frac{\Delta H_1}{R} \frac{1}{T} + C \quad (37)$$

On predstavlja jednačinu pravca iz čijeg se nagiba određuje ΔH_1 [1, 3].

Radi određivanja entalpije adsorpcije benzena na aktivnom uglju, na osnovu podataka iz tabela 1 i 2 izvršen je proračun retencionih zapremina v_{g1} u zavisnosti od temperature na najmanju upotrebljenu veličinu uzorka od 0,1 μ l. Rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3

Rezultati proračuna zavisnosti retencione zapremine od temperature

T, °C	t_R , S	ω , cm ³ /min	v_{g1} , cm ³ /g
260	1008	53,5	3289
280	683	55,5	2312
300	454	57,2	1584
330	234	60,2	859
350	198	62,3	752
370	114	64,3	447

U skladu sa jednačinom (37) na slici 7 predstavljena je zavisnost $\ln v_{g1}/T$ od $1/T$ iz čijeg je nagiba određena entalpija adsorpcije pri nultoj zauzetosti površine:

$$\text{tg} \alpha = -\Delta H_1/R = 6667,5$$

$$\Delta H = -55,4 \text{ kJ/mol}$$

Na osnovu iznosa entalpije adsorpcije može se zaključiti da se radi o fizičkoj adsorpciji.

Upoređenjem dobijene vrednosti entalpije adsorpcije sa podacima iz literature o entalpiji adsorpcije benzena na drugim adsorbentima očigledno je da je za aktivni ugalj ona dosta veća u odnosu na ostale adsorbente, što govori o njenoj velikoj adsorpcionoj moći.

Sl. 7 — Određivanje entalpije adsorpcije na osnovu izraza (37)

Zavisnost entalpije adsorpcije od zauzetosti površine

Dobijeni hromatografski pikovi (slika 2) ukazuju na to da se adsorpcija benzena na aktivnom uglju odvija po nelinearnoj adsorpcijskoj izotermi, jer se retenciono vreme i retenciona zapremina menjaju sa veličinom uzorka. U tom slučaju entalpija adsorpcije

može se izračunati na osnovu izraza (3) koji integriranjem dobija oblik:

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + C \quad (38)$$

Ovaj izraz omogućuje da se iz nagiba pravaca izračunaju izosteričke entalpije adsorpcije za različite veličine uzorka, odnosno različite zauzetosti površine, a.

Sl. 8 — Određivanje izosteričke entalpije adsorpcije za različite zauzetosti površine

Na slici 8 grafički je predstavljena zavisnost $\ln p - 1/T$ za različite zauzetosti površina.

Zavisnost izosteričke entalpije adsorpcije od zauzetosti površine prikazana je na slici 9. Crna tačka predstavlja entalpiju adsorpcije pri nultoj zauzetosti površine, a dobijena je na osnovu izraza (37).

Sl. 9 — Zavisnost entalpije adsorpcije benzena od zauzetosti površine aktivnog uglja

Zaključak

Rezultati istraživanja pokazuju da se pomoću gasne hromatografije mogu vrlo brzo, tačno i relativno jednostavno određivati adsorpcione karakteristike aktivnog uglja, kao i drugih adsorbenata.

Zakon adsorpcije benzena na aktivnom uglju najbolje opisuje teorija

Dubinina i Raduškeviča, dok su odstupanja od Langmuirove teorije dosta velika.

Entalpija adsorpcije benzena na aktivnom uglju smanjuje se sa povećanjem zauzetosti površine. Entalpija ima negativnu vrednost, što znači da se adsorpcija smanjuje sa povećanjem temperature.

Literatura:

- [1] Neumann M. C., J. Chem Educ., 53, 708 (1976).
- [2] Glasstone, S.: Udžbenik fizičke hemije, prevod, Naučna knjiga, Beograd, 1967.
- [3] Gerasimov, I. J.: Kurs fizičkog hemiji, Himija, Moskva, 1964.
- [4] Kiseljev, A. V., Dreving, P. V.: Eksperimentalne metode u adsorpciji i molekularnoj hromatografiji, Moskovskoj univerzitet, Moskva, 1973.
- [5] Keljcev, N. V.: Osnovi adsorpcionoj tehniki, Himija, Moskva, 1976.
- [6] Atkinson, D., J. Chem. Educ., 55, 565 (1978).