



Politechnika Wroclawska

# Procesy Chemiczne

Ćw. W4

*Adsorpcja z roztworów na węglu aktywnym. Nadmiarowe izotermy adsorpcji*

Opracowane przez:  
Ewa Lorenc-Grabowska

Wrocław 2011



## I. ADSORPCJA

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 pomiędzy 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 ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $q_r$  - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu ( $\text{mg}/\text{g}$ ),  $q_m$  - maksymalna wartość adsorpcji ( $\text{mg}/\text{g}$ ),  $b$  - 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:

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_0} \quad (4)$$

gdzie  $c_0$  to wyjściowe stężenie roztworu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). Czynnik 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:

$$q_r = \frac{\left( Bq_m \frac{c_r}{c_0} \right)}{\left( 1 - \frac{c_r}{c_0} \right) \left[ 1 + (B-1) \frac{c_r}{c_0} \right]} \quad (5)$$

gdzie  $c_r$  - stężenie równowagowe roztworu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $c_0$  - stężenie początkowe roztworu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $q_r$  - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu ( $\text{mg}/\text{g}$ ),  $q_m$  - maksymalna wartość adsorpcji ( $\text{mg}/\text{g}$ ),  $B$  - 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  $\epsilon$  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  $q_{DR}$ .

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

Dubinina 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.

#### *Uwaga!*

*Od studenta wymagana jest podstawowa wiedza dotycząca obliczania stężeń roztworów i przeliczania ich na różne jednostki miarowe.*

*Proszę o uważne zapoznanie się z teorią z ćwiczenia 2.*



### III. WYKONANIE ĆWICZENIA

#### *Cel ćwiczenia:*

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie nadmiarowej izotermy adsorpcji i zinterpretowaniu jej w oparciu o wybrany model matematyczny.

#### *Sprzęt:*

Spektrofotometr na obszar UV-Vis z wyposażeniem. Wstrząsarka mechaniczna na 20 stanowisk. pH metr z elektrodą szklaną do pomiaru pH roztworów wodnych. Waga analityczna z dokładnością 0,0001g. Szkło laboratoryjne miarowe, kolby Erlenmayera 100 cm<sup>3</sup> z doszlifowanym korkiem.

#### *Adsorpcja:*

Do kolb Erlenmayera zawierających 0,005 do 0,20 g naważki adsorbentu wlewamy po 0,10 dm<sup>3</sup> roztworu wyjściowego fenolu. Umieszczamy również dodatkową kolbę z roztworem bez adsorbentu (ślepa próba). Wartość stężenia wyjściowego podaje prowadzący. Kolby opatrzone korkiem wytrząsamy na wytrząsarce mechanicznej. Po osiągnięciu czasu równowagi 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 adsorbancji. Stężenie fenolu oznaczamy spektrofotometrycznie przy użyciu spektrofotometru UV-VIS przy długości fali  $\lambda = 270$  nm. 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

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

gdzie, symbolami  $c_o$  i  $c_r$  – oznaczono odpowiednio stężenie początkowe roztworu i stężenie roztworu po adsorpcji [mg·dm<sup>-3</sup>], V – to objętość stosowanego roztworu [dm<sup>3</sup>], m – masa zastosowanego adsorbentu [g] oraz q – ilość zaadsorbowanego adsorbentu [mg·g<sup>-1</sup>].

#### *Krzywa kalibracji:*

Po nastawieniu prób na określenie pojemności sorpcyjnej należy przystąpić do sporządzenia krzywej wzorcowej przedstawiającej zależność **adsorbancji** od stężenia fenolu. Do serii kolb miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup> odmierzamy pipetą kolejno 1, 5, 7, 10, 20, 30, 40 cm<sup>3</sup> roztworu wyjściowego. Kolby dopełniamy wodą do kreski, mieszamy a następnie mierzymy absorbancję otrzymanych roztworów przy długości fali  $\lambda = 270$  nm.



#### IV. SPRAWOZDANIE

W sprawozdaniu należy umieścić otrzymaną krzywą kalibracji, nazwę stosowanych węgla, wyjściowe stężenie adsorbentu, naważki adsorbentu, czas wytrząsania oraz wyznaczoną zależność  $q_t=f(c_t)$ .

Nadmiarową izotermę adsorpcji zinterpretować w oparciu o wybrany model matematyczny. Narysować zależność liniową i podać obliczone wartości parametrów zastosowanego równania.

Otrzymane wyniki opatrzyć odpowiednim komentarzem.

#### V. 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