



Politechnika Wroclawska

# Procesy Chemiczne

Ćw. W3

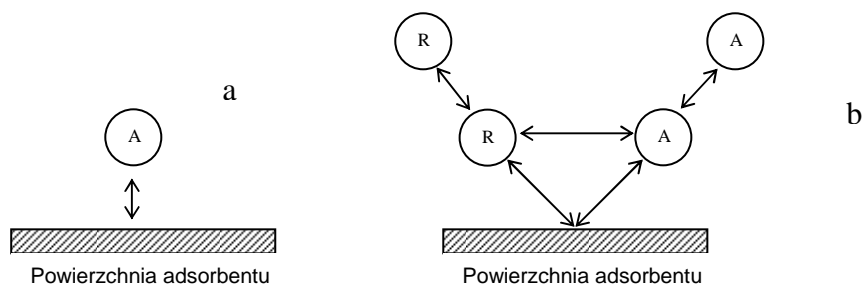
*Adsorpcja z roztworów na węglu aktywnym. Kinetyka procesu*

Opracowane przez:  
Ewa Lorenc-Grabowska

Wrocław 2011

## 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].

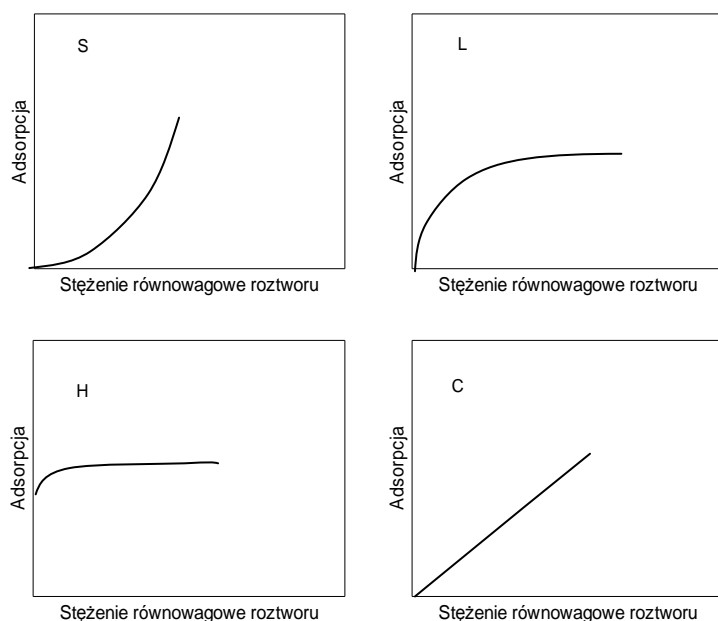
Jeżeli siły wiążące adsorbat są duże i proces jest praktycznie nieodwracalny mamy do czynienia z **chemisorpcją**. Jeżeli siły wiążące są słabsze, typu: van der Waalsa, wiązania wodorowe, oddziaływania dyspersyjne, i proces jest odwracalny, to mamy do czynienia z **adsorpcją fizyczną**. Opisanie procesu 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 adsorbentu. 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 adsorbent miejsc aktywnych na powierzchni. W takich przypadkach cząsteczki adsorbentu są płasko ułożone w warstwie adsorpcyjnej.

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

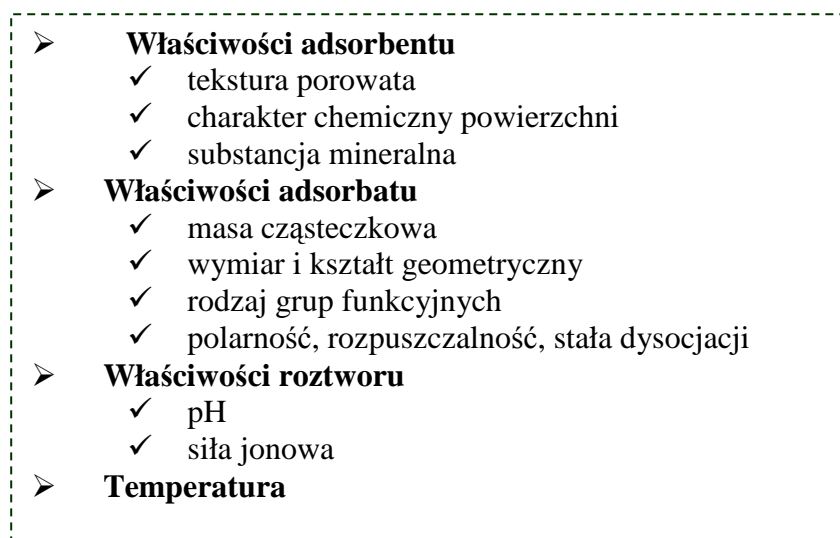
Klasa **C** - dotyczy adsorpcji, w której występuje stały podział substancji adsorbowanej między warstwę powierzchniową a roztwór.

Dla większych stężeń równowagowych adsorbentów 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, adsorbentu 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 zapełniane objętościowo adsorbentem zgodnie z mechanizmem kondensacji, pełnią jedynie funkcję arterii transportowych.

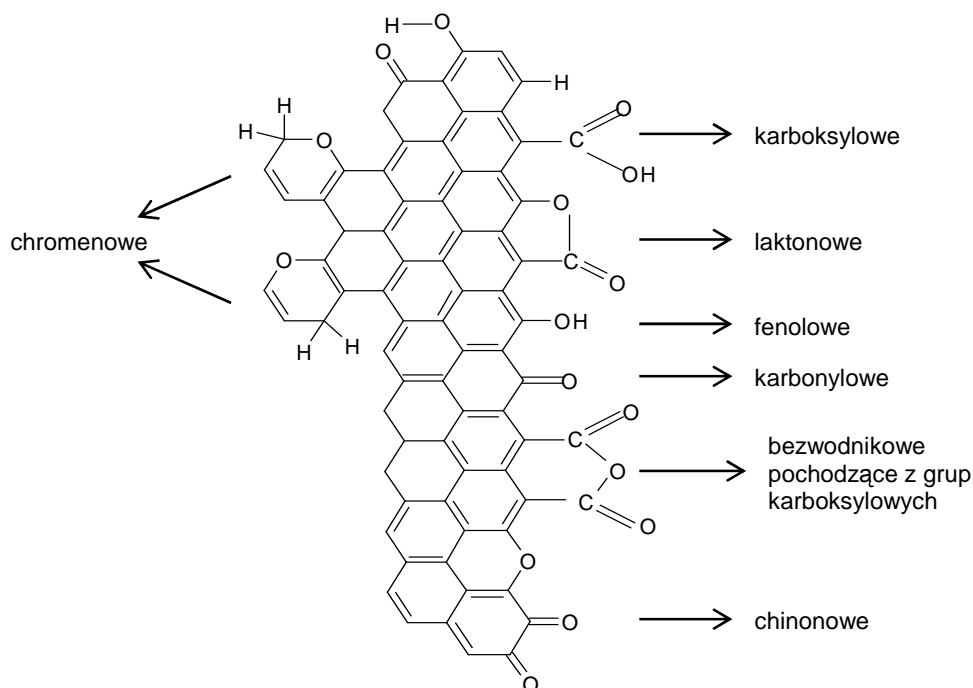
**Mezopory** – pory o szerokościach w granicach 2 – 50 nm. Zapełnianie ich objętości adsorbentem przebiega zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej. Mezopory oprócz znaczącego udziału w adsorpcji, pełnią też rolę arterii transportowych dla adsorbentu.

**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.



**Rys.4.**

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



**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.

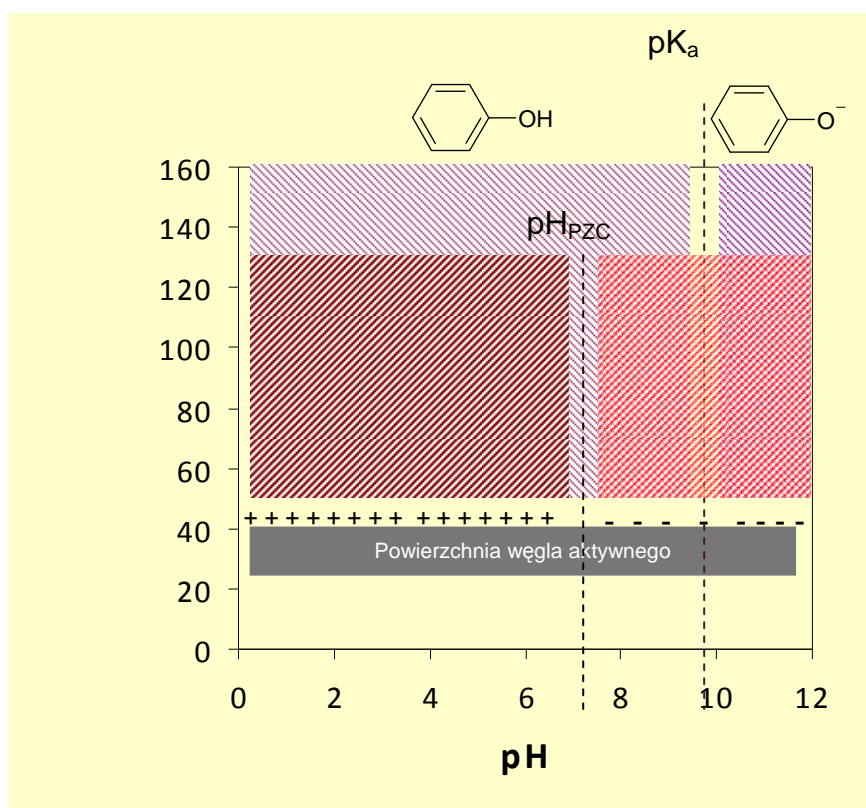
### **Właściwości adsorbentu:**

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.

### **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 adsorbentem. 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  $pH > pK_a$ , to elektrolit jest w formie zdysocjowanej. Gdy  $pH < pK_a$ , 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. Węgla 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 właściwości sorpcyjne z możliwością powtórnego i dalszego użycia.

### III. KINETYKA PROCESU ADSORPCJI

Proces adsorpcji z roztworu obejmuje kilka zachodzących po sobie etapów:

- transport z fazy objętościowej do warstwy granicznej,
- dyfuzję w filmie granicznym,
- dyfuzję w strukturze wewnętrznej - dyfuzja porowa lub dyfuzja powierzchniowa,
- adsorpcję właściwą czyli lokalizację cząsteczek adsorbentu na aktywnych miejscach powierzchni wewnętrznej.

Ten ostatni z etapów adsorpcji zachodzi najszybciej, więc nie limituje kinetyki adsorpcji. O kinetyce decydują procesy najwolniej zachodzące. A zatem, dyfuzja na granicy faz, lub wewnątrz porów, ewentualnie oba te zjawiska wspólnie będą czynnikami limitującymi szybkość adsorpcji w warunkach statycznych.

Wielkość cząsteczki adsorbowanej, stężenie adsorbentu, współczynnik dyfuzji cząsteczek adsorbentu w fazie objętościowej i w porach są głównymi czynnikami limitującymi szybkość adsorpcji. Ponadto powinowactwo adsorbentu do adsorbentu oraz stopień i intensywność mieszania wpływają również na szybkość adsorpcji. Zazwyczaj transport w fazie objętościowej jest głównym czynnikiem decydującym o szybkości adsorpcji w układach, w których jest słabe mieszanie, niskie stężenie adsorbentu, mała wielkość cząsteczki adsorbowanej oraz wysokie powinowactwo adsorbentu do adsorbentu. Natomiast dyfuzja





wewnątrzcząsteczkowa jest głównym czynnikiem wpływającym na szybkość adsorpcji w układach, które charakteryzują się wysokim stężeniem adsorbentu, dobrym mieszaniem, dużymi wymiarami cząsteczek adsorbowanych oraz niskim powinowactwem adsorbentu do adsorbentu.

W procesach, w których zachodzą zjawiska chemisorpcji na powierzchni ciała stałego i nie ma procesów desorpcji, obserwujemy spadek szybkości adsorpcji z czasem w wyniku wzrostu pokrycia powierzchni cząsteczkami adsorbentu.

*Uwaga!*

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

#### IV. WYKONANIE ĆWICZENIA

*Cel ćwiczenia:*

Celem ćwiczenia jest określenie statycznej pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego względem fenolu w funkcji czasu i wyznaczenie czasu osiągnięcia stanu równowagi.

*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 0,050 g naważki adsorbentu wlewamy po 0,10 dm<sup>3</sup> roztworu wyjściowego fenolu. Umieszczamy dodatkową kolbę z roztworem bez adsorbentu (ślepa próba). Wartość stężenia wyjściowego podaje prowadzący. Kolby opatrzone korkiem wytrząsamy na wytrząsarce mechanicznej. 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 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



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

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 [ $\text{dm}^3$ ],  $m$  – masa zastosowanego adsorbentu [g] oraz  $q$  - ilość zaadsorbowanego adsorbentu [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ].

#### *Krzywa kalibracji:*

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

## V. SPRAWOZDANIE

W sprawozdaniu należy umieścić otrzymaną krzywą kalibracji, nazwę stosowanych węgla, wyjściowe stężenie adsorbentu, naważki adsorbentu, czasy wytrząsania oraz wyznaczoną zależność  $q=f(t)$ . 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 Górniczo-Koalicyjnego, Katowice, 1994.