



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Zakład Technologii Chemicznej

Procesy sorpcyjne

Skrypt do ćwiczeń

Kraków 2010



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Spis ćwiczeń:

1. Cel bloku ćwiczeniowego	4
2. Wstęp	4
2.1 Adsorpcja i jej rodzaje	4
2.2 Klasyfikacja i charakterystyka wybranych grup adsorbentów	5
3. Synteza adsorbentów węglowych	10
3.1 Węgłe aktywne	10
3.2. Synteza adsorbentu węglowego na nośniku krzemionkowym (część doświadczalna) ...	12
4. Adsorpcja związków organicznych z fazy ciekłej	14
4.1 Wstęp	14
4.2. Określenie kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na węglu aktywnym metodą spektrofotometryczną (część doświadczalna)	15
5. Adsorpcja związków organicznych z fazy gazowej	18
5.1. Wstęp	18
6. Charakterystyka teksturalna adsorbentów	26
6.1 Wprowadzenie	26
6.2 Jednowarstwowa teoria adsorpcji (Langmuira)	26
6.3. Teoria adsorpcji wielowarstwowej (BET)	28
6.4. Izotermy adsorpcji	30
6.5. Właściwości teksturalne adsorbentów	32
6.6. Metoda Barreta, Joynera, Halendy (BJH)	33
6.7. Charakterystyka teksturalna adsorbentu (część doświadczalna)	35



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Cel bloku ćwiczeniowego

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z preparatyką oraz charakterystyką adsorbentów węglowych. Charakterystyka otrzymanych materiałów będzie miała na celu wyznaczenie takich parametrów jak: powierzchnia właściwa, wielkość porów, pojemność sorpcyjna.

2. Wstęp

(autor: Piotr Natkański)

2.1 Adsorpcja i jej rodzaje

Adsorpcja jest zjawiskiem występującym na granicy zetknięcia dwóch faz, związanym z występowaniem pewnego pola nie wysyconych sił międzycząsteczkowych (sił wiązań kowalencyjnych lub jonowych, sił Van der Waalsa). W wyniku oddziaływania tych sił następuje zmiana stężenia określonego składnika (adsorbatu) w fazie gazowej lub ciekłej oraz jego stężenia na granicy faz. Materiał, na powierzchni którego zachodzi zjawisko adsorpcji nazywamy adsorbentem. W praktyce najczęściej jest to porowate ciało stałe. Adsorpcja dodatnia występuje w przypadku, gdy wzrasta stężenie substancji na powierzchni adsorbentu, natomiast w odwrotnej sytuacji mówimy o adsorpcji ujemnej.

Adsorpcja jest w większości przypadków procesem egzotermicznym. Cząsteczka, adsorbując na powierzchni, traci translacyjne stopnie swobody, w wyniku czego zmiana entropii jest ujemna, $\Delta S < 0$. Aby proces był samorzutny zmiana entalpii swobodnej, określona zależnością $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, musi być mniejsza od zera, $\Delta G < 0$, zatem zmiana entalpii ΔH również musi być ujemna (proces egzotermiczny). W zależności od rodzaju działających na powierzchni sił rozróżniamy adsorpcję fizyczną i chemiczną.

Adsorpcja fizyczna, potocznie zwana fizysorpcją, jest zjawiskiem, w którym cząsteczki adsorbatu znajdujące się na granicy faz podlegają nie zrównoważonym siłom Van der Waalsa, skierowanym prostopadle do powierzchni granicznej. Fizysorpcja jest procesem egzotermicznym, odwracalnym w podwyższonej temperaturze, którego szybkość jest ograniczona głównie szybkością dyfuzji adsorbatu do powierzchni, przy czym ciepło adsorpcji jest rzędu kilku kJ/mol. W przypadku tego rodzaju adsorpcji pojedyncza cząsteczka ma dwa stopnie swobody, dzięki czemu może przemieszczać się po powierzchni. Zaadsorbowane cząsteczki często mogą tworzyć więcej niż jedną warstwę.

W przypadku adsorpcji chemicznej, zwanej chemisorpcją, cząsteczki adsorbatu wiążą się z powierzchnią z utworzeniem połączeń chemicznych (najczęściej kowalencyjnych). Entalpia chemisorpcji jest dużo większa niż w przypadku fizysorpcji - wynosi średnio od 100 do 400 kJ/mol. Cząsteczki adsorbatu tworzą na powierzchni tylko jedną warstwę, przy czym



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

pojedyncza cząsteczka ma zero stopni swobody. Chemisorpcja jest procesem często nieodwracalnym.

Ze względu na rodzaj granicy faz, zjawisko adsorpcji można rozpatrywać w następujących układach:

- ciało stałe-ciecz,
- ciało stałe-gaz,
- ciecz-ciecz,
- ciecz-gaz.

W praktyce najczęściej stosowane są dwa pierwsze układy ze względu na rozwiniętą powierzchnię stałych adsorbentów.

Pomiar adsorpcji polega na określeniu, na podstawie analizy zmian stężenia lub ciśnienia w fazie gazowej lub ciekłej, jaka ilość adsorbentu przemieściła się do lub z adsorbentu.

2.2 Klasyfikacja i charakterystyka wybranych grup adsorbentów

Adsorbenty różnią się między sobą przede wszystkim strukturą oraz chemiczną naturą powierzchni. Najważniejszymi parametrami opisującymi dane grupy adsorbentów są: powierzchnia właściwa oraz ściśle z nią związana wielkość porów (średni promień porów, objętość całkowita porów). Powierzchnią właściwą nazywamy rzeczywistą powierzchnię adsorbentu, na której zachodzi zjawisko adsorpcji, przypadającą na daną jednostkę masy (najczęściej 1 gram).

Ze względu na porowatość adsorbentów dzieli się je na porowate i nieporowate.

Rzadko stosowane adsorbenty nieporowate są materiałami o stosunkowo niewielkiej powierzchni właściwej, nie przekraczającej $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (najczęściej ok. $1 \text{ m}^2/\text{g}$). Adsorbenty tego rodzaju otrzymuje się najczęściej przez:

- niepełne spalanie związków organicznych lub krzemooorganicznych, w wyniku którego powstają odpowiednio tzw. czarne lub białe sadze,
- mielenie szklanych lub krystalicznych ciał stałych,
- strącanie krystalicznych osadów np. BaSO_4 ,
- hydrolizę chlorowcopochodnych bezwodników kwasu ortokrzemowego w przegrzanej parze wodnej, w wyniku czego powstają aerożele krzemionkowe,
- obróbkę termiczną (3000°C) sadz, pod zmniejszonym ciśnieniem, w przepływie gazu obojętnego, prowadzącą do otrzymania sadz grafitowych.

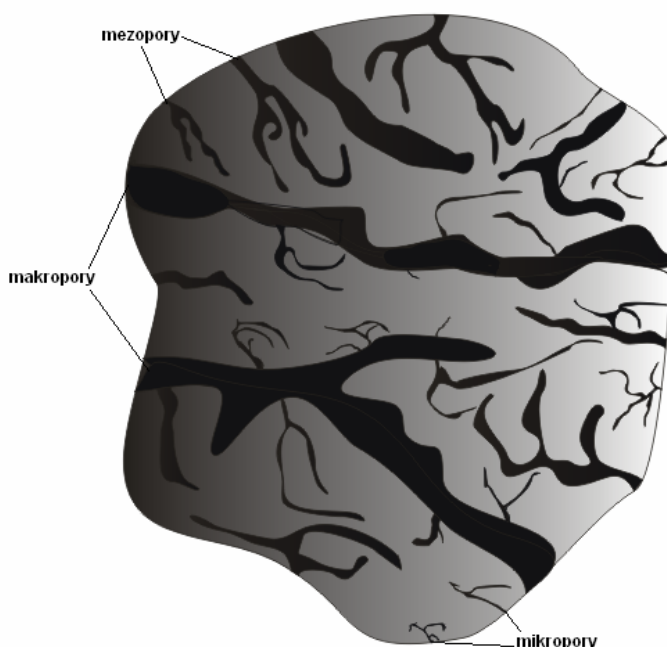
Adsorbenty porowate są materiałami mającymi szeroki wachlarz zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu. Powodem tego jest duża różnorodność struktur tej grupy adsorbentów. Podstawowy ich podział, ze względu na rozmiar promieni porów (zakładając, że kształt porów jest cylindryczny), obejmuje trzy główne typy strukturalne (Tabela 1.)



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Tabela 1. Podział adsorbentów stałych ze względu na wielkość porów

Typ adsorbentu	Promień efektywny porów [nm]	Przykłady adsorbentów
mikroporowaty	< 2	węgle aktywne, zeolity
mezoporowaty	2 - 50	żele krzemionkowe, aluminożele,
makroporowaty	> 50	tlenki metali



Rys 1. Wielkość porów w adsorbencie



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Żele krzemionkowe zwane także silikażelami stanowią jedną z podstawowych grup adsorbentów stosowanych komercyjnie. Cząstki żelu krzemionkowego zbudowane są z tetraedrów SiO_4 ułożonych w postaci przestrzennej nieuporządkowanej sieci. Otrzymuje się je na drodze polikondensacji kwasu ortokrzemowego, w wyniku której początkowo powstają łańcuchy krzemowo-tlenowe, a następnie poprzez wzrost łańcucha oraz liczne rozgałęzienia tworzy się hydrożel. Inną metodą otrzymywania silikażeli jest reakcja kwasu siarkowego z krzemianem sodu, a następnie poddanie otrzymanej mieszaniny koagulacji oraz usunięciu powstałego siarczanu sodu.

Ze względu na silne powinowactwo z wodą, a także dużą pojemność adsorpcyjną silikażele znalazły zastosowanie głównie do osuszania gazów i cieczy organicznych. W przemyśle petrochemicznym stosuje się je do oddzielania węglowodorów alifatycznych od aromatycznych w lżejszych frakcjach ropy naftowej.

W zależności od rozmiarów porów silikażele dzielą się na dwie grupy: wąskoporowate oraz szerokoporowate charakteryzujące się występowaniem porów, o średnicach zbliżonych odpowiednio 1,5 oraz 6 nm.

Aluminożele są grupą adsorbentów, których główny składnik stanowią różne typy tlenku glinu (powyżej 90%). Otrzymywane są na drodze dehydratacji wodorotlenku glinu. Ze względu na zakres temperatur, w których otrzymuje się tlenek glinu, aluminożele dzielą się na dwie główne grupy: niskotemperaturowe i wysokotemperaturowe.

Tlenki niskotemperaturowe, oznaczane jako $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uzyskiwane są w temperaturach do 600°C . Są to uwodnione tlenki zawierające w cząsteczce 0-6 cząsteczek wody. Tlenki wysokotemperaturowe ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) to bezwodny Al_2O_3 , otrzymywany w temperaturach z zakresu $900\text{-}1000^\circ\text{C}$. Poza tą klasyfikacją występuje także $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, otrzymywany powyżej 1200°C . Aluminożele znalazły zastosowanie głównie do osuszania powietrza z lotnych związków fluoru.

Węgłe aktywne są otrzymywane na drodze pirolizy związków organicznych bez dostępu powietrza. W wyniku przeprowadzonej karbonizacji otrzymuje się węgle aktywne o bardzo małej powierzchni właściwej rzędu kilku m^2/g . Aby zwiększyć porowatość takiego materiału, poddaje się go aktywacji najczęściej dwutlenkiem węgla lub parą wodną w temperaturach $700\text{-}1100^\circ\text{C}$. W zależności od zastosowanej metody można otrzymać materiały mikro-, mezo- i makroporowate. Surowcami wyjściowymi do produkcji mogą być zarówno substancje naturalne jak: węgle kopalne, materiały pochodzenia drzewnego, pestki owoców; a także tworzywa syntetyczne: żywice syntetyczne (np. fenolowo-formaldehadowe), włókna wiskozowe czy polimery i kopolimery chlorku winylu czy akrylonitrylu. Dodatkowe informacje dotyczące tej grupy adsorbentów zostały zawarte w rozdziale „Synteza adsorbentów węglowych” niniejszego skryptu.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Bardzo ważną grupą adsorbentów porowatych są zeolity, zaliczane do klasy tzw. sit molekularnych. Grupę tę stanowią krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych oraz metali dwuwartościowych. Podstawowymi jednostkami strukturalnymi zeolitów są tetraedryczne ugrupowania SiO_4 . Tetraedry, łącząc się ze sobą wspólnymi atomami tlenu, tworzą trójwymiarową strukturę, przy czym:

- 8 tetraedrów tworzy sześcian
- 12 tetraedrów tworzy piramidę heksagonalną,
- 24 tetraedry tworzą kubooktaedr.

Część z atomów krzemu jest zwykle podstawiona atomami glinu (o mniejszej wartościowości), w wyniku czego w strukturze generowany jest ładunek ujemny. W wolnych przestrzeniach struktury zeolitu, prócz cząsteczek wody, znajdują się kationy metali grup I i II, które kompensują ten ładunek. Najczęściej spotykanymi kationami są: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} . Skład chemiczny zeolitów opisuje uproszczony wzór sumaryczny:



gdzie: n oznacza wartościowość kationu, x i y są liczbami charakterystycznymi dla danego zeolitu. Regularna struktura szkieletu sit molekularnych skutkuje jednorodnością średnicy porów (od 0,3 do 1,1 nm).

Wolne przestrzenie wewnątrz zeolitów tworzą systemy kanałów, wpływające na właściwości sorpcyjne tej grupy materiałów. Wyróżnia się trzy typy kanałów:

- system nie przenikających się kanałów o jednakowych rozmiarach;
- dwuwymiarowe systemy kanałów;
- trójwymiarowy układ przecinających się kanałów.

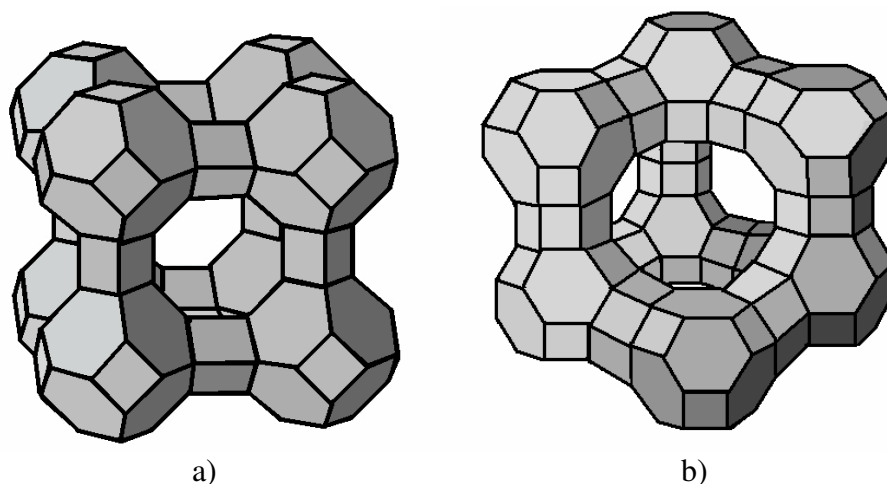
Najszerzej rozpowszechnionymi w praktycznych zastosowaniach zeolitami są zeolity typu: A, X i Y.

Zeolity typu A (rys 2.a) charakteryzują się niską zawartością krzemu, przy czym stosunek molowy SiO_2 do Al_2O_3 jest bliski 2. Komórka elementarna tego typu zeolitów składa się z 12 tetraedrów SiO_4 oraz 12 tetraedrów AlO_4 .

Zeolity typu X i Y w przeciwieństwie do zeolitów typu A wykazują zwiększoną odporność względem kwasów oraz odporność na podwyższoną temperaturę. Zeolity te zbudowane są ze 192 tetraedrów, przy czym podstawową jednostką strukturalną są kubooktaedry, zbudowane z 24 tetraedrów SiO_4 i AlO_4 . Moduł krzemowy waha się od 2,2 do 3 dla zeolitów typu X oraz od 3,1 do 6 dla typu Y.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Rys.2 Zeolity typu: a) A, b) X

Zeolity są minerałami występującymi w przyrodzie, jak i mogą być otrzymywane syntetycznie. Zeolity pochodzenia naturalnego powstały w wyniku wietrzenia skał pochodzenia wulkanicznego. Obecnie znanych jest 40 grup. Przykładami zeolitów występujących na terenie Polski są:

- klinoptylolit,
- chabazyt,
- filipsyt,
- natrolit.

Syntetyczne zeolity stanowią znacznie większą grupę materiałów (ponad 150). Ogólny schemat syntezy ma następujący przebieg:

- a) Otrzymanie żelu z wodnych roztworów glinianu i krzemianu sodu, w stałym, wysokim pH (dodatek NaOH lub KOH),
- b) Krystalizacja w autoklawie, przy niskim ciśnieniu pary wodnej, w temperaturach z zakresu 25-175°C,
- c) Sprasowanie kryształów z dodatkiem lepiszcza i uformowanie granulek.

Otrzymane w ten sposób zeolity poddaje się zwykle różnym modyfikacjom, w celu poprawy ich właściwości sorpcyjnych.

Literatura:

- M. L. Paderewski, Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1999.
- P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2001.
- K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

3. Synteza adsorbentów węglowych

(autor: Piotr Natkański)

3.1 Węgle aktywne

Węgle aktywne są jednymi z najczęściej stosowanych adsorbentów w wielu gałęziach przemysłu. Ich właściwości adsorpcyjne wynikają z mikroporowatej struktury oraz rozwiniętej powierzchni właściwej, na której znajdują się liczne reaktywne centra.

Węgle aktywne otrzymuje się zwykle na drodze karbonizacji amorficznych materiałów węglowych w temperaturze do 800°C w atmosferze gazu obojętnego (np. azot, argon). W celu polepszenia właściwości sorpcyjnych, otrzymane karbonizaty poddaje się dodatkowej aktywacji.

Materiałami wyjściowymi w otrzymywaniu węgla aktywnych mogą być:

- węgiel kamienny,
- węgiel brunatny,
- antracyt,
- torf,
- materiały pochodzenia drzewnego,
- pestki i łupiny niektórych owoców,
- polimery naturalne i syntetyczne.

Największy udział (ok. 60%) w produkcji węgla aktywnych mają węgle kopalne. Węgle kamienne o wysokiej zawartości węgla i antracyty stanowią bardzo dobry surowiec do otrzymania mikroporowatych węgla aktywnych, natomiast z węgla o niskiej zawartości węgla otrzymuje się adsorbenty charakteryzujące się szerokim rozkładem rozmiarów porów.

Jednym z najważniejszych etapów procesu otrzymywania adsorbentów węglowych jest karbonizacja, polegająca na pirolizie materiału wyjściowego. Materiał ten musi charakteryzować się dużą zawartością węgla, małą zawartością związków lotnych oraz dużą wytrzymałością mechaniczną. W procesie karbonizacji z materiału węglowego eliminowane są pierwiastki nie węglowe (np. tlen, azot, siarka, wodór) w postaci gazowych produktów rozkładu. Atomy węgla tworzą natomiast warstwy złożone z pierścieni aromatycznych powiązanych poprzecznie w sposób przypadkowy. W wyniku takiego ułożenia warstw węglowych powstaje porowata struktura. W trakcie karbonizacji większość porów wypełniona zostaje produktami rozkładu. W celu ich usunięcia, otrzymany karbonizat poddaje się aktywacji. Ważnymi parametrami procesu karbonizacji jest temperatura oraz czas. Temperatura procesu musi być odpowiednio wysoka, aby nastąpiło rozerwanie mniej trwałych wiązań chemicznych i oddestylowanie z otoczenia materiału węglowego lotnych produktów jego



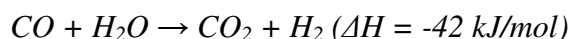
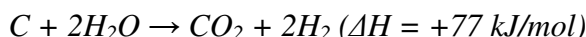
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

termicznego rozkładu. Ponadto w wysokiej temperaturze w karbonizacji następuje pewne uporządkowanie substancji węglowej, znacznie większe niż w surowcu wyjściowym, prowadzące finalnie do utworzenia struktur grafitopodobnych. Im dłużej trwa proces karbonizacji, tym struktura substancji węglowej jest lepiej uporządkowana, ale powoduje to spadek reaktywności karbonizatu i objętości najmniejszych porów. Proces aktywacji prowadzi się w wyższej temperaturze 700-1100°C, w atmosferze powietrza, dwutlenku węgla lub pary wodnej. W zależności od warunków procesu można otrzymać zarówno materiały ultramikro-, mikro-, mezo-, jak i makroporowate.

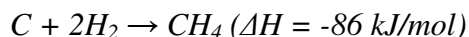
Aktywacja węgla parą wodną jest procesem endotermicznym, zachodzącym zgodnie z równaniem stechiometrycznym:



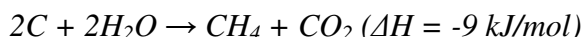
Reakcje zachodzące jednocześnie:



Ponieważ jednym z produktów badanych reakcji jest wodór, możliwe jest również tworzenie metanu w reakcji:

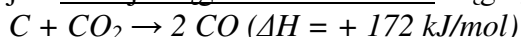


lub w reakcji:



Aktywację parą wodną prowadzi się w temperaturze rzędu 700-900°C. Jest ona katalizowana tlenkami i węglanami metali.

Innym sposobem aktywacji jest reakcja węgla z dwutlenkiem węgla, zgodnie z równaniem:



Szybkość reakcji węgla z dwutlenkiem węgla w danej temperaturze jest ok. 30% wolniejsza niż z parą wodną.

Otrzymywane tą drogą adsorbenty charakteryzują się dużą powierzchnią wewnętrzną, w skrajnych przypadkach osiągającą nawet wartość do 2500 m²/g, jednak najczęściej używane są te o powierzchni właściwej w granicach 800-1500 m²/g.

Węgłe aktywne stosuje się zwykle do:

- usuwania barwników,
- usuwania organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z wód pitnych i ścieków,
- oczyszczania powietrza z uciążliwych zapachów,
- produkcji wypełnień do masek przeciwgazowych,
- do usuwania toksyn z organizmu w medycynie.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

W ostatnich latach, obserwuje się wzrost zainteresowania adsorbentami węglowymi otrzymywanymi przez karbonizację związków organicznych, w tym zwłaszcza polimerów. Zaletą tego typu węgla aktywnych jest możliwość utylizacji wielu tworzyw sztucznych, z których wykonane są przedmioty codziennego użytku.

Znane są także inne metody otrzymywania adsorbentów węglowych z zastosowaniem polimerów. Jedną z nich jest modyfikacja powierzchni adsorbentów nie węglowych (np. żelu krzemionkowego, zeolitów) polimerem, który następnie jest karbonizowany. Przykładem tego typu adsorbentu jest materiał otrzymywany w niniejszym ćwiczeniu.

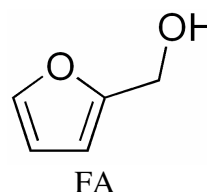
3.2. Synteza adsorbentu węglowego na nośniku krzemionkowym (część doświadczalna)

Obowiązujące zagadnienia

1. Polikondensacja - definicja, przykłady reakcji
2. Adsorbenty - definicja
 - podział ze względu na wielkość porów
3. Żel krzemionkowy - otrzymywanie,
4. Węgle aktywne - otrzymywanie
 - karbonizacja i aktywacja

Odczynniki:

- alkohol furfurylowy (FA)
- szeroko porowaty żel krzemionkowy
- stężony kwas solny HCl
- woda destylowana



Szkło laboratoryjne:

- dwuszyjna kolba okrągło denna 100 cm³
- dwie pipety wielomiarowe o pojemności 1 i 2 cm³
- cylinder miarowy 100 cm³
- termometr ze szlifem do 100°C
- kolba ssawkowa z lejkiem Büchnera
- sącdek filtracyjny (średni)
- bagietka



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Wykonanie ćwiczenia:

➤ Część A

Polikondensację alkoholu furfurylowego prowadzi się w zawiesinie wodnej nośnika (szerokoporowatego żelu krzemionkowego), wykorzystując do każdej z syntez roztwór o składzie podanym w poniższej tabeli.

Grupa	Woda destylowana [cm ³]	Szerokoporowaty żel krzemionkowy [g]	Alkohol furfurylowy [cm ³]	HCl _{stęż} [cm ³]
I	20	2	0,2	0,5
II	20	2	0,4	1
III	20	2	0,6	1,5

Do przeprowadzenia procesu należy użyć dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³, zanurzonej w łaźni olejowej umieszczonej na mieszadle magnetycznym z płytą grzejącą. Kolba powinna być zaopatrzona w chłodnicę zwrotną. Reakcję należy prowadzić w temperaturze 60°C przez 80 minut. Po tym czasie uzyskany materiał należy odsączyć stosując lejek Büchnera, przemywając wodą destylowaną, a następnie wysuszyć w 60°C.

➤ Część B

Na kolejnych ćwiczeniach, należy odważyć na wadze analitycznej ok. 1 grama wysuszonego preparatu. Po umieszczeniu odważki w porcelanowym naczyniu do spalań, należy przeprowadzić karbonizację w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w temperaturze 350°C przez 5 godzin. Po zakończeniu tego procesu należy ponownie zważyć próbkę, a następnie wyznaczyć stratę masy.

Jednocześnie pozostałą część preparatu (zważoną na wadze analitycznej) należy umieścić w porcelanowym tyglu i kalcynować w piecu muflowym w temperaturze 900°C. Podobnie jak w przypadku poprzedniej próbki należy wyznaczyć stratę masy.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4. Adsorpcja związków organicznych z fazy ciekłej

(autor: Piotr Natkański)

4.1 Wstęp

Globalny rozwój przemysłu i urbanizacja w XX wieku, stały się powodem znacznego zanieczyszczenia środowiska. Szczególnie rozwój przemysłu chemicznego oraz stosowanie produktów chemicznych w wielu innych branżach przyczyniły się do produkcji olbrzymich ilości toksycznych ścieków, a zarazem skażenia wód gruntowych i gleb.

Początkowo, odpady powstałe w wyniku danego procesu technologicznego, rozcieńczano w takim stopniu, aby jak najbardziej zmniejszyć ich szkodliwe oddziaływanie na środowisko. Coraz szybszy rozwój wielu dziedzin przemysłu wymusił poszukiwanie innych, efektywniejszych metod usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków.

Metody oczyszczania ścieków można podzielić na:

- chemiczne – polegające na dodawaniu odpowiednich substancji chemicznych w celu wydzielenia szkodliwych związków, przyspieszenia dekantacji wydzielanych osadów czy usunięcia bakterii;
- biochemiczne – polegające na rozkładzie szkodliwych związków organicznych przez drobnoustroje; w metodach tych wymagane jest napowietrzanie przetwarzanych ścieków, ze względu na duże zapotrzebowanie drobnoustrojów na tlen;
- fizyczne – polegające na wykorzystaniu zjawisk fizycznych takich jak ekstrakcja, czy adsorpcja.

W przypadku zanieczyszczeń zawierających jony metali ciężkich, najczęstszą metodą ich usuwania jest adsorpcja na węglu aktywnym. Adsorpcja związków organicznych, jak i nieorganicznych z ich wodnych roztworów zależy w głównej mierze od obecności ugrupowań węgiel-tlen na powierzchni adsorbentu. Idealnym przykładem może być tu adsorpcja barwników, która jest silnie uzależniona od obecności kwasowych tlenków powierzchniowych. Im więcej powierzchniowych grup tlenowych (powstających w wyniku utleniania węgla), tym bardziej wzrasta efektywność adsorpcji barwników kationowych. Dokładnie odwrotny efekt jest obserwowany dla barwników anionowych.

W przypadku kationów metali takich jak Cr(III), Ni(II), Cu(II), Co(II) efekt adsorpcyjny na węglach aktywnych rośnie przy utlenianiu, natomiast maleje po odgazowaniu adsorbentu. Podczas utleniania adsorbentu tworzą się kwasowe grupy powierzchniowe, które ulegając jonizacji w wodzie, tworzą kationy wodorowe. Na powierzchni węgla tworzą się ujemnie naładowane centra, na których może zachodzić adsorpcja kationów wymienionych metali.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4.2. Określenie kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na węglu aktywnym metodą spektrofotometryczną (część doświadczalna)

Obowiązujące zagadnienia:

1. Adsorpcja – definicja; adsorpcja fizyczna i chemiczna
 - izotermy adsorpcji – Langmuira, Freundlicha, BET
 - efekty energetyczne adsorpcji
 - metody badania procesów adsorpcji
 - termodynamika procesów adsorpcji
 - praktyczne wykorzystanie procesu adsorpcji
2. Podstawy spektrometrii UV-VIS
 - absorpcja promieniowania
 - cząsteczki absorbujące promieniowanie
 - prawo Lamberta-Beera
 - wyznaczanie stężenia badanej próbki
 - definicje wielkości wykorzystywanych przy pomiarach spektrofotometrycznych: absorbancja, transmitancja

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krzywej kinetycznej adsorpcji barwnika organicznego z roztworu wodnego na węglu aktywnym.

Sprzęt i szkło laboratoryjne:

- 9 kolb jednomiarowych 50 cm³
- 1 kolba 1 miarowa na 500 cm³
- kolba okrągłodenna 500 cm³
- cylinder miarowy 250 cm³
- naczynko wagowe
- mieszadło mechaniczne z mieszalnikiem
- 2 kuwety kwarcowe
- strzykawka z igłą z filtrem



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Wykonanie ćwiczenia:

A) Wykonanie krzywej kalibracyjnej

1. Przygotować roztwór 0,1 mM błękitu metylenowego (500 cm³).
2. Przygotować 8 roztworów wodnych błękitu metylenowego o różnych stężeniach.

Lp	Ilość 0,1 mM błękitu metylenowego [cm ³]	Ilość wody destylowanej [cm ³]
1	1	49
2	2	48
3	4	46
4	6	44
5	8	42
6	10	40
7	15	35
8	20	30

3. Obliczyć stężenia przygotowanych roztworów wyrażonych jako liczba miligramów błękitu przypadająca na 1 dm³ roztworu.
4. Zarejestrować widmo każdego z roztworów błękitu metylenowego w zakresie 400-800 nm i odczytać wartości absorpcji przy wybranej długości fali.

B) Właściwy pomiar adsorpcyjny

1. Przygotować 0,1 mM roztwór błękitu metylenowego (250 cm³).
2. Kolbę okrągłodenną dwuszyjną zawierającą przygotowany roztwór umieścić w łaźni wodnej w temperaturze 30°C. Do kolby wsypać 0.5 g otrzymanego adsorbentu. Zawartość kolby mieszać za pomocą mieszadła mechanicznego. W odstępach, co 10 minut pobrać 5 próbek roztworu z kolby, a następnie zarejestrować widmo każdej z nich w zakresie 400-800 nm. Zanotować wyniki absorpcji przy wybranej uprzednio długości fali.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Opracowanie wyników:

1. Sporządzić krzywą wzorcową – zależność absorbancji od stężenia [mg/dm^3] błękitu metylenowego w roztworze.
2. Korzystając z krzywej wzorcowej odczytać stężenia błękitu pozostającego w roztworze po adsorpcji na węglu aktywnym (nie zaadsorbowanego). Na podstawie poniższego wzoru wykreślić krzywą opisującą zależność $q_t = f(t)$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

gdzie:

q_t – postęp adsorpcji,

C_0 - stężenie błękitu metylenowego przed rozpoczęciem sorpcji [mg/dm^3],

C_t - stężenie błękitu metylenowego po czasie t [mg/dm^3],

V – objętość roztworu błękitu metylenowego [dm^3],

m – masa adsorbentu [mg].

Do wykresu należy dołączyć tabelkę z wynikami.

Literatura

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2005.
2. P.W. Atkins, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2001.
3. R. Chand Bansal, M. Goyal, Adsorpcja na węglu aktywnym, WNT, Warszawa 2009.
4. J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa 1979.
5. E.T. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa, 1998.
6. Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN, Warszawa 1992.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

5. Adsorpcja związków organicznych z fazy gazowej

(autor: Rafał Janus)

5.1. Wstęp

Badania nad procesami eliminacji substancji rozproszonych w fazie gazowej szczególnie zintensyfikowano w pierwszej połowie XX w. Prężny rozwój przemysłu oraz motoryzacji, postępująca chemizacja rolnictwa i innych dziedzin działalności człowieka przyniosły w efekcie gigantyczny wzrost produkcji i zużycia coraz większych ilości różnorodnych chemikaliów, co przyczyniło się do znaczącego zanieczyszczenia środowiska w obrębie całej biosfery. Ze względu na praktycznie nieograniczoną możliwość propagacji zanieczyszczeń gazowych (gazów lub par) wprowadzanych do atmosfery ziemskiej, problematyka eliminacji polutantów połączonej z ich utylizacją stanowi do tej pory obiekt intensywnych badań.

Wśród gazowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego grupą szczególnie liczną i różnorodną ze względu na chemizm i sposoby oddziaływania na środowisko naturalne, w tym organizmy żywe, jest grupa lotnych związków organicznych (*ang. Volatile Organic Compounds, VOCs*). Według definicji przyjętej w krajach Unii Europejskiej, do tej grupy związków zalicza się gazowe lub niskowrzące ($t_{wrz} \leq 250^{\circ}\text{C}$, $p = 1013,25\text{hPa}$) substancje organiczne takie jak:

- Węglowodory alifatyczne (nasycone i nienasycone),
- Węglowodory aromatyczne,
- Pochodne węglowodorów:
 - ✓ Związki karbonylowe (aldehydy, ketony, kwasy),
 - ✓ Alkohole, estry,
 - ✓ Chlorowcopochodne (freony, halony),
 - ✓ Związki zawierające azot, siarkę.

Należy pamiętać, iż oprócz wymienionych wyżej związków, do atmosfery dostają się również pary różnorodnych mieszanin organicznych, takich jak produkty petrochemiczne czy rozpuszczalniki. Dodatkowo na uwagę zasługuje fakt, iż wiele spośród nich ulega w atmosferze skomplikowanym przemianom chemicznym, dając w rezultacie jeszcze bardziej toksyczne produkty.

Związkom chemicznym z grupy VOCs przypisuje się uczestnictwo w tworzeniu smogów fotochemicznych, regulacji poziomu ozonu w górnych warstwach atmosfery, szkodliwe oddziaływanie na drzewostany (szczególnie szpilkowe) oraz bardzo niekorzystny wpływ na organizmy żywe, przejawiający się rosnącym ustawicznie wskaźnikiem zachorowań na choroby nowotworowe. Ponadto wiele związków z tej grupy wykazuje właściwości mutagenne, inne natomiast – o ile nie są wysoce toksyczne – stanowią uciążliwe odory,



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

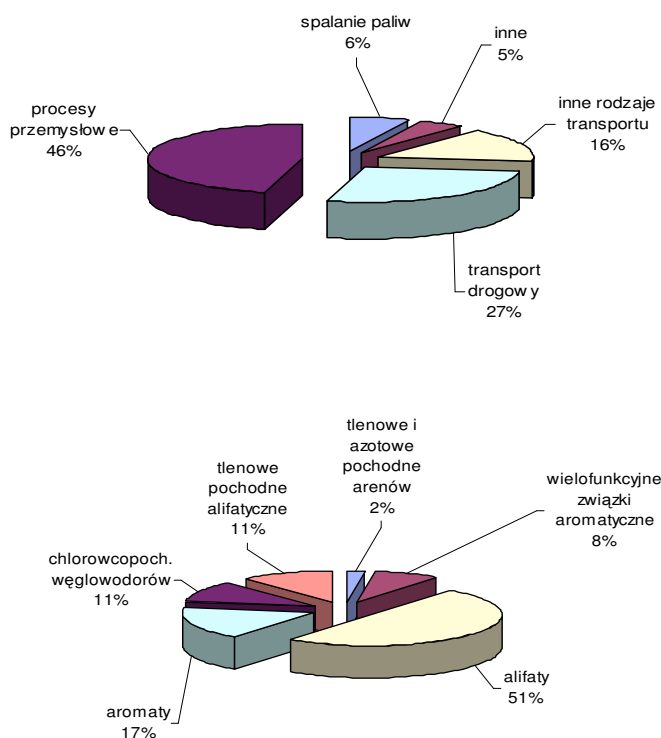
pogarszając drastycznie jakość powietrza atmosferycznego. Zjawisko to, coraz bardziej dostrzegalne, przejawia się obniżeniem komfortu przebywania w obszarach gęsto zaludnionych i wysoko uprzemysłowionych.

Istnieją dwa główne źródła emisji VOCs:

➤ Naturalne – erupcje wulkanów (emisja m.in. węglowodorów i związków siarkowych), naturalne pożary lasów (składnikiem dymu jest m.in. rakotwórczy benzo[a]piren), samoistna emisja gazu ziemnego ze złóż (głównie CH₄), procesy wegetacyjne organizmów żywych, m.in. bakterii (fermentacja metanowa w osadach dennych zbiorników wód stojących), rozkład biomasy (runo leśne).

➤ Antropogeniczne – przemysł chemiczny (szczególnie organiczny) i petrochemiczny, transport, zakłady hutnicze, lakiernie, utylizacja odpadów.

Strukturę światowej emisji VOCs (rok 2008) ze źródeł związanych z działalnością człowieka przedstawiono na Rys.3.



Rys.3 Struktura światowej emisji VOCs wg danych dostępnych w roku 2008



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

W celu zmniejszenia obciążenia środowiska naturalnego związkami organicznymi opracowano szereg metod ich eliminacji z fazy gazowej. Wśród nich wyróżnia się:

- Metody utleniania termicznego – gdy stężenie VOCs w zrzucanym gazie pozwala na podtrzymywanie spalania – pochodnie płonące przy rafineriach czy oczyszczalniach ścieków
- Metody utleniania katalitycznego – utlenianie VOCs w obecności powietrza oraz odpowiedniego katalizatora, zwykle metalu szlachetnego osadzonego na nośniku
- Metody utleniania biologicznego – zanieczyszczony gaz migruje przez złożę zasiedlone odpowiednimi kulturami bakterii, które metabolizują związki organiczne
- Metody kondensacyjne – kriokondensacja, czyli kondensacja przez wymrażanie – jako medium chłodzące stosuje się ciekły azot; metody stosowane do odzyskiwania cennych substancji unoszonych z gazami odlotowymi („fine chemicals”). Kondensacja stosowana jest na ogół w przypadku substancji będących cieczami w warunkach normalnych
- Metody absorpcyjne – metody „mokre”; absorpcja w skrubkach, czyli absorberach o przeciwnym przepływie gazu oczyszczanego i ciekłego medium absorbującego (na ogół odpowiednie roztwory wodne)
- Metody membranowe – tzw. permeacja gazowa; selektywna membrana stanowi filtr dla cząsteczek gazów o różnych rozmiarach. Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień panujących po obu stronach membrany. Materiałami membranowymi są takie tworzywa sztuczne jak: trioctan celulozy, poliamidy, poliamidy aromatyczne, polieteroamidy, polisulfony, polichlorek winylu, kopolimery poliakrylonitrylu i polichloru winylu
- Metody adsorpcyjne – adsorpcja na stałych adsorbentach z możliwością ich regeneracji.

Na szczególną uwagę zasługuje grupa metod adsorpcyjnych opartych na selektywnym „wyłapywaniu” odpowiednich substancji z fazy gazowej podczas kontaktu zanieczyszczanego gazu z powierzchnią stałego adsorbentu. Dobry adsorbent przeznaczony do usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej powinien charakteryzować się następującymi cechami:

- Mocno rozwinięta powierzchnia właściwa
- Odpowiednie rozmiary porów, w zależności od rozmiarów adsorbowanych cząsteczek – od mikroporów (średnica porów mniejsza od 2 nm) do mezoporów ($2 < d < 50$ nm)
- Odpowiednia architektura porów – obecność w materiale systemu kanałów odpowiadających za „komunikację” między porami znacznie redukuje ograniczenia dyfuzyjne
- Duża objętość całkowita porów
- Obecność na powierzchni adsorbentu odpowiednich ugrupowań chemicznych (grup funkcyjnych) stanowiących centra adsorpcyjne
- Duże powierzchniowe stężenie centrów sorpcyjnych.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Powszechnie używane komercyjnie adsorbenty produkowane są w oparciu o materiały węglowe, krzemionkowe oraz porowate kopaliny mineralne (zwykle glinokrzemiany) o odpowiednich właściwościach powierzchniowych.

Adsorbenty węglowe pozyskiwane są głównie z węgla kamiennych i brunatnych na drodze obróbki termicznej i aktywacji. Procesy takie polegają na wygrzewaniu węgla w atmosferze nie utleniającej, co powoduje odpędzenie części lotnych i utworzenie systemu porów. W zależności od pochodzenia węgla i stopnia jego geologicznego metamorfizmu uzyskuje się węgle aktywne o bardzo zróżnicowanych właściwościach. Następcza aktywacja oparta jest na odpowiednim „nadtrawianiu” uzyskanego węgla porowatego z wytworzeniem pożądaných powierzchniowych ugrupowań, stanowiących centra aktywne adsorpcyjnie.

Oprócz węgla kopalnych jako źródła materiału węglowego stosuje się również wszelkiego typu materiały odpadowe, bogate w węgiel. Są to przede wszystkim biomasa (drewno, łupiny orzechów, łuski ryżowe, osady ściekowe) i coraz częściej zużyte tworzywa sztuczne. Tego typu materiały, poddane odpowiedniej obróbce termicznej i aktywacji znakomicie spełniają funkcje adsorbentów, przyczyniając się do ochrony środowiska podwójnie – z jednej strony istnieje potrzeba ich utylizacji ze względu na problemy ze składowaniem, z drugiej – przetworzone na węgiel aktywny służą do adsorpcji niebezpiecznych związków z wód ściekowych, powietrza i gazów odlotowych.

Przygotowane w ten sposób węgle aktywne znajdują ogromną liczbę zastosowań w ochronie powietrza atmosferycznego, między innymi:

- Przemysł chemiczny i petrochemiczny – odzyskiwanie cennych składników z gazów poprodukcyjnych (adsorpcyjny odzysk rozpuszczalników i cennych związków organicznych), adsorpcja i katalityczne utlenianie bezwartościowych substancji organicznych zawartych w gazach zrzucanych do atmosfery
- Oczyszczanie powietrza – ochrona dróg oddechowych przed substancjami szkodliwymi i odorami we wszystkich dziedzinach przemysłu i technice wojskowej (maski z węglem aktywnym)
- Oczyszczanie spalin w transporcie – dopalanie paliwa niecałkowicie spalonego w silniku następująca na powierzchni materiału węglowego, stanowiącego adsorbent z osadzonym na powierzchni katalizatorem
- Rozdział mieszanin gazowych – izolowanie poszczególnych składników z mieszaniny gazowej, m.in. wydzielanie frakcji C₃ i C₄ z gazu ziemnego

Zanim adsorbent trafi do adsorbera przemysłowego, musi zostać zbadany pod kątem właściwości sorpcyjnych, takich jak pojemność adsorpcyjna, żywotność podczas użytkowania w cyklach adsorpcja – regeneracja, selektywność adsorpcji oraz odporność na obecność typowych składników powietrza i gazów odlotowych, np. pary wodnej czy ditlenku węgla. Do tego typu badań można zastosować technikę dynamicznej adsorpcji połączonej z temperaturowo-programowaną desorpcją.

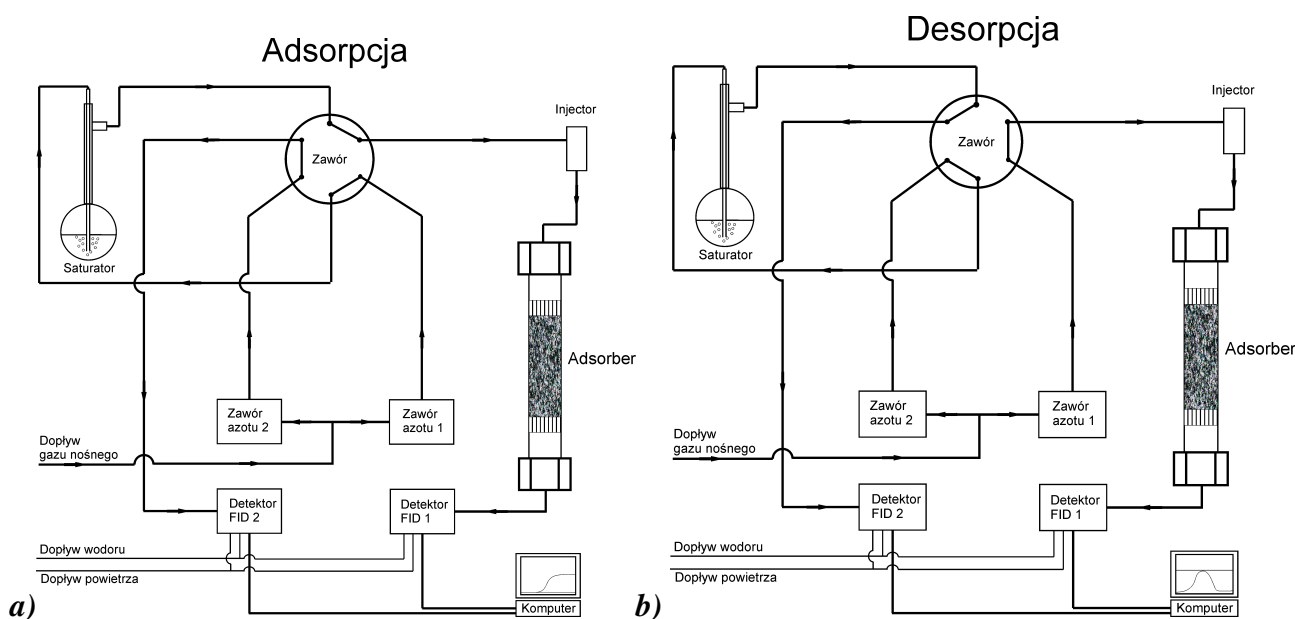


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

5.2. Testy dynamicznej adsorpcji – desorpcji (część doświadczalna)

Schemat aparatury do testów dynamicznej adsorpcji – desorpcji przedstawiono na Rys. 4. Aparatura pracuje w dwóch trybach – *ADSORPCJA* i *DESORPCJA* (Rys.4). Podczas adsorpcji (Rys. 4a) gaz nośny (N_2) przepływa przez zawór regulujący natężenie przepływu i termostatowany saturator, w którym następuje nasycenie gazu nośnego parami MEK. Nasycony gaz trafia do adsorbera umieszczonego w piecu i (po przejściu przez złożę) do detektora płomieniowo – jonizacyjnego FID 1 (*FID*, *Flame Ionization Detector*).

Podczas pracy w trybie *DESORPCJA* (Rys. 4b) gaz nośny nasycony parami MEK trafia bezpośrednio do detektora FID 2 (gdzie następuje utlenienie ketonu), a złożę w adsorberze omywane jest czystym gazem nośnym.

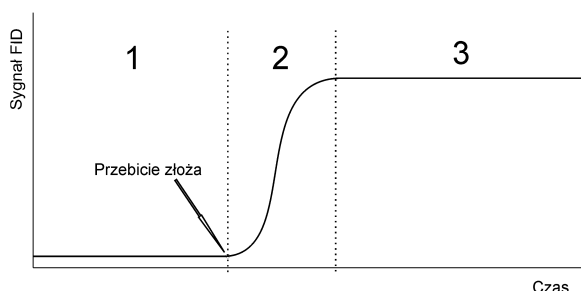


Rys.4 Schemat układu do badań dynamicznej adsorpcji – desorpcji; ustawienie zaworu w pozycji „*ADSORPCJA*” (a) i „*DESORPCJA*” (b)

Idea testów dynamicznej adsorpcji – desorpcji jest dość prosta i w największym skrócie opiera się na wysyceniu złoża adsorbentu (osiągnięciu pojemności sorpcyjnej) i następczej termicznej desorpcji adsorbentu. Podczas pomiaru rejestruje się krzywą nasycania, tj. krzywą sygnału detektora, do którego jest doprowadzany gaz nośny po przejściu przez złożę w adsorberze. Krzywą nasycania złoża przedstawiono na poniższym rysunku.



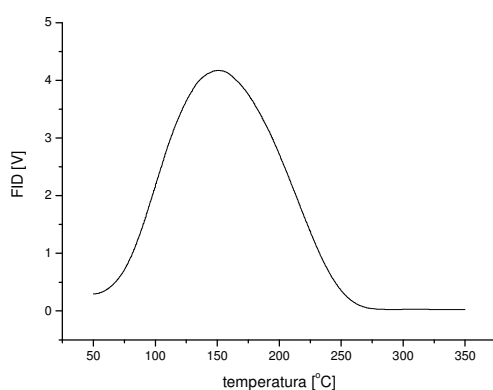
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



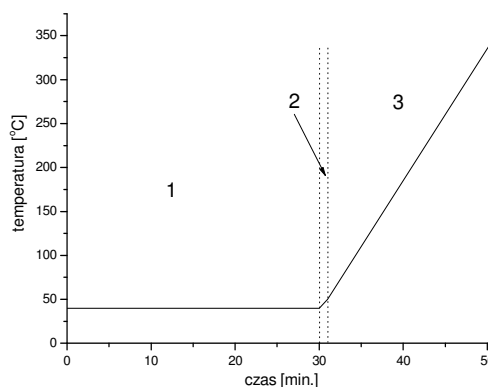
Rys.5. Przykładowa krzywa kinetyczna nasycania złoza adsorpcyjnego

Detektor FID, czuły na obecność związków organicznych, w początkowej fazie nasycania złoza (ilościowa adsorpcja par ketonu metylowo – etylowego, MEK) rejestruje sygnał zerowy (obszar 1, Rys. 5). W momencie tzw. przebiecia złoza (gdy adsorbent nie wychwytyje już par MEK ilościowo; obszar 2, Rys. 5), detektor odpowiada ustawicznym zwiększaniem intensywności sygnału. Maksymalna pojemność adsorpcyjna złoza w adsorberze zostaje osiągnięta, gdy sygnał detektora osiąga plateau i pozostaje stały w czasie (obszar 3, Rys. 5).

Po procesie adsorpcji formy chemisorbowane na powierzchni adsorbentu współistnieją z formami fizySORBOWANYMI, których nie bierze się pod uwagę przy wyznaczaniu pojemności sorpcyjnej ze względu na niewielką moc oddziaływań fizySORPCJI. Dlatego też rejestrację profilu TPD należy poprzedzić wstępną stabilizacją wysyconego złoza – w przypadku wykonywanego ćwiczenia będzie to czas 30 min. w temperaturze 40°C (obszar 1, Rys. 6a); przez ten czas złoże jest omywane czystym gazem nośnym, z którym uchodzą uwalniane cząsteczki fizySORBOWANE. Zupełną utratę cząsteczek fizySORBOWANYCH zapewnia szybkie ogrzewanie od 40 do 50°C (10°C/min. – obszar, Rys. 6b), bezpośrednio poprzedzające rozpoczęcie procesu TPD. Po tym czasie następuje rejestracja profilu desorpcyjnego (Rys. 6b w programie termicznym o zakresie 50–350°C i liniowym naroście temperatury 15°C/min. (obszar 3, Rys. 6a).



a)



b)

Rys.6 Reżim temperaturowy testu TPD wykonywanego w ćwiczeniu (a) oraz zarejestrowany profil desorpcyjny (b)



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Obowiązujące zagadnienia:

1. Adsorpcja związków organicznych z fazy gazowej
 - Cechy dobrego adsorbentu
 - Rodzaje powszechnie stosowanych adsorbentów
2. VOCs – definicja, źródła, zagrożenia dla organizmów żywych
3. Sposoby eliminacji VOCs
4. Charakteryzacja adsorbentów pod kątem pojemności adsorpcyjnej względem określonej cząsteczki – idea eksperymentu

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodyką testów dynamicznej adsorpcji – desorpcji związków organicznych na adsorbentach stałych oraz wyznaczenie pojemności sorpcyjnej wybranego (wcześniej spreparowanego) materiału węglowego pochodzenia polimerowego.

Wykonanie ćwiczenia

Część eksperymentalna ćwiczenia składa się z następujących czynności:

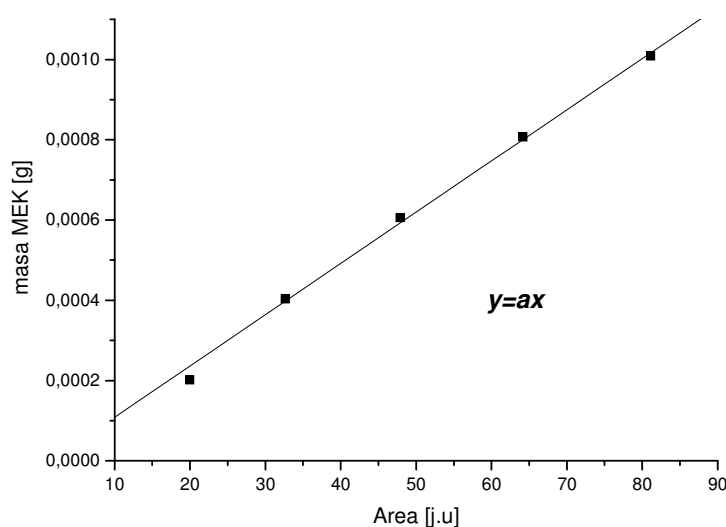
1. Odważenie próbki ok. 100 mg adsorbentu z dokładnością do 0,0001 g (w naczynku wagowym)
2. Usunięcie z próbki wody higroskopijnej i innych substancji zaadsorbowanych na powierzchni (m.in. CO₂) – preparat wygrzewać 0,5 h w suszarce o temperaturze 150°C (pokrywka naczynka odkryta)
3. Powtórne zważenie próbki i ilościowe przeniesienie do adsorbera
4. Ważenie pustego naczynka i obliczenie rzeczywistej masy adsorbentu w adsorberze
5. Rozpoczęcie nasycania złoża adsorbentu parami MEK i rejestracja krzywej nasycania
6. Po stabilizacji sygnału FID (krzywa nasycania osiąga plateau) – zakończenie nasycania złoża
7. Przełączenie aparatu w tryb desorpcji. Przez pierwsze 30 min. próbka w adsorberze (t=40°C) jest przepłukiwana czystym azotem w celu usunięcia fizysoorbowanych form ketonu
8. Wyzwolenie pomiaru temperaturowo – programowanej desorpcji (TPD) w zakresie temperatur 50–350°C z narostem temperatury 15°C/min.
9. Zapis profilu desorpcyjnego i obróbka danych:
 - Całkowanie pola pod krzywą desorpcji
 - Odniesienie obliczonego pola pod krzywą do linii kalibracyjnej
 - Obliczenie pojemności adsorpcyjnej materiału [g_{MEK}/g_{ads.}]



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Opracowanie wyników

Opracowanie wyników ogranicza się do wyznaczenia linii bazowej profilu desorpcyjnego, scałkowania pola powierzchni pod krzywą (Rys. 6a) i odniesienia tegoż pola do linii kalibracyjnej (Rys. 6b) oraz masy próbki w adsorberze. Linie kalibracyjną sporządza się w oparciu o nastrzyki znanej objętości (masy) MEK i rejestrację sygnałów FID.



Rys.7 Krzywa kalibracyjna

Pojemność sorpcyjną adsorbentu obliczamy wg wzoru:

$$C = \frac{a \cdot x}{m_{ads.}} \left[\frac{g_{MEK}}{g_{ads.}} \right]$$

C – pojemność sorpcyjna [$g_{MEK}/g_{ads.}$]

a – współczynnik kierunkowy linii kalibracyjnej

x – pole powierzchni pod profilem TPD

$m_{ads.}$ – masa adsorbentu w adsorberze [g]

Literatura:

1. R. Chand Bansal, M. Goyal, Adsorpcja na węglu aktywnym, WNT, Warszawa 2009.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

6. Charakterystyka teksturalna adsorbentów

(autor: Barbara Dudek)

6.1 Wprowadzenie

Badania nad zjawiskiem adsorpcji, zarówno teoretyczne, jak i praktyczne wymagają zastosowania odpowiedniej teorii i modeli adsorpcji na granicy faz ciało stałe - gaz. Powierzchnię ciał stałych cechuje duża nieregularność, dlatego też jej właściwości są w różnych miejscach odmienne. Atomy lub cząsteczki znajdujące się na granicy faz, a szczególnie na powierzchni adsorbentu, są w innej sytuacji dynamicznej niż atomy znajdujące się wewnątrz fazy. Ponieważ zjawisko adsorpcji na granicy faz ciało stałe – gaz to obszerne zagadnienie, dlatego omówiono tylko podstawowe teorie adsorpcji.

6.2 Jednowarstwowa teoria adsorpcji (Langmuira)

Do rozważań nad zjawiskiem adsorpcji na granicy faz ciało stałe - gaz bierze się pod uwagę warstwę międzyfazową składającą się z dwóch obszarów. Pierwszy to tzw. przestrzeń adsorpcyjna, czyli część fazy gazowej pozostająca w polu sił powierzchni adsorbentu. Drugi obszar to część ciała stałego nazywana warstwą powierzchniową adsorbentu.

Aktualną do dziś teorię adsorpcji podał w 1916 r. Langmuir. Jest to główna teoria adsorpcji jednowarstwowej. Opiera się ona na następujących założeniach:

- na powierzchni stałego adsorbentu istnieją tzw. centra aktywne (tj. miejsca, na których zachodzi proces adsorpcji);
- każde centrum adsorpcji adsorbuje tylko jedną cząsteczkę (adsorbent pokrywa się monowarstwą);
- cząsteczki zaadsorbowane na centrach aktywnych nie oddziałują wzajemnie na siebie;
- w jednostce czasu taka sama liczba cząstek ulega adsorpcji co desorpcji (ustala się równowaga dynamiczna);
- ciepło adsorpcji jest identyczne dla każdego centrum adsorpcji.

W oparciu o powyższe założenia Langmuir wyprowadził równanie:

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp}$$

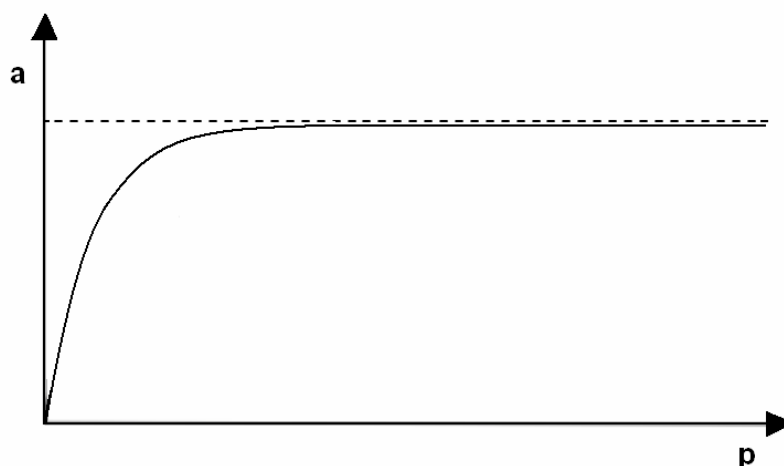


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

gdzie:

- a - adsorpcja rzeczywista,
- a_m - pojemność adsorpcyjna (wielkość adsorpcji odpowiadająca zapełnieniu monowarstwy,
- K - stała równowagi adsorpcji,
- p - ciśnienie adsorbentu.

Wyrażenie to opisuje izotermę adsorpcji Langmuira. Przedstawiając zależność a w funkcji ciśnienia, $a = f(p)$, otrzymujemy charakterystyczny kształt krzywej (Rys. 8).



Rys.8 Izoterma adsorpcji Langmuira

Z przebiegu izotermi widać, że początkowo wartość adsorpcji proporcjonalnie rośnie ze wzrostem jego wartości. Przy dużych jego wartościach ustala się stan równowagi między adsorpcją, a desorpcją. Następuje wysycenie powierzchni adsorbentu jednocząsteczkową warstwą adsorbentu i krzywa adsorpcji jest równoległa do osi ciśnień.

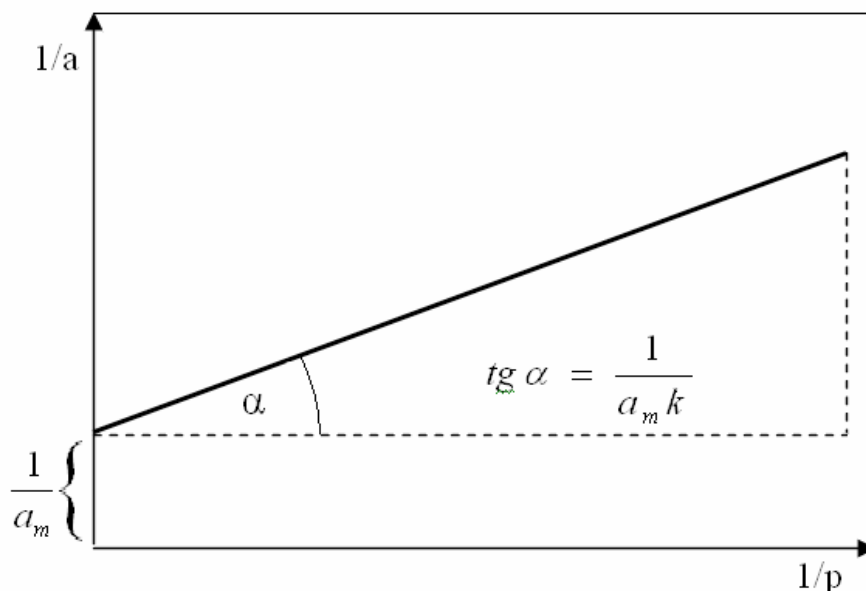
Równanie izotermi Langmuira można również przedstawić w postaci równania prostej:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K} \left(\frac{1}{p} \right)$$

Wykres zależności $1/a$ od $1/p$ jest linią prostą i umożliwia obliczanie stałych a_m i k (Rys. 9).



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Rys. 9 Wyznaczanie stałych a_m i k równania izotermy Langmuira

6.3. Teoria adsorpcji wielowarstwowej (BET)

Badacze Brunauer, Emmet i Teller opracowali w 1938 r. teorię adsorpcji wielowarstwowej. Podstawowym założeniem teorii adsorpcji BET jest możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej.

Teoria zakłada również, że:

- każde centrum aktywne może zaadsorbować więcej niż jedną cząsteczkę, czyli adsorbent pokrywa się wielowarstwą (pierwsza warstwa zaadsorbowanych cząstek staje się podłożem dla kolejnych warstw tworząc podwójne, potrójne, itd. kompleksy adsorpcyjne);
- podobnie jak w teorii Langmuira pomija się oddziaływania między cząsteczkami adsorbentu w warstwie powierzchniowej wzdłuż powierzchni adsorbentu;
- ilość zaadsorbowanych cząstek adsorbentu zależy od jego ciśnienia par (p_o);
- ciepło adsorpcji pierwszej warstwy różni się od ciepła kolejnych warstw (przy wyższych wartościach względnych ciśnień p/p_o ciepło zbliżone do ciepła kondensacji par).



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Brunauer Emmet, Teller zastosowali teorię Langmuira do fizycznej adsorpcji wielowarstwowej cząstek gazowych na adsorbentach stałych i wyprowadzili równanie, zwane skrótowo od nazwisk autorów, równaniem BET.

Ma ono postać:

$$a = \frac{a_m C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0}\right]}$$

gdzie:

- a - całkowita objętość zaadsorbowanego gazu pod ciśnieniem p ;
- p_0 - prężność pary nasyconej adsorbentu;
- a_m - pojemność monowarstwy (objętość zaadsorbowanego gazu dla monowarstwy);
- C - stała równowagi adsorpcji.

Równanie BET można zapisać w postaci liniowej $y = b + a \cdot x$.

$$\frac{(p / p_0)}{a (1 - p / p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \left(\frac{C - 1}{a_m C}\right) \frac{p}{p_0}$$

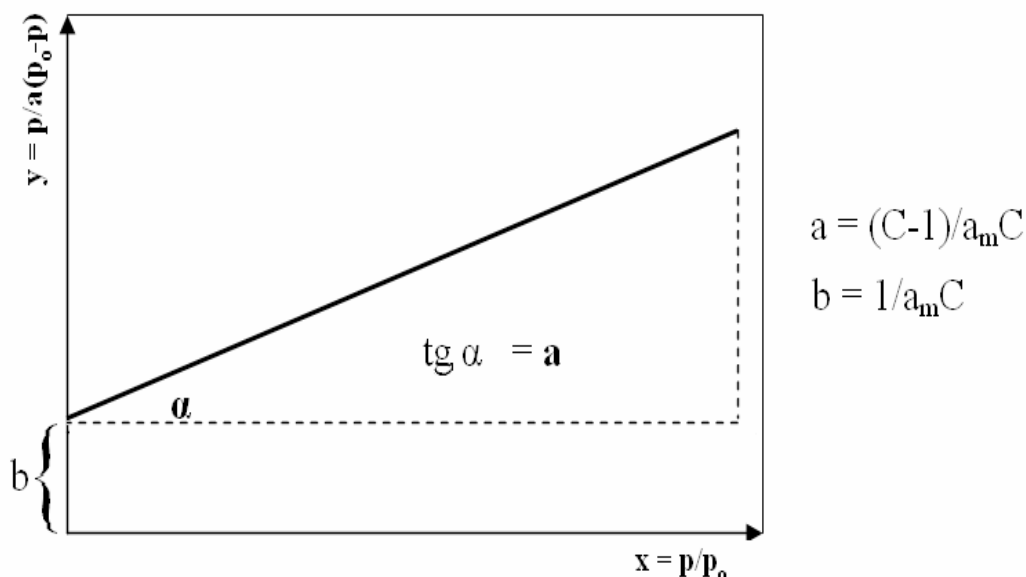
gdzie:

$$\begin{aligned} y &= p/a(p_0-p), \\ b &= 1/a_m C, \\ a &= (C-1)/(a_m C). \end{aligned}$$

Stałe a_m i C mogą być wyznaczone doświadczalnie. Gdy $C \gg 1$ i $p \ll p_0$, równanie adsorpcji BET przechodzi w postać izotermy adsorpcji Langmuira.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Rys.10 Wyznaczanie stałych izotermy adsorpcji BET

Równanie BET wykazuje charakter liniowy dla wąskiego zakresu ciśnień względnych (0.05 – 0.3) p/p_0 . Poniżej tego obszaru równanie BET przewiduje zbyt małą adsorpcję, przy wysokich ciśnieniach zbyt dużą.

Pomimo tych odchyłeń, równanie izotermy adsorpcji BET (jego liniowa forma) jest powszechnie stosowane do wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów. Najczęściej wykorzystywana jest tzw. *metoda standardowa (metoda BET)* polegająca na analizie izoterm adsorpcji (najczęściej azotu w temperaturze 77K). Znana jest również uproszczona metoda, zwana *jednopunktową metodą BET* (dla jednej wartości ciśnienia względnego, najczęściej $p/p_0 = 0.2$, odczytuje się wartość adsorpcji a_m).

6.4. Izotermy adsorpcji

Odzwierciedleniem zmian w strukturze porowatej badanych adsorbentów są przebiegi krzywych izoterm adsorpcji - desorpcji azotu. Zmierzone izotermy można zakwalifikować do odpowiedniego typu izoterm według ogólnie przyjętej klasyfikacji.

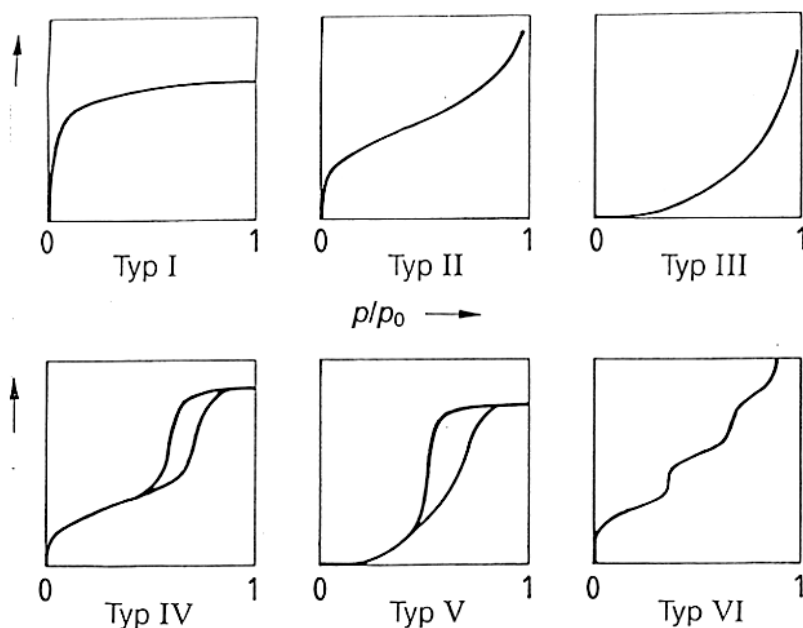
Do niedawna stosowano opracowaną w 1940 r. klasyfikację wg Brunauera wyróżniającą 5 typów izoterm adsorpcji. Obecnie stosowana jest klasyfikacja wg IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) wyróżniająca VI typów izoterm adsorpcji.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- Typ I - charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych nazywany izotermą *Langmuira*;
- Typ II - (najczęściej spotykany) i III-ci (bardzo rzadko występujący) charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych;
- Typ IV - (rozpowszechniony) i V (rzadko występujący) – charakterystyczny dla mezoporowatych adsorbentów;
- Typ VI - adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni jednorodnej.

Typ I, II i III jest zgodny z klasyfikacją wg Brunauera.



Rys.11 Klasyfikacja izoterm adsorpcji

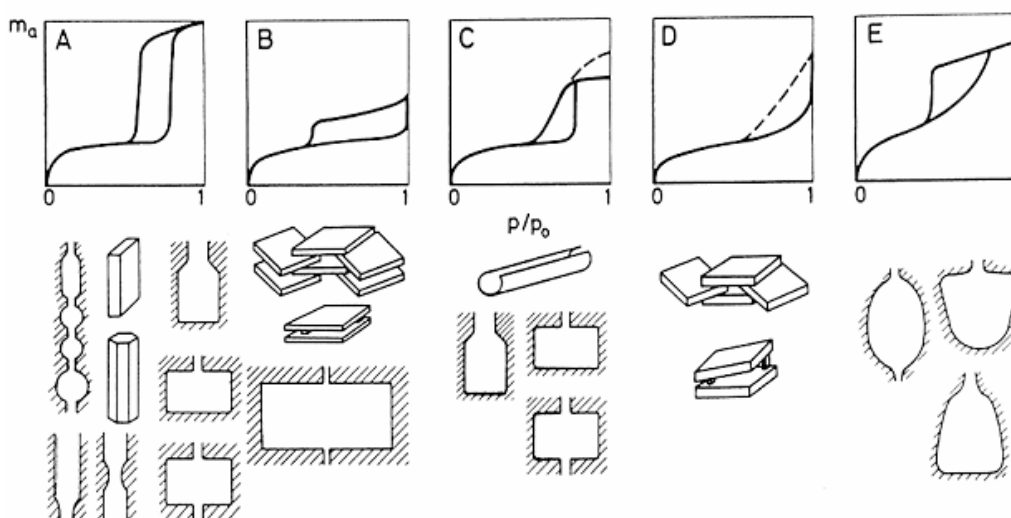
Istotne znaczenie dla adsorpcji gazów na ciałach stałych ma tzw. kondensacja kapilarna. Mechanizm tego zjawiska zbliżony jest do mechanizmu skraplania. Przyczyną jest fakt różnej prężności par nad krzywizną powierzchni adsorpcji. Nad cieczą o powierzchni wypukłej prężność pary nasyconej jest większa niż odpowiednia prężność pary nad powierzchnią płaską. Odwrotnie jest, gdy powierzchnia cieczy jest wklęsła. Wtedy prężność pary jest mniejsza niż nad powierzchnią płaską, a tym bardziej wypukłą.

W zależności od charakteru porów przy obniżaniu ciśnienia adsorbentu jego desorpcja z porów może nastąpić przy niższym ciśnieniu niż kondensacja. Zjawisko to nazywane jest histerezą kapilarną. Obserwuje się go, gdy w procesie desorpcji kształt menisku adsorbentu



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

jest inny niż przy adsorpcji. Kształty histerez adsorpcji uzależnione są od charakteru porów obecnych w adsorbencie. Porównując kształty pętli histerezy badanych adsorbentów z wzorcowymi zaproponowanymi przez de Boera w 1958 roku można określić teksturę adsorbentów. Dla odpowiedniego typu pętli histerezy odpowiada poszczególny kształt porów.



Rys.12 Pętle histerezy izoterm adsorpcji oraz przypisywane im kształty porów

Typ A - charakterystyczny dla porów o kształcie cylindrycznym o różnej formie przekroju poprzecznego (okrągły, trójkątny, wielokątny), ale o zbliżonym promieniu;

Typ B - charakterystyczny dla porów o kształcie butelkowym (wąskie wejście do szerokiego wnętrza); również dla porów powstałych między dwoma płaszczyznami o różnym wzajemnym nachyleniu;

Typ C, D - rzadziej spotykane, pochodne odpowiednio typów A i B; Typ C – kształt porów stożkowy; Typ D - kształt porów powstałych z dwóch nierównoległych płaszczyzn;

Typ E - kształt porów sferyczny z licznymi przewężeniami i otwartymi końcami oraz różne formy „kałamarza”. Typ E jest najczęściej spotykany.

6.5. Właściwości teksturalne adsorbentów

Pełną informację o teksturze badanych materiałów adsorpcyjnych można uzyskać w oparciu o następujące parametry:

- powierzchnia właściwa (powierzchnia przypadająca na jednostkę masy adsorbentu wyrażana w m^2/g);
- kształt, objętość i dystrybucja porów (porozymetria).



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Określenie tekstury adsorbentów można uzyskać na podstawie wielu metod. Najczęściej korzysta się z tzw. standardowej metody analizy izoterm adsorpcji w niskotemperaturowej sorpcji azotu (77 K) w oparciu o liniową formę równania izotermi BET (*metoda BET*). Znając wielkość pojemności adsorpcyjnej odpowiadającej utworzeniu monowarstwy (a_m) można wyznaczyć powierzchnię właściwą (S_m) korzystając z równania:

$$S_m = a_m N \omega_m \text{ [m}^2\text{/g]}$$

gdzie:

- a_m - pojemność adsorpcyjna (wielkość adsorpcji odpowiadająca zapełnieniu monowarstwy wyrażana w cm^3/g lub mol/g);
- ω_m - powierzchnia siadania (powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę adsorbentu w monowarstwie (np. dla azotu wynosi 0.16 nm^2);
- N - liczba Avogadro.

Czasami do wyznaczenia powierzchni właściwej stosuje się tzw. *jednopunktową metodę BET* (*metoda pkt B*). Z wykresu izotermi adsorpcji odczytuje się wielkość adsorpcji (a_m) tylko dla jednej wartości ciśnienia (najczęściej $p/p_o = 0.2$) przyjmując założenie, że przy tej wartości ciśnienia względnej powierzchnia adsorbentu pokrywa się monowarstwą. Inna metoda zwana *metodą t* (Lipsena i de Boera) zakłada, że statystyczna grubość warstwy adsorpcyjnej „t” zależy od ciśnienia względnego p/p_o (modele matematyczne Halseya, Harkinsa-Jury). Zmodyfikowaną metodą t jest opracowana przez Singa *metoda α* , gdzie współczynnik α określa stosunek ilości zaadsorbowanego azotu na badanym adsorbencie do ilości zaadsorbowanego azotu na nieporowatym odnośniku dla ciśnienia względnego p/p_o .

6.6. Metoda Barreta, Joynera, Halendy (BJH)

Do wyznaczenia objętości, wielkości i rozkładu porów adsorbentu najczęściej stosowana jest metoda opracowana przez Barreta, Joynera, Halendy (**BJH**). Opiera się na założeniu, że w zakresie ciśnień względnych $0.4 < p/p_o < 0.98$ zachodzi w mezoporach zjawisko kondensacji kapilarnej (gaz adsorbuje się w porach w postaci cieczy przy ciśnieniach zbliżonych do prężności par nasyconych). Wzrost ciśnienia powoduje zwiększenie grubości warstwy adsorbentu na ścianach porów, aż do całkowitego zapełnienia porów. Przyjmując model geometryczny porów w adsorbencie (cylindryczny lub szczelinowy) można obliczyć całkowitą objętość porów i ich rozkład względem rozmiarów.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Promień porów można wyznaczyć z równania opracowanego przez Kelvina –Thomsona:

$$\frac{1}{r_{k,x}} - \frac{1}{r_{k,y}} = - \frac{RT}{\sigma V_m} \ln \left(\frac{p}{p_o} \right)$$

gdzie:

$r_{K,x}, r_{K,y}$ - promienie krzywizny menisku w 2 prostopadłych do siebie płaszczyznach xz, yz;

σ – napięcie powierzchniowe ciekłego adsorbentu;

a_m - objętość molowa adsorbentu;

R – stała gazowa;

T – temperatura bezwzględna;

p_o - ciśnienie pary nasyconej nad płaską powierzchnią ciekłego adsorbentu;

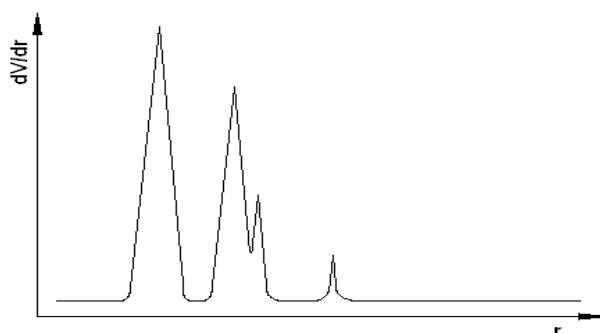
p - ciśnienie pary nad meniskiem przy którym nastąpi kondensacja lub odparowanie.

Przedstawiając objętości porów w funkcji promieni wyznaczonych z równania Kelvina, w postaci $V = f(r_k)$, a następnie przeprowadzając graficzne różniczkowanie tej krzywej otrzymuje się tzw. krzywą rozkładu objętości porów. Ma ona postać:

$$dV/dr = f(r)$$

Gdy rozkład objętości porów względem promieni jest:

- jednorodny - obecne jest jedno intensywne maksimum;
- bimodalny - występują już dwa znaczące maksima;
- heterogeniczny - widoczne są maksima o różnej intensywności.



Rys.13 Krzywe rozkładu objętości porów



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Na podstawie krzywej rozkładu można wnioskować o strukturze adsorbentu. Jeżeli na wykresie widnieje jedno maksimum wtedy adsorbent jest jednorodny. Im węższy pik tym więcej porów o zbliżonych wielkościach. Adsorbent będzie niejednorodny, gdy na wykresie krzywej rozkładu pojawi się więcej niż jedno maksimum, a im szerszy pik tym więcej porów różniących się wartościami promieni.

Strukturę adsorbentów można określić już we wstępnej analizie kształtu izoterm adsorpcji. Możliwa jest również ocena kształtu porów obecnych w adsorbencie. Analizując wartości adsorpcji na izotermie adsorpcji – desorpcji można określić czy adsorbent jest wąskoporowaty. Przy niskich wartościach ciśnień względnych tj. p/p_0 bliskich zera adsorpcja jest duża. Jeżeli wartość adsorpcji w dużym obszarze ciśnień względnych jest niska i dopiero jej wartość rośnie przy p/p_0 bliskim 1 to można sądzić o szerokoporowatości badanego adsorbentu.

6.7. Charakterystyka teksturalna adsorbentu (część doświadczalna)

Cel ćwiczenia:

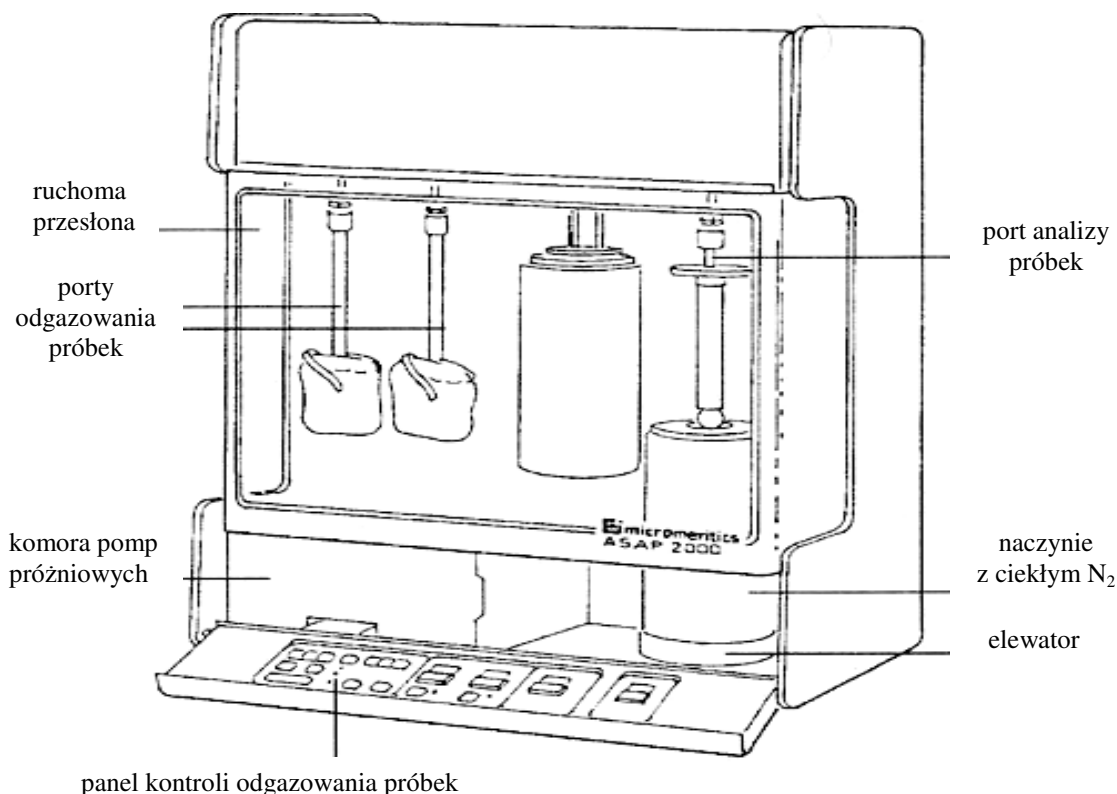
Charakterystyka teksturalna adsorbentu tj. powierzchnia właściwa i porozymetria (kształt, objętość i dystrybucja porów). Dane eksperymentalne otrzymuje się wykorzystując w ćwiczeniu zautomatyzowany system sorpcyjny ASAP 2010 firmy Micromeritics w oparciu o technikę niskotemperaturowej sorpcji azotu (77 K).

Obowiązujące zagadnienia:

1. Podstawy teorii adsorpcji
2. Rodzaje i charakterystyka adsorpcji
3. Izotermy, histerezy adsorpcji
4. Teorie adsorpcji jedno i wielowarstwowej (Langmuira, BET)
5. Powierzchnia właściwa, porozymetria (kształt, objętość, dystrybucja porów)
6. Praktyczne wykorzystanie zjawiska adsorpcji



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Rys.14 Zautomatyzowany system sorpcyjny ASAP 2010

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie badanej próbki do pomiaru adsorpcji.
 - zważyć zestaw próbkowy (m_o);
 - zważyć zestaw próbkowy wraz z badaną substancją przed odgazowaniem (m).
2. Odgazowanie badanej próbki w układzie próżniowym analizatora gazowego ASAP 2010 w zadanej temperaturze
3. Przygotowanie odgazowanej próbki do analizy.
 - zważyć zestaw próbkowy wraz z badaną substancją po odgazowaniu (m_{gas})
 - wyznaczyć rzeczywistą masę próbki
$$m_{gas} - m_o = m_{rz}^*$$
 - nałożyć płaszcz izolacyjny na ampulkę z odgazowaną próbką

* Wyniki analiz wyrażane są w jednostkach pola powierzchni na gram próbki, dlatego też musi być znana rzeczywista masa próbki (m_{rz})



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4. Wykonanie analizy niskotemperaturowej sorpcji badanego preparatu metodą objętościową
- określić parametry analizy poprzez utworzenie plików z informacjami o preparacie, warunkach analizy, stosowanym adsorbacie (*pomoc prowadzącego ćwiczenia*)
 - podłączyć do portu analitycznego w systemie ASAP 2010 ampułkę z odgazowaną próbką i nałożonym płaszczem izolacyjnym
 - rozpocząć analizę kontrolując okresowo przebieg procesu adsorpcji

Opracowanie wyników:

Na podstawie uzyskanych danych pomiarowych oblicz/wyznacz:

1. Wykres izotermi adsorpcji – desorpcji.
2. Krzywą rozkładu objętości porów metodą BJH.
3. Objętość monowarstwy a_m
4. Powierzchnię właściwą S_m metodą *BET* (pamiętać o wyprowadzeniu jednostek).
5. Powierzchnię właściwą S_B metodą jednopunktową.
6. Całkowitą objętość porów.
7. Średnicę porów.

Wyniki zilustrować za pomocą tabel i wykresów. Wykonać tabelę zbiorczą i na jej podstawie skomentować uzyskane wyniki.

Literatura:

1. Chemia fizyczna. Praca zbiorowa. PWN, Warszawa 1980.
2. K. Pigoń, Z. Ruziewicz., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2005.
3. J. Ościk, Adsorpcja, Warszawa 1983.
4. Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty, Poznań 2000.
5. E. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa 1999.
6. P. W Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2001.