



Politechnika Wroclawska

Analiza materiałów

W4

Oznaczanie pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego

Opracowane przez:
Ewa Lorenc-Grabowska

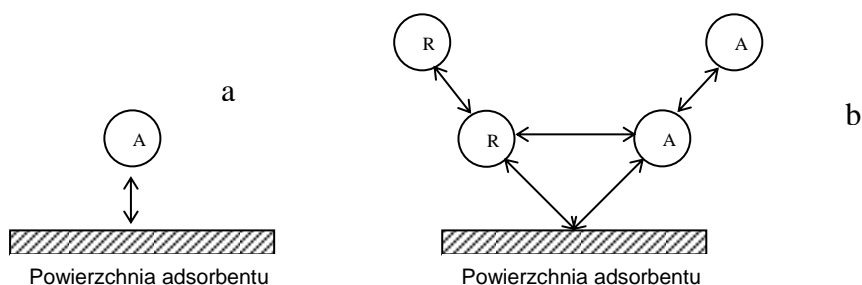
Wrocław 2020

Uwaga!

Od studenta wymagana jest podstawowa wiedza dotycząca obliczania stężeń roztworów i przeliczania ich na różne jednostki miarowe. Umiejętności te mogą być sprawdzane na wejściówce.

I. ADSORPCJA

Adsorpcją określamy jest proces wiązania cząsteczek na powierzchni innej substancji. Substancja, na której adsorbują się związki nazywana jest **adsorbentem** a substancja adsorbująca się to **adsorbat**.



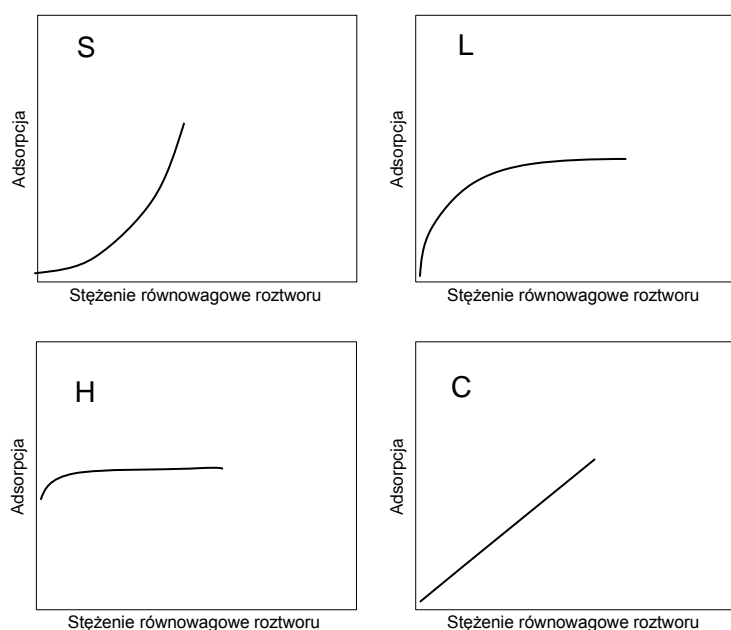
Rys. 1. Schemat oddziaływań międzycząsteczkowych w procesie adsorpcji; a) z fazy gazowej; b) z roztworu dwuskładnikowego [1].

Jeżeli siły wiążące adsorbat są duże i proces jest praktycznie nieodwracalny mamy do czynienia z **chemisorpcją**. Jeżeli siły wiążące są słabsze, typu: van der Waalsa, wiązania wodorowe, oddziaływania dyspersyjne, i proces jest odwracalny, to mamy do czynienia z **adsorpcją fizyczną**. Opisanie procesu adsorpcji z roztworu jest o wiele bardziej złożone niż opisanie adsorpcji z fazy gazowej. W tym przypadku mamy do czynienia z najmniej trzema składnikami, **adsorbentem**, **adsorbentem** i **rozpuszczalnikiem**, które wzajemnie na siebie oddziałują. Rysunek 1 przedstawia schemat oddziaływań międzycząsteczkowych w procesie adsorpcji z fazy gazowej i z roztworu dwuskładnikowego.

Adsorbowane z roztworu ciekłego składniki tworzą na powierzchni adsorbentu szczelną warstwę a stan równowagi procesu adsorpcji określa się, jako równowagę pomiędzy składem roztworu powierzchniowego i objętościowego. Wielkość adsorpcji z fazy ciekłej określa się na podstawie różnicy składu roztworu objętościowego i powierzchniowego

(adsorpcja nadmiarowa) bądź na podstawie składu warstwy powierzchniowej (adsorpcja rzeczywista).

Badania adsorpcji z roztworów prowadzą do wykreślenia **izoterm nadmiarowej adsorpcji**. Giles i współpracownicy [2] zaproponowali klasyfikację izoterm w przypadku adsorpcji z dwuskładnikowych ciekłych roztworów o ograniczonej mieszalności. Z takim układem mamy najczęściej do czynienia, gdy prowadzimy procesy adsorpcji z roztworów wodnych. Rysunek 2. przedstawia powyższą klasyfikację. Wyróżniamy cztery podstawowe klasy izoterm adsorpcji: S, L, H, C.



Rys. 2.
Klasyfikacja izoterm adsorpcji wg Gilesa [2].

Klasa **S** - krzywe te otrzymywane są, gdy rozpuszczalnik jest silnie adsorbowany i występuje silne przyciąganie międzycząsteczkowe w warstwie adsorpcyjnej, a także w przypadku monofunkcyjnych cząsteczek adsorbatu. W takich warunkach występuje zazwyczaj pionowa lub skośna orientacja zaadsorbowanych cząsteczek.

Klasa **L** - (typ Langmuira) opisuje przypadki, gdy nie ma silnej konkurencji ze strony cząsteczek rozpuszczalnika podczas obsadzania przez adsorbat miejsc aktywnych na powierzchni. W takich przypadkach cząsteczki adsorbatu są płasko ułożone w warstwie adsorpcyjnej.

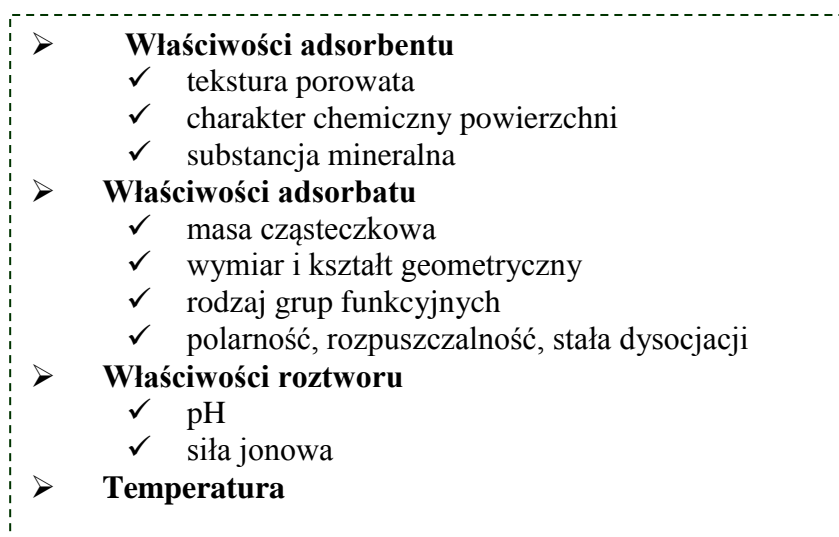
Klasa **H** - odpowiada adsorpcji, gdy powinowactwo pomiędzy adsorbatem a adsorbentem jest bardzo silne. Takie powinowactwo jest charakterystyczne dla chemisorpcji czy adsorpcji polimerów i jonowych miceli.

Klasa **C** - dotyczy adsorpcji, w której występuje stały podział substancji adsorbowanej między warstwę powierzchniową a roztwór.

Dla większych stężeń równowagowych adsorbatów w roztworze w ramach poszczególnych klas wyróżniane są również grupy.

II. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA PROCES ADSORPCJI Z ROZTWORU

O przebiegu procesu adsorpcji decydują głównie właściwości adsorbentu, adsorbatu i roztworu oraz temperatura (Rysunek 3).



Rys. 3.

Czynniki wpływające na adsorpcję z roztworu

Właściwości adsorbentu:

Tekstura porowata (powierzchnia właściwa, dystrybucja objętości porów) – decyduje ona o stopniu usuwania zanieczyszczeń o różnej wielkości. Charakterystyczną cechą węgla aktywnych jest ich duża porowatość i bardzo duża wewnętrzna powierzchnia. W układzie kapilarnym wyróżnia się, na podstawie szerokości porów oraz mechanizmu adsorpcji par i gazów, według IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry), następujące kategorie porów [3]:

Makropory – pory o szerokościach większych niż 50 nm, nie są praktycznie wypełniane objętościowo adsorbentem zgodnie z mechanizmem kondensacji, pełnią jedynie funkcję arterii transportowych.



Mezopory – pory o szerokościach w granicach 2 – 50 nm. Zapełnianie ich objętości adsorbentem przebiega zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej. Mezopory oprócz znaczącego udziału w adsorpcji, pełnią też rolę arterii transportowych dla adsorbentu.

Mikropory – pory o szerokościach mniejszych niż 2 nm, czyli o wymiarach porównywalnych z wymiarami adsorbowanych cząsteczek. Energia adsorpcji w mikroporach jest znacznie większa, ponieważ w tak wąskich porach następuje nakładanie się potencjałów adsorpcyjnych pochodzących od przeciwległych ścian porów, co powoduje szczególnie duże zwiększenie zdolności adsorpcyjnych w obszarze małych ciśnień równowagowych adsorbentu. W mikroporach adsorpcja biegnie zgodnie z mechanizmem ich objętościowego zapełniania.

Węgle o dużej objętości mikroporów charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i dużą skutecznością w usuwaniu małych cząsteczek, np.: fenoli. Węgle o dużych objętościach mezoporów są skuteczne w usuwaniu większych cząsteczek jak np.: barwniki natomiast węgle makroporowate skuteczne są natomiast w zatrzymywaniu cząsteczek dużych, np.: bakterii. Tak, więc zakres wielkości porów węgla aktywnych należy dobierać odpowiednio do wielkości usuwanych cząsteczek.

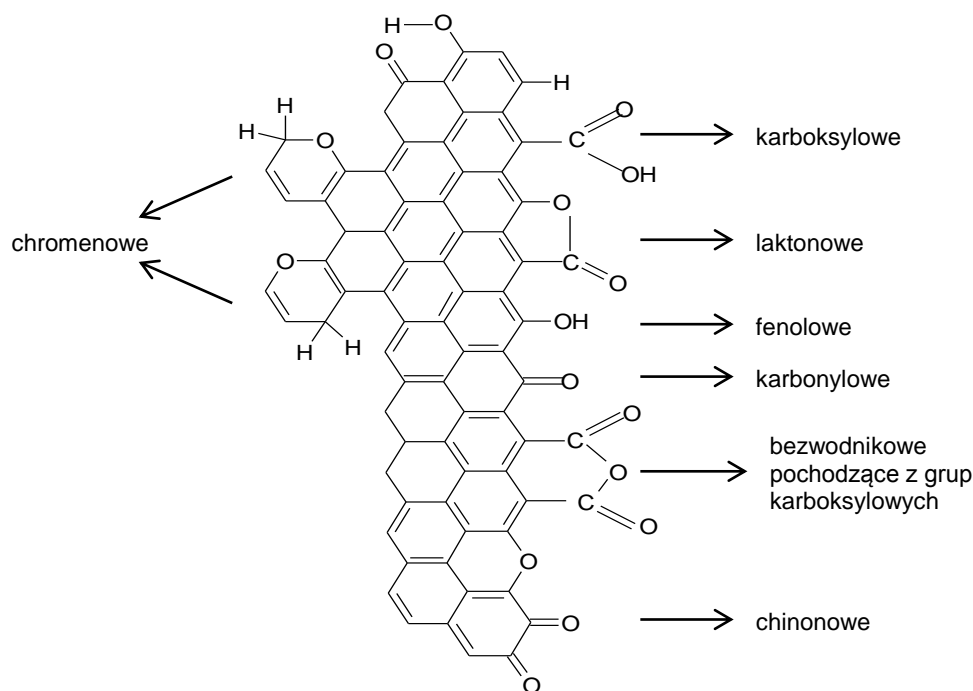
Chemiczny charakter powierzchni porów – o charakterze tym decyduje rodzaj i ilość grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni węgla aktywnych, które zależą od surowca stosowanego do produkcji adsorbentów, sposobu aktywacji oraz rodzaju modyfikacji ich powierzchni. Do najczęściej spotykanych grup funkcyjnych należą grupy zawierające tlen: hydroksylowe, fenolowe, karbonylowe i nadtlenkowe (Rysunek 4). Generalnie przyjmuje się, że utlenienie powierzchni węgla aktywnych zmniejsza stopień sorpcji związków o charakterze kwaśnym, natomiast zwiększa sorpcje związków o zasadowym charakterze.

Zawartość składników mineralnych – istotną właściwością węgla aktywnych wpływającą na procesy adsorpcji jest zawartość substancji mineralnej. Obecność substancji mineralnej wpływa negatywnie na procesy adsorpcji. Substancja mineralna może blokować pory oraz ze względu na swój hydrofilowy charakter może preferencyjnie adsorbować cząsteczki wody zmniejszając w ten sposób adsorpcję związków organicznych.

Właściwości adsorbentu:

Na adsorpcję substancji organicznych z jednoskładnikowych rozcieńczonych roztworów wodnych, wpływ mają następujące właściwości związku: masa cząsteczkowa,

wymiar i kształt geometryczny cząsteczek, rodzaj grup funkcyjnych, polarność, rozpuszczalność oraz stała dysocjacji pK_a . Zaobserwowano, że wzrost masy cząsteczkowej powoduje wzrost adsorpcji wynikający ze zwiększenia powinowactwa cząsteczki o większej masie do powierzchni węgla. Zwiększenie objętości cząsteczki zmniejsza adsorpcję, a wymiar i kształt cząsteczek decydują o tym, jakie pory będą dostępne dla adsorbowanych cząsteczek. Rozpuszczalność zależy od hydrofobowości cząsteczki i zazwyczaj ze wzrostem rozpuszczalności związku maleje adsorpcja. Natomiast stała pK_a , w przypadku elektrolitów, określa stopień dysocjacji, który jest silnie związany z pH roztworu.



Rys.4.

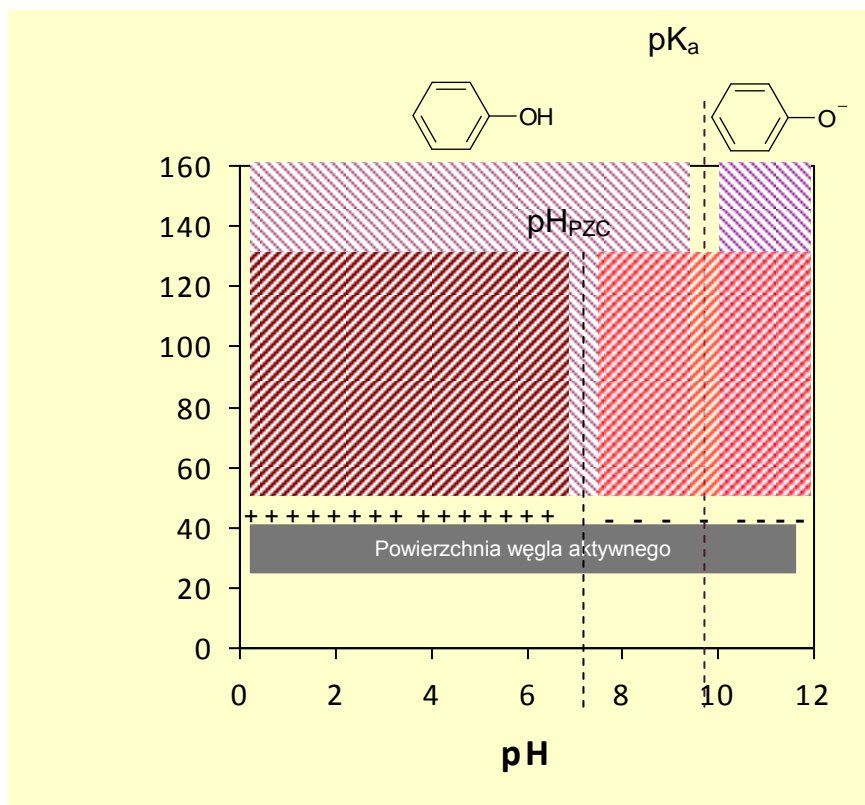
Fragment powierzchni węgla aktywnego z tlenowymi grupami funkcyjnymi [4].

Warunki procesu adsorpcji:

pH roztworu

Bardzo ważnym czynnikiem kontrolującym proces adsorpcji słabych elektrolitów i polielektrolitów na węglach aktywnych jest pH roztworu, które wpływa na oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbentem a adsorbatem. Wartość pH roztworu determinuje ładunek na powierzchni węgla oraz dysocjację lub protonowanie elektrolitu. Jeżeli pH roztworu jest mniejsze niż pH_{PZC} (*pH przy, którym ładunek na powierzchni węgla równy jest zero*) lub pH_{IEP} (*IEP- zeta potential = 0*), całkowity ładunek na powierzchni adsorbentu będzie dodatni. Przy wyższych pH roztworu ładunek ten będzie ujemny. Wartość pH

roztworu wpływa ponadto na dysocjację związku. Jeżeli $\text{pH} > \text{pK}_a$, to elektrolit jest w formie zdysocjowanej. Gdy $\text{pH} < \text{pK}_a$, to występuje w postaci niejonowej, niezdisocjowanej. Uważa się, że pH roztworu ma duże znaczenie w procesie adsorpcji determinując oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Rysunek 5 przedstawia przykład zachowaniu się związku organicznego i powierzchni węgla aktywnego przy różnym pH roztworu.



Rys. 5.

Przykład zachowania się fenolu i powierzchni węgla aktywnego przy różnych pH roztworu.

Temperatura

Procesy adsorpcji są procesami spontanicznymi, a zatem należy się spodziewać wzrostu ilości zaadsorbowanej substancji organicznej wraz ze spadkiem temperatury procesu.

Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody

Ze względu na szerokie spektrum związków organicznych występujących w wodzie przy doborze węgla aktywnego do oczyszczania wody powinno kierować się jego podstawowymi cechami, do których należą wymienione wcześniej: *porowatość, charakter chemiczny powierzchni, zawartość substancji mineralnej* a ponadto *uziarnienie, pojemność sorpcyjna, wytrzymałość mechaniczna na rozkruszanie oraz zdolność do regeneracji* [5].



Uziarnienie – od tego parametru zależy kinetyka i dynamika sorpcji zanieczyszczeń. Węgłe aktywne produkowane są w trzech postaciach, tj. granulowanej, ziarnowej i pyłowej. W przypadku węgla ziarnowych ważnym wskaźnikiem jest ich skład granulometryczny, ma on bowiem wpływ na wielkość oporów złoża i równomierność przepływu strumienia.

Pojemność adsorpcyjna wobec określonych związków organicznych – wielkość pojemności wskazuje, jaka ilość substancji organicznych, odniesiona do jednostki masy lub objętości, jest adsorbowana w stanie równowagi adsorpcyjnej, w zależności od założonego (dopuszczalnego) stężenia pozostałego w wodzie oczyszczonej.

Wytrzymałość mechaniczna na rozkruszanie i ścieranie – wskaźnik ten nie ma bezpośredniego wpływu na właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego, wpływa jednak istotnie na straty podczas płukania złoża i jego termicznej regeneracji. Przy małej wytrzymałości na rozkruszanie i dużej ścieralności występują trudności podczas eksploatacji. Wpływa to na obniżenie efektywności procesu oraz powoduje podwyższenie kosztów eksploatacji.

Zdolność regeneracji – węgle poddaje się regeneracji po wyczerpaniu się ich pojemności adsorpcyjnej, w wyniku zapełnienia się powierzchni porów związkami organicznymi usuniętymi z wody. Regeneracja przywraca własności sorpcyjne z możliwością powtórnego i dalszego użycia.

Równowagowe izotermy adsorpcji

Równowagowe izotermy adsorpcji są niezbędne do opisu sposobu oddziaływania adsorbentu z adsorbentem i optymalizacji procesów adsorpcji. Stąd dopasowywanie danych doświadczalnych do modeli teoretycznych czy empirycznych jest istotne dla interpretacji i przewidywania zachowań cząsteczek adsorbentu podczas procesów adsorpcji. Najczęściej do opisu procesów adsorpcji na ciałach stałych z roztworów stosuje się równanie Langmuira i równanie Freundlicha. W ostatnich latach próbuje się również stosować równania Dubinina-Raduszkiewicza, Redlicha-Petersona i inne.

Równanie izotermy Langmuira

Równanie Langmuira opisuje model adsorpcji prowadzącej do utworzenia na powierzchni adsorbentu monomolekularnej warstwy. Zakłada się, że na powierzchni istnieje pewna określona liczba jednorodnych energetycznie centrów, miejsc adsorpcji, z których każde zdolne jest zaadsorbować tylko jedną cząsteczkę adsorbentu. Ponadto przyjmuje się, że



między zaadsorbowanymi na powierzchni ciała stałego cząsteczkami nie występują żadne oddziaływania. Równanie Langmuira ma postać:

$$q_r = \frac{q_m b c_r}{(1 + b c_r)} \quad (1)$$

gdzie, c_r - stężenie równowagowe roztworu (mg/dm^3), q_r - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu (mg/g), q_m - maksymalna wartość adsorpcji (mg/g), b - stała Langmuira, która powiązana jest z energią adsorpcji w następujący sposób:

$$b = K \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

gdzie, E -energia adsorpcji, R -stała gazowa, T -temperatura. K jest stałą proporcjonalną do iloczynu współczynnika podziału adsorpcji i desorpcji. Langmuir założył, że powierzchnia adsorbentu jest homogeniczna, a zatem ciepło adsorpcji nie zależy od stopnia pokrycia powierzchni.

Przekształcając równanie Langmuira (1) do postaci liniowej (3) można graficznie wyznaczyć wartość q_m i b .

$$\frac{c_r}{q_r} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_r}{q_m} \quad (3)$$

Gdy równanie Langmuira opisuje dane doświadczalne można wyznaczyć istotny dla charakterystyki równania Langmuira bezwymiarowy czynnik podziału R_L , który zdefiniowany jest następująco:

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_0} \quad (4)$$

gdzie c_0 to wyjściowe stężenie roztworu (mg/dm^3). Czynnikiem ten związany z kształtem, określa intensywność procesów adsorpcji. Adsorpcja zachodzi słabo, gdy $R_L > 1$, a liniowo zależy od stężenia adsorbentu, gdy $R_L = 1$. Dla $0 < R_L < 1$ oznacza, że proces przebiega intensywnie, a ma charakter nieodwracalny, gdy $R_L = 0$.

Równanie BET

Brunauer, Emmett, Teller opierając się na założeniach teorii Langmuira opracowali równanie (równanie BET) do opisu adsorpcji wielowarstwowej. W procesie adsorpcji, gdy cząsteczka adsorbowana trafia na zajęte miejsce powierzchni adsorbentu nie opuszcza go, lecz tworzy krótkotrwały kompleks adsorpcyjny. Ze wzrastającym stężeniem, gdy zmniejsza się liczba miejsc aktywnych niezajętych, zaczynają się tworzyć podwójne, potrójne



kompleksy adsorpcyjne. Model BET zakłada możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej i wyrażony jest równaniem:

$$q_r = \frac{\left(B q_m \frac{c_r}{c_o} \right)}{\left(1 - \frac{c_r}{c_o} \right) \left[1 + (B-1) \frac{c_r}{c_o} \right]} \quad (5)$$

gdzie c_r - stężenie równowagowe roztworu (mg/dm^3), c_o - stężenie początkowe roztworu (mg/dm^3), q_r - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu (mg/g), q_m - maksymalna wartość adsorpcji (mg/g), B - stała, która jest funkcją temperatury.

Równanie izotermy Freundlicha

Równanie Freundlicha jest pierwszym i najlepiej znanym równaniem empirycznym stosowanym do opisu układów heterogenicznych, które scharakteryzować można za pomocą czynnika heterogeniczności $1/n$. Równanie to dobrze opisuje adsorpcję odwracalną z roztworów rozcieńczonych. W teorii Freundlicha liczba zaadsorbowanych cząsteczek przy całkowitym pokryciu powierzchni adsorbentu nie może być większa od liczby miejsc aktywnych. Równanie to ma postać:

$$q_r = K_f c_r^{1/n} \quad (6)$$

gdzie K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{ l}^n/\text{g}$) - stała empiryczna izotermy Freundlicha związana z pojemnością adsorbentu, $1/n$ - stała związana z powinowactwem adsorbentu do adsorbentu; im wartość ta jest bliższa zeru tym powinowactwo jest większe. Powyższe stałe można wyznaczyć graficznie przekształcając równanie Freundlicha do postaci logarytmicznej:

$$\ln q_r = \ln K_f + 1/n \ln c_r \quad (7)$$

Równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR)

Model Dubinina-Raduszkiewicza nie opiera się na procesach opisujących adsorpcję fizyczną, jak równanie Langmuira czy BET, skupia się na energii adsorpcji. Aby zastosować równanie DR do adsorpcji z roztworu zakłada się, że niezależnie od stężenia adsorbentu, ilość substancji zaadsorbowanej jest gaussowską funkcją potencjału Polanyiego:

$$q_r = q_{DR} \exp(-B \epsilon^2) \quad (8)$$

gdzie ϵ wyrażone jest jako (9):

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/c_r) \quad (9)$$

q_{DR} jest to maksymalna ilość substancji zaadsorbowanej w mikroporach, a B jest stałą związaną z energią adsorpcji E w następujący sposób:



$$E=(2B)^{-1/2} \quad (10)$$

Forma liniowa równania DR (8) pozwala obliczyć stałą B i q_{DR} .

$$\ln q_t = \ln q_{DR} - B \epsilon^2 \quad (11)$$

Dubinin założył, że dystrybucja szerokości porów jest heterogeniczna i może być opisana funkcją Gaussa. Przyjmuje objętościowe zapełnianie mikroporów będące efektem zwiększonego potencjału adsorpcyjnego wynikającego z nakładania się potencjałów adsorpcyjnych sąsiadujących blisko ścian. Dla powierzchni płaskiej podwyższone ciepło adsorpcji występuje przy tworzeniu monowarstwy, a w przypadku mikroporów ciepło adsorpcji jest podwyższone przy wypełnianiu mikroporów.

III. WYKONANIE ĆWICZENIA

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest określenie statycznej pojemności sorpcyjnej węgla aktywnych względem wskazanego przez prowadzącego związku w różnych w różnych warunkach temperatury i/lub pH roztworu i/lub siły jonowe.

Sprzęt:

Spektrofotometr na obszar UV-Vis z wyposażeniem.

Wstrząsarka mechaniczna na 20 stanowisk.

Wstrząsarka mechaniczna na 9 stanowisk z łaźnią wodną.

pH metr z elektrodą szklaną do pomiaru pH roztworów wodnych.

Waga analityczna z dokładnością 0,0001g.

Szkło laboratoryjne miarowe, kolby Erlenmayera 100 cm³ z doszlifowanym korkiem.

Adsorpcja:

Do kolb Erlenmayera zawierających 0,50 g naważki adsorbentu wlewamy po 0,10 dm³ roztworu wyjściowego związku. Umieszczamy dodatkową kolbę z roztworem bez adsorbentu (ślepa próba). Modyfikujemy pH i siłę jonową dodając r-ru HCl, NaOH lub NaCl. Szczegółowe informacje dotyczące ilości i stężeń stosowanych roztworów zostaną przekazane na początku zajęć przez prowadzącego. Kolby opatrzone korkiem wytrząsamy na wytrząsarce mechanicznej lub łaźni wodnej. W odstępach czasu, podanych przez prowadzącego, określamy stężenie roztworu znajdującego się w kolbie. W przypadku, gdy zastosowany węgiel jest bardzo pylisty przed pomiarem stężenia roztwór należy przesączyć, aby usunąć pozostałości adsorbentu, które mogą wpłynąć na wynik pomiaru absorbancji. Stężenie związku oznaczamy spektrofotometrycznie przy użyciu spektrofotometru UV-VIS przy



długości fali λ wyznaczonej na podstawie krzywej kalibracji. Stosujemy szklane kuwety o grubości 1 cm. Jako odnośnik stosujemy wodę destylowaną.

Na podstawie różnicy stężeń roztworu adsorbentu przed i po adsorpcji określono ilość zaadsorbowanego fenolu według wzoru

$$q = \frac{(c_o - c_i) \times V}{m}$$

gdzie, symbolami c_o i c_i – oznaczono odpowiednio stężenie początkowe roztworu i stężenie roztworu po adsorpcji [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$], V - to objętość stosowanego roztworu [dm^3], m – masa zastosowanego adsorbentu [g] oraz q - ilość zaadsorbowanego adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].

Po zakończonym procesie mierzymy pH w kolbach.

Krzywa kalibracji:

Po nastawieniu prób na określenie pojemności sorpcyjnej należy przystąpić do sporządzenia krzywej wzorcową przedstawiającą zależność absorbancji od stężenia fenolu. Do serii kolb miarowych o pojemności 50 cm^3 odmierzymy pipetą kolejno 1, 5, 7, 10, 20, 30, 40 cm^3 roztworu wyjściowego. Kolby dopełniamy wodą do kreski, mieszamy a następnie mierzymy absorbancję w zakresie 900-190 nm.

V. SPRAWOZDANIE

W sprawozdaniu należy umieścić otrzymaną krzywą kalibracji, nazwę stosowanych węgli, wyjściowe stężenie adsorbentu, naważki adsorbentu, ilości dodanych modyfikatorów warunków procesu adsorpcji, temperaturę, pH r-ru, czasy wytrząsania oraz wyznaczoną zależność $q_t=f(t)$. Otrzymane wyniki opatrzyć odpowiednim komentarzem.

VI. LITERATURA

- [1] Jankowska H., Świątkowski A.I, Choma J., Węgiel Aktywny, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
- [2] Ościk J., Adsorpcja, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983
- [3] Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London 1982.
- [4] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon 1999,37,1379-1389.
- [5] Dębowski Z., Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody, Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa, Katowice, 1994.