

Adszorpció S/L határfelületen

S+L

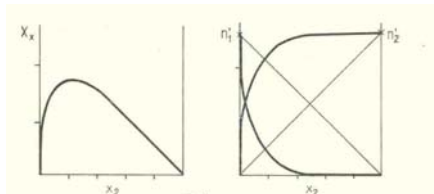
Néhány konkrét alkalmazás, környezeti példa

1

1. A határfelületi réteg, mint nanoreaktor

Adszorpció korlátlanul elegyedő kétkomponensű folyadékokból

$$V^s = A_s t$$



$$x_i^s = \frac{n_i^s}{n^s} = \frac{n_i^\sigma}{n^s} + x_i$$

2

Nanoreaktor

• Adszorbeált réteg kialakítása a preferáltan adszorbeálódó komponensből

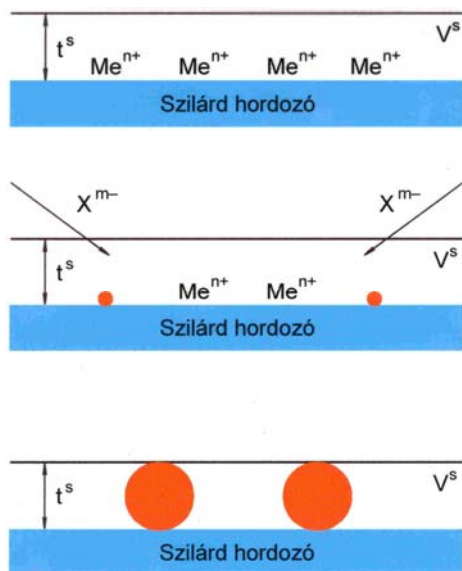
$$X_1^s \gg X_1$$

$$V^s = A_s t$$

• A reakciópartnerek jól oldódnak a preferáltan adszorbeálódó komponensben

• (2) rossz oldószere a reagenseknek és

$$X_2^s \ll X_2$$



3

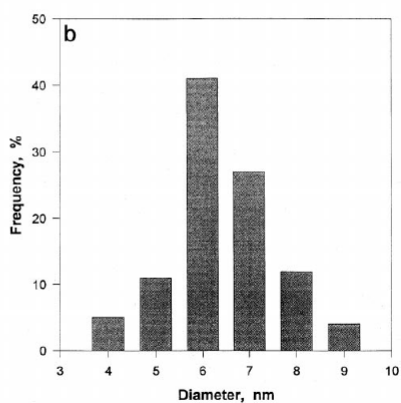
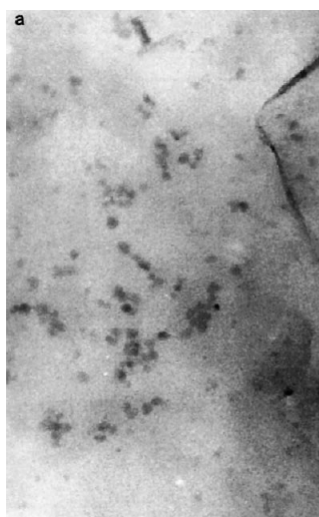
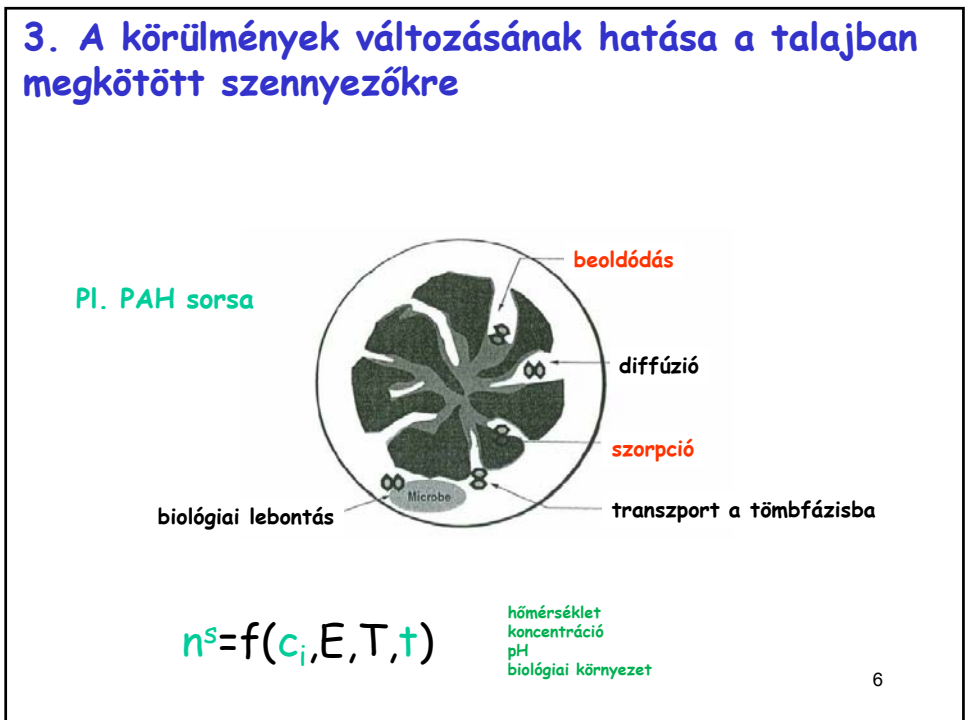
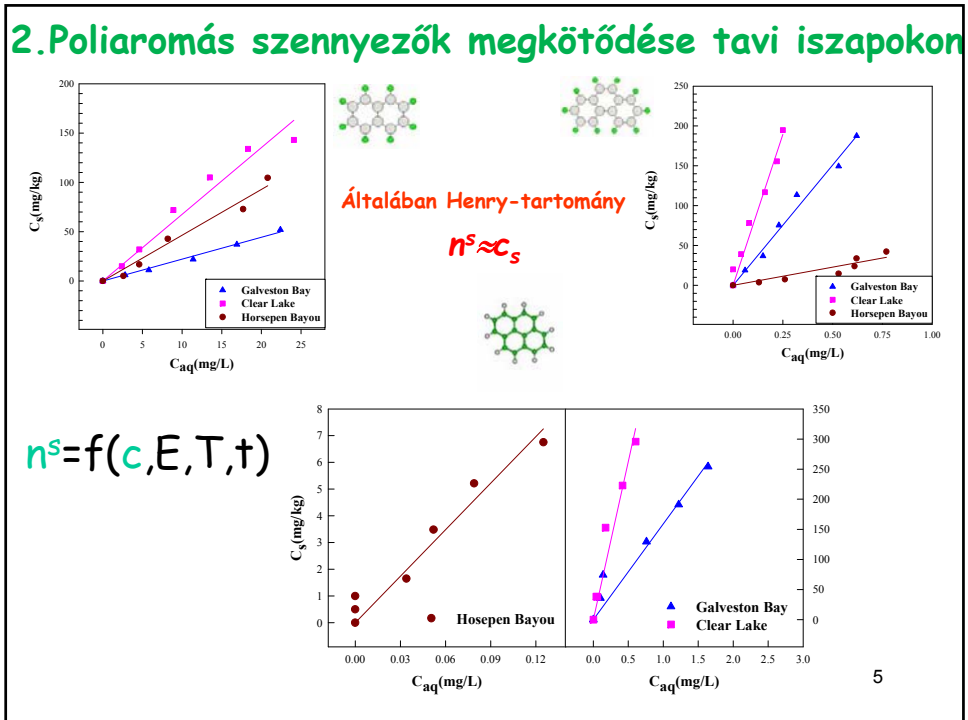


FIG. 13. (a) Transmission electron micrograph images of CdS nanoparticles, prepared by the infusion of H_2S to 0.8 mmol Cd^{2+} per gram of HDP-M in ethanol (1)-cyclohexane mixture at $x_1 = 0.05$. (b) Histogram of Fig. 13a.

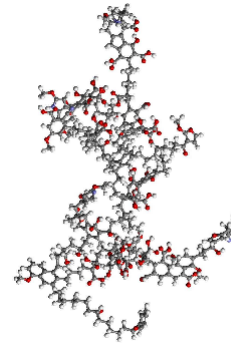
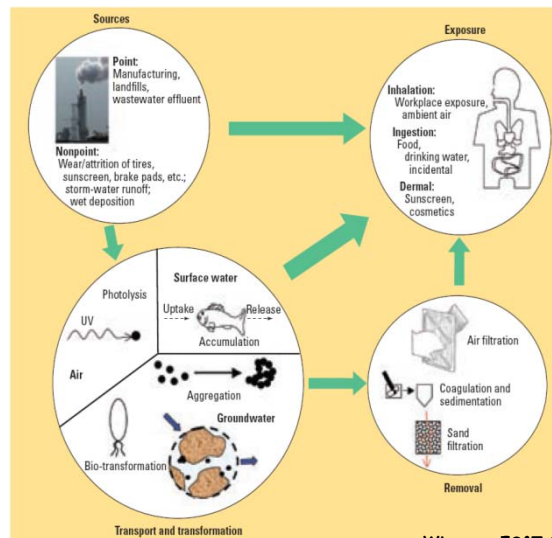
4

Dékány et al.



4. A nanorészecskék környezeti viselkedésének kettős természete

Adszorbens és adszorptívum



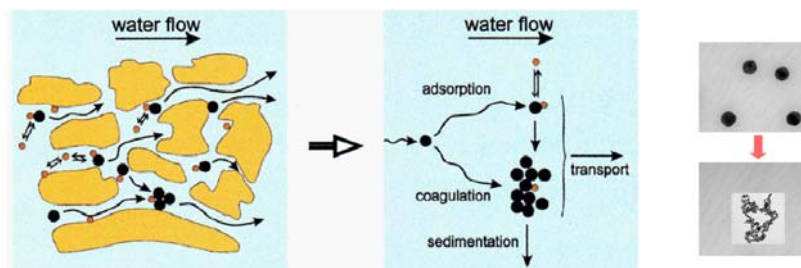
humuszmolekula

7

Wiesner, ES&T 2006

Ko-transzport kolloid hordozókon

Pórusos közegben, természetes vizekben
 Kolloid hordozó: szetlen nanorészecske,
 szerves makromolekula,
 biológiai/élő anyagok (baktérium, pikoplankton, biológiai hulladék)
 ezek aggregátuma



- Toxikus molekula
- Kolloid vivő részecske

Anyagi minőség
 Hőmérséklet (oldhatóság, mobilitás)
 A vizes fázis tulajdonságai
 (oldott sók ionjai, szerves agok jelenléte és tulajdonságai, pH)

Baalousha et al. 2009

5. Ioncserélők

gyakorlati jelentőségük vizes közegben van

Pozitív, vagy negatív ionokat képesek megkötni és egyidejűleg azokkal egyenértékű, de más anyagi minőségű ionokat juttatnak az elektrolit oldatba

kation

anion

- molekuláris adszorpció: ekvivalens részvétel
- ioncsere adszorpció: csak az egyik ion kötődik

Az azonos töltéselőjelű ionokat (is) különböző erősséggel kötik meg: szelektívek.

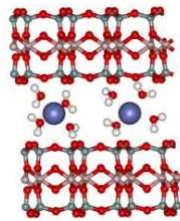
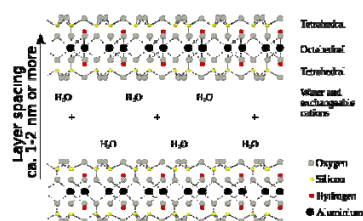
Ioncserélő anyagok:

- réteges szerzetű szilikátok (agyagásványok)
- zeolitok
- térhálós polielektrolitok (gyanták)

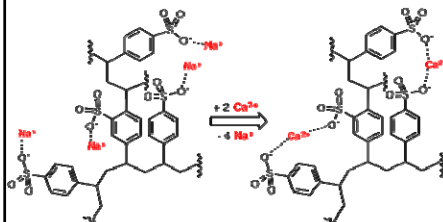
Felépítésük: a mátrixban rögzített (nem cserélhető) töltéshelyek
+
cserélhető ellenionok és ko-ionok

9

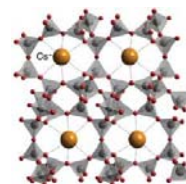
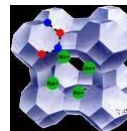
Agyagásvány (montmorillonit)



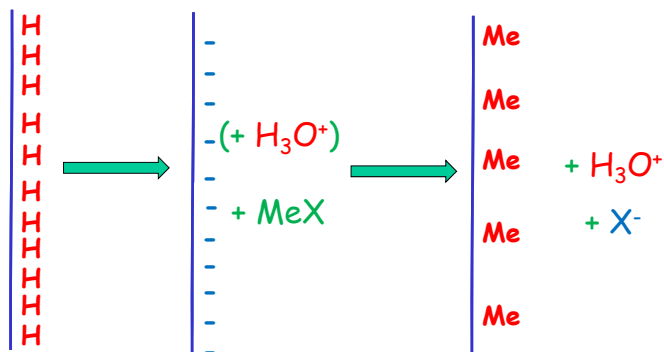
Ioncserélő gyanta



Zeolit



clinoptilolit

Mechanizmus:**1. Felületi disszociáció:****2. Szelektív megkötés**

Savas adszorbens: kation cserélő

Bázikus adszorbens: anion cserélő

Amfoter szorbensek: pH függő ioncsere

11

Cserélődési sorrend:

- Erősen savas ioncserélők: mérsékelt szelektivitás
 $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Al^{3+}$
 (A kötéserősség a töltésszám növekedésével nő)
- Gyengén savas :
 $K^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < H^+$
- Erősen bázikus :
 $OH^- < HCO_3^- < Cl^- < CO_3^{2-} < SiO_3^{2-} < SO_4^{2-}$
- Gyengén bázikus ioncserélők kötési sorrendje:
 $HCO_3^- < CO_3^{2-} < SiO_3^{2-} < Cl^- < SO_4^{2-} < OH^-$

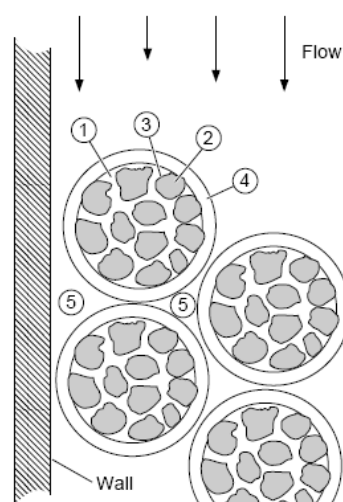
Alkalmazás: vízlágyítás
 víztisztítás
 ionok szelektív megkötése
 talajjavítás

12

A felületi folyamatok dinamikája

13

Lehetséges anyagtranszport mechanizmusok töltött oszlopban



- 1 pórusdiffúzió
- 2 szilárd diffúzió
- 3 reakció fázishatáron
- 4 szabadfelületi anyagtranszport
- 5 keveredés a fluid fázisban

14

Mozgékonyosság a pórusokban

Knudsen szám:

$Kn = \lambda / d$

Molekuláris (Fick) diffúzió
Brown mozgás

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Knudsen-diffúzió

$Kn \ll 1$ viszkózus áramlás
 $Kn \gg 1$ Knudsen áramlás
 $(Kn = 1$ tranzien áramlás) $)$

transport type	pore diameter (nm)
viscous flow	> 20
molecular diffusion	> 10
Knudsen diffusion	2–100
micropore (configurational) diffusion	< 1.5 aktivált diffúzió (Volmer)

Solid Diffusion

Surface (Volmer) Diffusion

Knudsen Diffusion

Free (Molecular) Diffusion

$Q_2 \uparrow \uparrow \text{CH}_4$

Porewidth

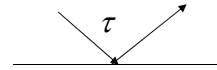
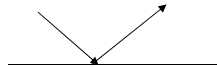
$D: < 10^{-5}$ $< 10^{-3}$ $\sim 10^{-2}$ $0.1 - 1$

$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right] \quad 20^\circ \text{C}$

Diffúzió	D, m ² /s
Fick	$10^{-5} - 10^{-4}$
Knudsen	10^{-6}
Volmer (felületi)	10^{-7}

Mozgékonyság a felületen

energiakülönbség a "kötőhelyek" között
betöltött–betöltetlen helyek $\rightarrow \Delta c \rightarrow$ diffúzió?



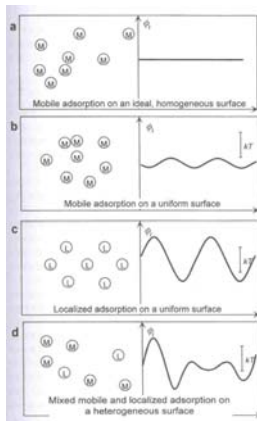
véletlenszerű
a rezgési energia $> E_{adsz}$

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{diff}}{RT}}$$

Mitől függhet?

17

A felületi mozgékonytást befolyásoló tényezők 1



kétdimenziós gáz ?

nem lokalizált adszorpció $E_{diff} \leq kT$

Pl. H₂ fémfelületen (ált. protonként)




lokalizált adszorpció

$E_{diff} > kT$ **a diffúzió aktivált**

Nagy adsz. energiájú
helyek között is lehet kis aktiválási energia

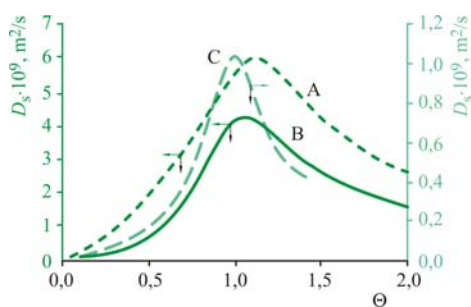
$E_{adsz} = E_{diff}$ is lehet; tipikusan $E_{diff} = 0,1 \div 0,8 E_{adsz}$

18

	E_{adsz} J/mol
Ar/grafit	
	7315
	7145
	7145
Ar/KCl	
Cl —•— Cl	6646
K	6061
Cl	5308
Cl —•— K	5476

19

A felületi mozgékonyt befolyásoló tényezők 2



A: argon/szilikagél 89 K
 B: argon/szilikagél 77 K
 C: N₂/amorf szén 77 K

anyagi tulajdonság
 hőmérséklet
 borítottság

kis θ : random walk τ ideig, 2D gáz
 θ nő \rightarrow folyadék jelleg

~Az adszorpciós energiát követi az aktiválási energia

20