

Изучение адсорбции ароматических
соединений из водных растворов на
активированных углях методом
УФ-спектрометрии
дата выполнения - 31.03.2021

Гарина Ольга
Аксенова Светлана
Криворучко Мария
Б04-901

7 апреля 2021 г.

Цель работы: получить изотермы адсорбции бензойной кислоты (БК) на углеродном адсорбенте и проанализировать их, используя уравнения Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра.

1 Теоретическая часть

1.1 Адсорбционные равновесия

Адсорбция - поглощение вещества поверхностью твёрдого тела из объёмной жидкости или газовой фазы. *Адсорбент* - вещество, на поверхности которого протекает адсорбция, *адсорбатом* - поглощённое вещество, *адсорбтив* - вещество в объёмной фазе (рис. 1).



Рисунок 1 – Адсорбент, адсорбат и адсорбтив

В зависимости от типа взаимодействия «адсорбент - адсорбат» различают физическую и химическую адсорбцию. При физадсорбции адсорбат удерживают на поверхности универсальные ван-дер-ваальсовы силы, поэтому взаимодействие неспецифично, тепловой эффект обычно составляет не более нескольких десятков килоджоулей на моль адсорбата, энергия активации отсутствует. При хемоадсорбции связывание веществ с поверхностью происходит за счёт химической реакции, и процесс обладает её признаками: специфичностью, тепловым эффектом до сотен килоджоулей на моль адсорбата, наличием энергии активации.

Поскольку при адсорбции энтропия системы понижается, то для самопроизвольного протекания процесса требуется, чтобы его энтальпия также была отрицательной. Вследствие этого адсорбция уменьшается с ростом температуры при неизменном давлении адсорбата.

Адсорбция носит динамический характер, т.е. равновесие в системе достигается, когда скорость десорбции становится равной скорости адсорбции.

1.2 Модели и уравнения для описания адсорбции

Количество адсорбированного вещества и сопровождающие адсорбцию тепловые эффекты зависят от свойств адсорбтива, адсорбента, а также от температуры, давления и концентрации адсорбируемого вещества. Зависимость адсорбции от давления газа или концентрации вещества в растворе при постоянной

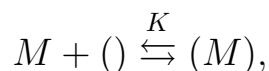
Символ	Размерность	Термин и его смысл
Z	$1/\text{м}^2$	Адсорбция. Количество вещества, адсорбированного на 1 м^2 поверхности или на 1 г адсорбента.
Γ	$\text{моль}/\text{г}$	
X	$\text{г}/\text{г}$	
Z_m	$1/\text{м}^2$	Ёмкость монослоя. Максимальное количество адсорбированного вещества, которое может быть размещено на поверхности слоем в одну молекулу.
Γ_m	$\text{моль}/\text{г}$	
X_m	$\text{г}/\text{г}$	
Θ	-	Степень заполнения поверхности. $\Theta = Z/Z_m = \Gamma/\Gamma_m = X/X_m$
$A_{\text{уд}}$	$\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность. Общая поверхность 1 г адсорбента.
a	м^2	Посадочная площадка. Площадь, занимаемая на поверхности адсорбированной молекулой.
M	$\text{г}/\text{моль}$	Молярная масса адсорбата.
N_A	$1/\text{моль}$	Число Авогадро.

Таблица 1 – Обозначения для количественного описания адсорбции

температуре носит название изотерма адсорбции. Для описания полученных экспериментальных изотерм адсорбции применяют уравнения, выведенные для идеализированных модельных систем, учитывающие однородность или неоднородность поверхности адсорбента и строение слоя адсорбата. Все используемые обозначения для количественного описания адсорбции представлены в таблице 1.

1.3 Изотерма Лэнгмюра. Изотерма Генри.

Предположим, что поверхность адсорбента однородна, адсорбат располагается на поверхности слоем в одну молекулу и взаимодействием между адсорбированными молекулами можно пренебречь. При этом процесс адсорбции/десорбции можно описать схемой:



где M - молекула адсорбтива, $()$ - свободное место на поверхности, (M) - адсорбированная молекула. Константа равновесия адсорбции K

$$K = \frac{Z}{(Z_m - Z)P} = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)P}, \quad (1)$$

где Z - общее количество молекул, адсорбированных на единице поверхности, Z_m - максимальное количество молекул адсорбата, размещающееся на единице поверхности адсорбента слоем в одну молекулу, $Z - Z_m$ - количество свободных мест на единице поверхности адсорбента, P - равновесное давление адсорбтива

над адсорбентом (бар). Отсюда

$$\Theta = \frac{KP}{1 + KP}. \quad (2)$$

Уравнение (2) называют изотермой Лэнгмюра (рис. 2).

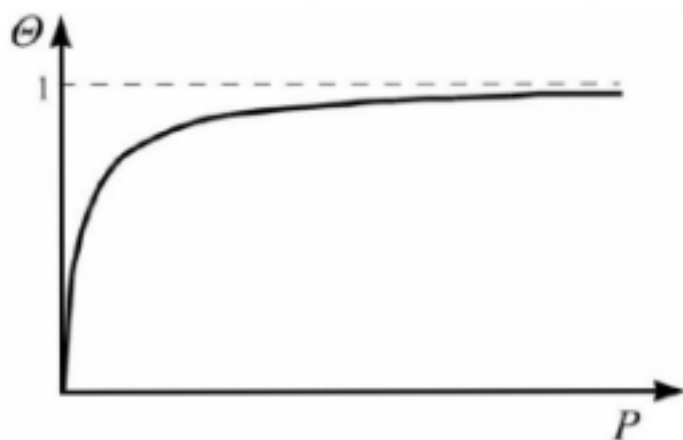


Рисунок 2 – Изотерма Лэнгмюра

Уравнение (2), записанное в виде

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{1}{K} \frac{1}{P}, \quad (3)$$

удобно для определения величины K графическим методом.

При $KP \gg 1$ значение Θ стремится к единице, т. е. к предельной степени заполнения при монослойной адсорбции. При $KP \ll 1$ уравнение (2) переходит в изотерму Генри:

$$\Theta = KP. \quad (4)$$

Оно описывает адсорбцию на однородной поверхности при малых заполнениях.

1.4 Изотерма Фрейндлиха

Г. М. Фрейндлихом было предложено эмпирическое уравнение для описания адсорбции. Он заметил, что количество адсорбированного вещества часто возрастает не пропорционально его давлению или концентрации в растворе, а заметно медленнее:

$$\Gamma = K_{\Phi} P^n, \quad (5)$$

где P - равновесное давление адсорбтива (бар), K_{Φ} - константа Фрейндлиха, показатель степени $n \approx 0,1 - 0,7$.

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные изотермы адсорбции на неоднородной поверхности в области средних заполнений. При обработке экспериментальных данных уравнение Фрейндлиха часто применяют в логарифмической форме

$$\ln \Gamma = \ln K + n \ln P. \quad (6)$$

1.5 Анализ изотерм адсорбции веществ из растворов

Для анализа изотерм адсорбции веществ из растворов чаще всего используют уравнения Фрейндлиха или Ленгмюра, а для анализа линейных изотерм - уравнение Генри. При этом в этих уравнениях давление паров адсорбтива в газовой фазе заменяют на концентрацию адсорбтива в растворе.

Уравнения Генри и Френдлиха записывают в виде $\Gamma = K_H C$ и $\Gamma = K_{\Phi} C^n$ (K_H - константа Генри). При изучении адсорбции из растворов уравнение Ленгмюра используют в форме

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K_{\text{Л}} C}{1 + K_{\text{Л}} C}, \quad (7)$$

где $K_{\text{Л}}$ - константа Ленгмюра. Линейная форма уравнения Ленгмюра удобна для анализа экспериментальных изотерм адсорбции:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{K_{\text{Л}} \Gamma_m C}. \quad (8)$$

Используя полученные значения Γ_m и $K_{\text{Л}}$, можно вычислить максимальный объём V_0 адсорбированного вещества в расчёте на единицу массы сорбента и площадь σ , которую занимает на поверхности одна молекула адсорбата:

$$V_0 = \frac{\Gamma_m M}{\rho}, \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{A_{\text{уд}}}{\Gamma_m N_A}, \quad (10)$$

где ρ - плотность конденсированной фазы адсорбтива.

2 Экспериментальная часть

В работе используются:

1. мерные колбы на 100 мл - 6 шт.;
2. конические колбы на 50 мл со стеклянными пробками - 6 шт.;
3. лабораторный стакан на 250 мл - 1 шт.;
4. стеклянная воронка;
5. бумажный фильтр «белая лента» - 6 шт.;
6. пипетка на 25 мл с делениями - 1 шт.;
7. лабораторный шейкер ПЭ - 0034;
8. аналитические весы с разрешением 0,1 мг;

9. УФ-спектрофотометр;
10. сорбент: активный уголь марки АГ-2000;
11. насыщенный раствор бензойной кислоты (БК) в мерной колбе - 1 л;
12. хромовая смесь;
13. бумажные салфетки;
14. дистиллированная вода.

2.1 Выполнение эксперимента

1. В шести мерных колбах на 100 мл были приготовлены рабочие водные растворы БК путём разбавления его насыщенного раствора с концентрацией 0,022 моль/л (при 20 °С) в следующих пропорциях:

№ раствора	1	2	3	4	5	6
V насыщенного р-ра БК, мл	50	33	25	20	10	5

Таблица 2 – Пропорции для приготовления рабочих растворов БК

2. 6 конических колб на 50 мл с навеской сорбента массой 0,033 г и с 30 мл ранее приготовленных водных растворов БК разной концентрации были установлены на шейкер (значение частоты - 180) и закреплены с помощью держателей. Равномерное встряхивание растворов происходило в течение 1 часа.
3. Далее с помощью спектрофотометра была определена оптическая плотность исходных растворов с известной концентрацией БК на длине волны 290 нм и растворов после адсорбции (измерения проводилось, начиная с менее концентрированных растворов БК).
4. После выполнения эксперимента лабораторная посуда была хорошо промыта.

2.2 Обработка результатов

Равновесная концентрация БК ($C_{\text{равн}}$) в растворах после адсорбции была определена с помощью калибровочного графика (рис. 3) и известного коэффициента экстинкции для каждой точки, результаты расчётов представлены в таблице 3.

Количество адсорбированного вещества, отнесённое к массе угля (моль/г), рассчитывало как

$$\Gamma = \frac{\Delta CV}{m}, \quad (11)$$

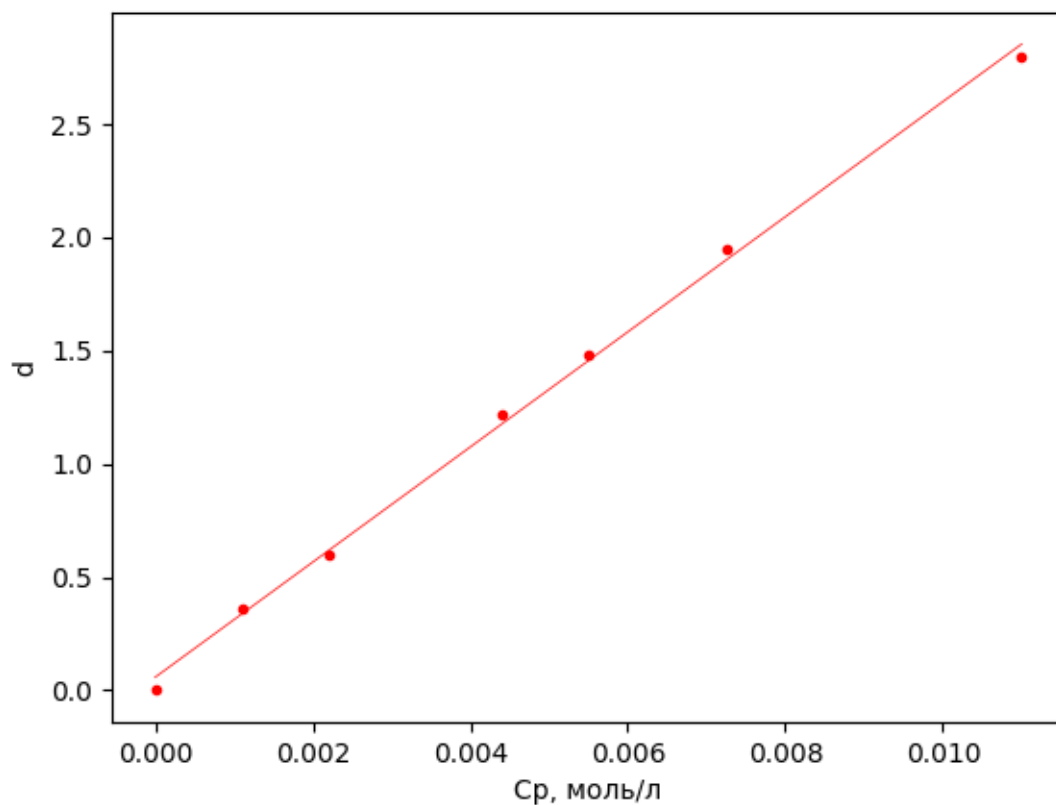


Рисунок 3 – Калибровочный график

где ΔC - разность исходной концентрации раствора БК и концентрации раствора после адсорбции, V - объём раствора (л), m - масса адсорбента (г).

Экспериментальная изотерма адсорбции в координатах «адсорбция Γ - равновесная концентрация $C_{\text{равн}}$ » представлена на рис. 4, также в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра (формула (8), рис. 5) и Фрейндлиха (формула (6), рис. 6). Параметры уравнений Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха, определённые графически, представлены в таблице 4.

3 Вывод

Исходя из значений коэффициента детерминации R^2 , наилучшим образом описывает адсорбцию БК из водных растворов на активном угле уравнение Фрейндлиха.

Исходная концентрация раствора	Оптическая плотность, $\lambda = 290$ нм		Концентрация после адсорбции
	до адсорбции	после адсорбции	
0,0110	2,799	2,374	0,0093
0,0073	1,945	1,439	0,0054
0,0055	1,478	1,043	0,0039
0,0044	1,221	0,723	0,0026
0,0022	0,597	0,259	0,0010
0,0011	0,358	0,098	0,0003

Таблица 3 – Результаты измерений оптической плотности растворов БК до и после адсорбции

Уравнение	Параметр	Значение
Генри	K_H	254,33
	R^2	0,986
Ленгмюра	Γ_{max}	3,34
	K_L	200,30
	R^2	0,942
Фрейндлиха	K_F	5,01
	n	0,61
	R^2	0,992

Таблица 4 – Параметры уравнений Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха

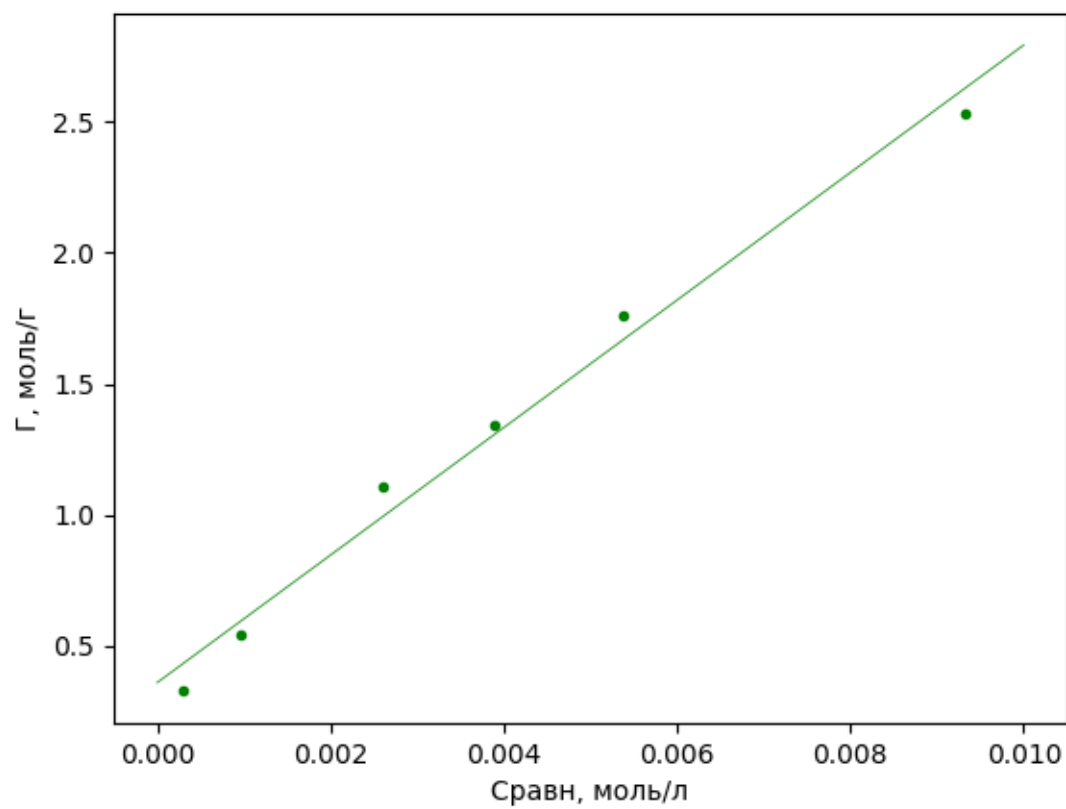


Рисунок 4 – Экспериментальная изотерма адсорбции

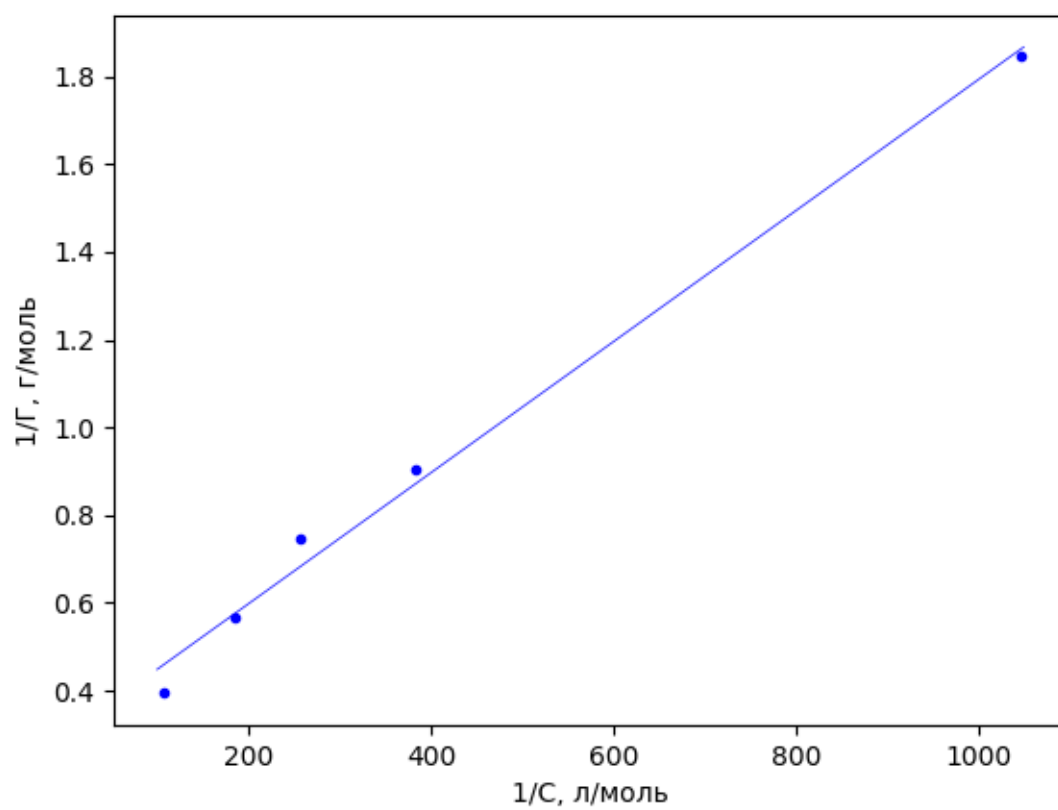


Рисунок 5 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

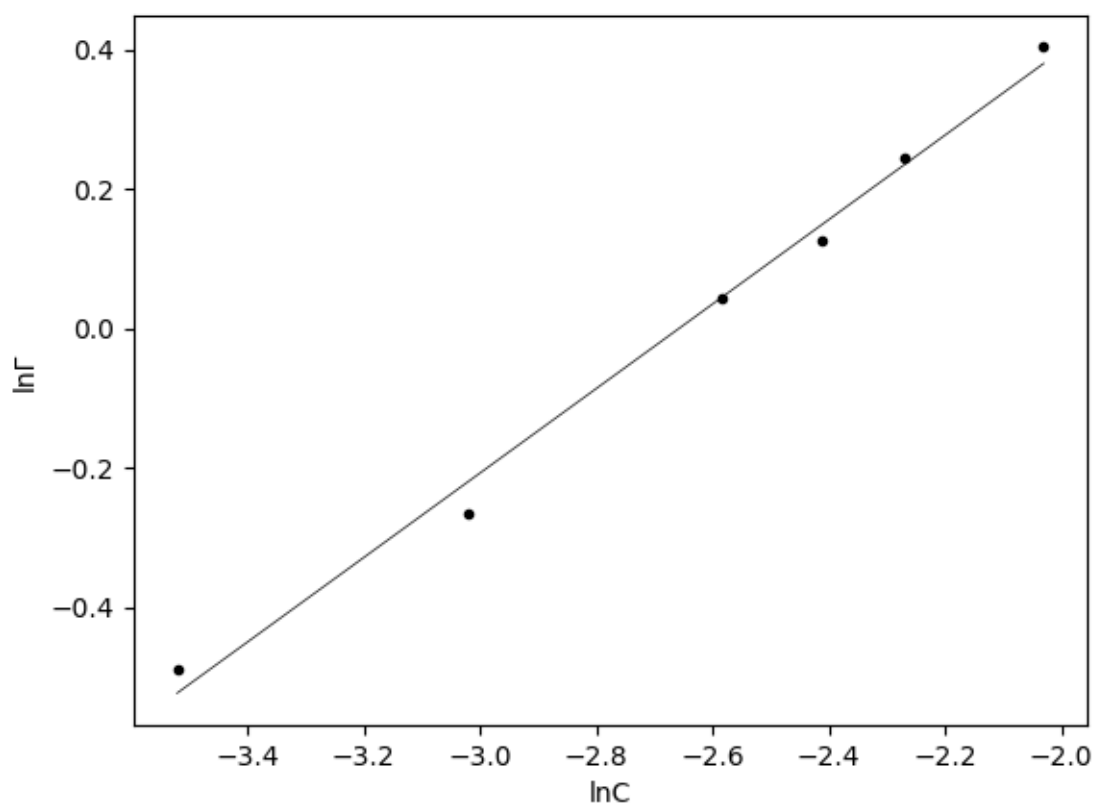


Рисунок 6 – Изотерма адсорбции В координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха