

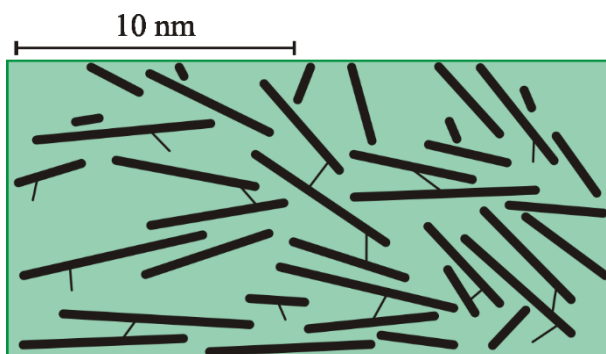
# ADSZORPCIÓ

## 1. Aktív szén

Az aktív szén (activated carbon) a talán legrégebben ismert és napjainkban is legnagyobb mennyiségben felhasznált adszorbens. A faszén ill. az aktív szenek felhasználása a víztisztításban a legrégebbi kémiai technológiák egyike. Egyiptomban már idősámításunk előtt 1550-ben alkalmazták faszént orvosi célra. Számos ókori leírás tanúskodik arról, hogy élelmiszerek, így a gabonafélék, mustár, tej, olaj, bor stb. kellemetlen szagát, ízét, színét elszenesített fával javították.

Az aktív szén változatos, kémiai alkotóelemeit tekintve is összetett felépítésű pórusos anyag. Fő alkotórésze a szén (~50-95 %). Jelentősebb mennyiségben fordul még elő benne a H, O, és a hamualkotók (szervetlen sók és fémoxidok). Egységes meghatározott szerkezeti képlettel nem írható le, szerkezete leginkább a grafitéra emlékeztet. Az aktív szén kiindulási anyaga (prekurzora) általában magas széntartalmú anyag (például: olaj, kőszén, tőzeg, fa, műanyagok). Az igazán jó minőségű aktív szenet csonthéjas gyümölcsök magjából gyártják (kókuszdió).

A pórusrendszer többé-kevésbé összefüggő szilárd vázból és különböző méretű nyílt és zárt üregekből (pórusokból) áll (1. ábra). Az aktív szenek fajlagos felülete 400-1600 m<sup>2</sup>/g között változik. Az aktív szén alkalmazása adott feladatra fajlagos felülete mellett a pórusszerkezettől is függ, mert az meghatározhatja a szénrel kölcsönhatásba lépő molekulák méretét. Az aktív szén hatékonyságának tehát a nagy fajlagos felület nem az egyedüli mértéke.



1. ábra Az aktív szén pórusszerkezetét a grafiténál hasonló lemezek alakítják ki

Az aktív szenek aktivitásának „titka” felületi heterogenitásukban rejlik. A heterogenitásnak nemcsak fizikai (pórusszerkezet, geometriai hibahelyek), hanem kémiai okai is vannak, így a már említett hamutartalom, a heteroatomok (pl. O), ill. a szénmátrixban elhelyezkedő szénatomok eltérő kémiai környezete. Ennek köszönhetően szinte minden molekulafajta megtalálja a számára megfelelő kötő- vagy aktív helyet az aktív szén felületén: az aktív szén általános szorbens.

Páratlan pórusszerkezetének és sokoldalúságának köszönhetően az aktív szenet napjainkban nemcsak szorpciós elven működő elválasztási folyamatokban (víztisztítás, gáztisztítás) használják széleskörűen, hanem többek között katalizátorként, annak hordozójaként vagy membránként is. Az aktív szeneket felhasználási igényeknek megfelelően különböző formában, alakban forgalmazzák (porszen, granulált szén, darabos szén).

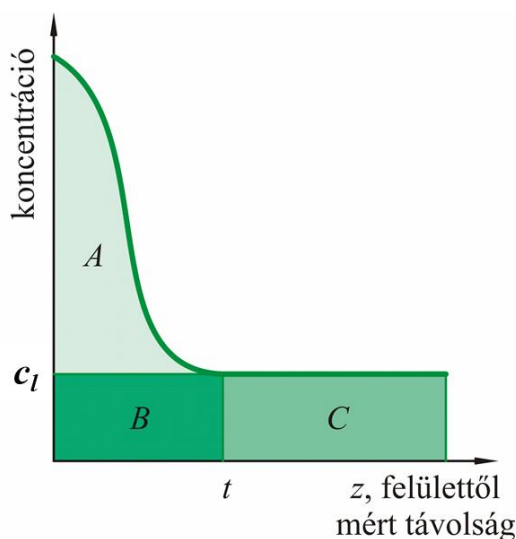
## 2. Az adszorpció jelensége

Azokban a rendszerekben, amelyekben egyidejűleg több fázis van jelen, a fázisok érintkezési határán véges vastagságú átmeneti réteg alakul ki, mert a fázishatáron lévő molekulák környezete eltér a fázis belsejében lévő molekulák környezetétől. A kialakuló határréteg vastagsága az érintkező fázisok kölcsönös tulajdonságaitól függ. Minimálisan egy molekula átmérőjének megfelelő vastagságú, maximálisan 10–100 nm lehet. A határréteg típusát a két érintkező fázis betű-szimbólumaival jelöljük. Gáz vagy gőz (G), folyadék (L) és szilárd (S) fázisokból tehát L/G, L/L, S/G, S/L, S/S típusú határfelületek alakulhatnak ki. A gyakorlaton S/L határfelülettel foglalkozunk.

## 3. Az adszorpció mennyiségi leírása

Ha a szilárd felületet többkomponensű folyadékfázissal hozzuk kölcsönhatásba, az egyes komponensekkel kialakuló kölcsönhatások eltérnek egymástól. Ez az erősebb kölcsönhatást mutató komponens(ek) felületi feldúsulását eredményezi. A határfelületi réteg összetételét a folyadékfázison belüli kölcsönhatások és a folyadékfázis komponenseinek a határfelülettel kialakított kölcsönhatásai határozzák meg. Ennek megfelelően az ionos (elektrosztatikus kölcsönhatások) és nemionos (másodlagos kölcsönhatások: H-híd, van der Waals, hidrofób kölcsönhatások) rendszerek tárgyalásmódja alapvetően eltér egymástól. A következőkben nemionos folyadékfázisok és gyenge elektrolitok szorpciós tulajdonságait vizsgáljuk. A leírásokat kétkomponensű folyadékokra szűkítjük.

Vizsgáljuk az S/L határfelület viselkedését állandó hőmérsékleten. A 2. ábra a határfelületen feldúsult oldott anyag koncentrációját mutatja a szilárd felülettől mért  $z$  távolság függvényében. Feltételezzük, hogy a folyadékfázis egyik komponense sem lép kémiai reakcióba a szilárd fázissal és nem is oldanak ki semmit belőle. A koncentráció megváltozása így kizárólag a határfelületen kialakuló kölcsönhatás eredménye. Ennek alapján a folyadékfázis komponenseinek koncentrációja a szilárd fázisban ( $z < 0$ ) 0.



2. ábra. Az S/L határfelületen kialakuló koncentráció profil;  $t$  az adszorbeált réteg vastagsága. Az  $(A+B)$  terület a jobban adszorbeálódó komponensnek a határfelületi rétegben lévő összes mennyisége, az  $A$  terület az adszorpció miatt kialakuló többlet,  $C$  és  $c_1$  a preferáltan adszorbeálódó komponens mennyisége ill. koncentrációja a szabad folyadékfázisban

Az **A**-val jelzett részterület mutatja a tényleges **dúsulást** a felületen, hiszen az S/L érintkezési felületig kiterjesztett  $c_1$  koncentrációjú **B** részterület a szabad folyadékfázishoz képest nem jelent dúsulást. Vegyük észre, hogy  $A+B \approx A$ , ha  $c_1$  értéke elhanyagolhatóan kicsi, azaz a határfelületben lévő teljes anyagmennyiség gyakorlatilag azonos az adszorpció következtében kialakuló többletmennyiséggel.

Az adszorpció (felületi dúsulás) jelenségének alkalmazása, kihasználása egyet jelent a határréteg térfogati arányának növelésével, ami az adszorbens fajlagos felületének növelését követeli meg. Ez aprítással, ill. lényegesen hatékonyabban, a porozitás növelésével érhető el. A pórusokat méretük szerint osztályozhatjuk (IUPAC):

makropórus, amelynek szélessége nagyobb, mint 50 nm,  
 mezopórus, amelynek szélessége 2 – 50 nm közé esik,  
 mikropórus, amelynek szélessége kisebb, mint 2 nm.

Hengeres pórusok szélessége alatt átmérőjüket, rés alakú pórusoknál a faltávolságot értjük. Kiemelkedően nagy fajlagos felülettel (egységnyi tömegre jutó felület) azok az anyagok rendelkeznek, amelyeknek tipikus pórusmérete a mikropórus tartományba esik.

A szilárd felület és a fluid (gáz vagy folyadék) fázis molekulái közötti kölcsönhatás elsődleges vagy másodlagos kötések kialakulásával jár. Ha a szilárd fázis felületi atomjai és a megkötendő fluid molekulák között elektronátadás történik kemisorpcióról beszélünk. A másodlagos kölcsönhatással létrejövő dúsulás a fizisorpció vagy adszorpció.

Az adszorpció spontán folyamat, így  $\Delta G$  szabadentalpia-változása

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (4)$$

A nagy szabadsági fokú fluid molekulák felületi rendeződése miatt az entrópia csökken,  $\Delta S < 0$ , tehát a  $T$  hőmérséklettel képzett szorzata negatív. Így  $\Delta H < 0$ -nak adódik, azaz a szorpció mindig **exoterm** folyamat. A hő elvezetéséről gondoskodni kell, ellenkező esetben a rendszer felmelegedése rontja a megkötődés hatékonyságát.

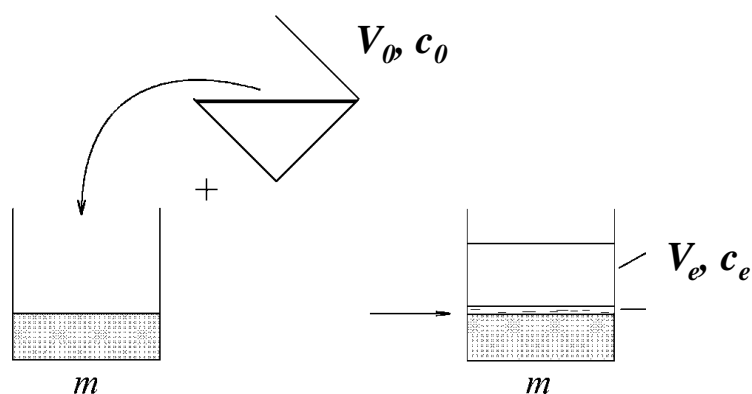
#### 4. Adszorpció híg nem-elektrolitokból (Hígoldat-adszorpció)

A 3. pontban leírt elméleti megfontolások híg oldatokra is alkalmazhatók, amennyiben a kölcsön-hatások szigorúan véve másodlagos jellegűek, azaz nem alakul ki kémiai kötés vagy Coulomb-féle (elektrosztatikus) kölcsönhatás. Híg oldatok esetén teljesül a 2. ábra jelöléseit használva az  $A+B \approx A$  feltétel.

Az oldatfázisból történő adszorpció során az oldott anyag és az oldószer molekulái versenyeznek a kötőhelyekért. A folyadékfázisban lévő molekulák az összeöntés pillanatától kezdve elfoglalják a szilárd felület kötőhelyeit (vö. a folyadék felveszi a tárolóedény alakját), azaz valamennyi „kötőhely” foglalt, de nem biztos, hogy az energetikailag legkedvezőbb molekula által. Az adszorpciós egyensúly beállása azt jelenti, hogy a szabad folyadékfázisban és a felületen lévő molekulák **kicserélődésével** alakul ki az energia-minimumnak megfelelő borítottság. Az egyensúly beállításához szükséges kontaktidőt előzetes kinetikai mérések alapján határozzák meg. Mivel folyadékfázisban a diffúzió viszonylag lassú, a kontaktidőt kevertetéssel, rázatással rövidíthetjük.

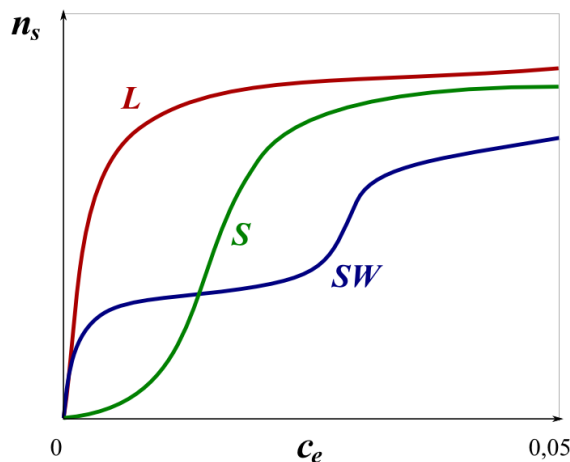
##### Az izotermák kísérleti meghatározása

Ha egy  $m$  tömegű szilárd anyaghoz  $V$  térfogatú,  $c_0$  koncentrációjú oldatot adunk, akkor a koncentráció a  $c_e$  egyensúlyi érték eléréséig folyamatosan csökken. Ha a kísérleti körülményekkel kizárjuk a párolgási veszteséget és a folyadékfázis nem old ki semmilyen szennyezőt a szilárd felületből ill. a szilárd fázis nem duzzad, akkor a  $V$  térfogat állandó marad és a koncentráció változása egyértelműen az adszorpciónak tulajdonítható (3. ábra). A mérés, amint a kapott görbék neve is mutatja, állandó hőmérsékleten történik.



3. ábra. A hígoldat adszorpciós izotermák mérése.  $T = \text{állandó}$

A tipikus izotermaalakokat a 4. ábra mutatja. Az izoterma kezdeti meredeksége a kölcsönhatás erősségére utal. Az L alak erős, az S alak gyenge felületi kölcsönhatás esetén alakul ki. Az SW lépcsős izoterma többréteges adszorpciót jelent, amely pl. felületaktív anyagok adszorpciója esetén alakulhat ki.



4. ábra. A hígoldat adszorpciós izotermák tipikus alakjai.  $n_s$  a felületen megkötött anyag móljainak száma,  $c_e$  a szilárd fázissal egyensúlyban lévő szabad folyadékfázis egyensúlyi koncentrációja

Az 1 g szilárd anyag által megkötött oldott anyag  $n_s$  mennyisége pl. mól/g szilárd anyag egységeiben az

$$n_s = \frac{V_0 c_0 - Vc}{m} = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (5)$$

képlettel számítható, amennyiben a szorpció során nincsen térfogatváltozás.

Az izotermák szakaszos felvételénél két gyakorlati eljárás megszokott. Vagy azonos tömegű adszorbenshez adunk azonos térfogatú, de különböző  $c_0$  koncentrációjú oldatokat, vagy azonos  $c_0$  koncentráció mellett a  $V/m$  arányt változtatjuk szisztematikusan. A koncentrációkat az oldott molekula kémiai tulajdonságaitól függő módszerrel határozzuk meg. A gondos méréshez elengedhetetlen a tiszta oldószerrel mért ellenőrzés.

Az iparban sokszor van szükség gyorsan, rutinszerűen elvégezhető minősítő eljárásokra, amelyekre a hígoldat-adszorpciós vizsgálatok igen alkalmasak. Ilyen esetekre vezettek be különböző szabványosított méréseket, melyek során a 4. ábrán látható izotermák egyetlen pontján történik adszorpciós mérés. A szabványokban a körülményeket úgy rögzítik, hogy a mérési pont az izotermák telítésben lévő, „vízszintes” szakaszára essen.

## 5. Mérési feladat: Jódzám meghatározása

A legnagyobb mennyiségben felhasznált adszorbens, az aktív szén gyors minősítésére több szabványosított módszer is létezik: a vizsgálandó minta adott mennyiségét fenol, szerves festék (pl. metilénkék), melasz (nagy molekulájú cukorszármazék) vagy kálium-jodidos jód ismert koncentrációjú oldatába merítik. Az adszorpciós egyensúly beállta után általában koncentrációméréssel határozzák meg az adszorbeált anyagmennyiséget. A hígoldat-adszorpciós mérésekből közelítő értéket kaphatunk a fajlagos felületre.

Az iparban szabványosított eljárások általában nem várják meg az egyensúlyi állapot beállítását, hanem valamilyen rögzített kontaktidő eltelté után határozzák meg az adszorbeált anyagmennyiséget. Így ez természetesen kisebb érték, mint amit az egyensúly kialakulása után mérhetnénk és erősen függ az adszorpciós folyamat kinetikájától, amelyet több tényező befolyásol (fázisarány, kontaktidő, az érintkezés módja, a minta szemcsemérete, a keverés hatásossága, hőmérséklet).

A gyakorlat során ún. jódzám-meghatározást végzünk. Az ún. jódzám az 1 g szén által 0,05 M vizes jód oldatból megkötött jód mennyisége mg-ban, ha a szűrlet – ld. később – jódkoncentrációja kb. 0,01 M. Ezt az

eljárást pórusos aktív szenek fajlagos felületének gyors meghatározására dolgozták ki. Jódszám meghatározásra magyar szabvány nem jelent meg. Az aktív szén gyártó és forgalmazó cégek a jódszámot az American Water Works Association (AWWA) B 604-74 szabványa alapján határozzák meg. Bár a módszer egy pontos eljárás, a katalógusok tanulsága szerint korrelációba hozható a gázadszorpcióval mérhető fajlagos felülettel. A jód molekula felületigénye, az adszorbens felületének kémiai karakterétől függően 0,15 – 0,42 nm<sup>2</sup>/molekula értékek között változhat, ennek megfelelően az aktív szén mikropórusaihoz is hozzáfér. 1 mg megkötött jód a tapasztalatok szerint kb. 1 m<sup>2</sup> felületnek felel meg. (Ekkor feltételezzük, hogy a jódmolekula helyigénye a maximális 0,42 nm<sup>2</sup> érték.)

A kálium-jodidos jód vizes oldatából történő adszorpció kevert mechanizmusú: a kovalens kötésű jód molekula fizikai adszorpciója mellett kemisorpció is fellép a jelenlévő jodid és trijodid ionok miatt, de a vízmolekulák adszorpciója elhanyagolható.

A jódszám meghatározása során az ismert mennyiségű szárított és finomra őrölt aktív szén mintához ismert térfogatú és koncentrációjú (ált. 0,05 M) jóddoldatot adunk. Meghatározott idejű rázatás után a szenet leszűrjük. Az oldatban visszamaradt, nem adszorbeálódott jód mennyiségét Na-tioszulfát hozzáadásával (jodometriás titrálással) határozzuk meg, a következő reakcióegyenlet alapján:



Az eljárásnál ügyelni kell arra, hogy a mintában ne legyen semmiféle olyan vegyület, amely kémiai reakcióban fogyasztja vagy a jódot vagy a visszamérésnél használt Na-tioszulfátot. Ezért a meghatározás elején az előkészített mintát kevés híg sósavval forraljuk, hogy a szénmintában esetlegesen jelenlévő szulfidok eltávozzanak.

A szabványos eljárás alapján a visszamaradt jód-oldat várható koncentrációja 0,01 M. Az ettől való eltérést a 0,004-0,017 M tartományban egy empirikusan meghatározott korrekciós görbe segítségével vehetjük figyelembe. Az önkényesen megválasztott koncentráció (amelyet állandó hőmérsékleten a kiindulási jód-oldat koncentrációjával és/vagy a fázisok arányával befolyásolhatunk) megválasztásával az adszorbeálódott anyagmennyiséget átskálázhatjuk (ld. 8. egyenlet).

#### A jódszám-meghatározás lépései:

**Jódszám: 1 g szén által 0,05 M vizes jód oldatból megkötött jód mennyisége mg-ban, ha a szűrlet jódkoncentrációja 0,01 M.** A 0,01 M végső koncentrációtól való esetleges eltérést egy *D* korrekciós tényezővel vesszük figyelembe.

Bemérünk 0,700 g porított száraz mintát egy száraz csiszolatos (ennek hiányában szűk nyakú Erlenmeyer) lombikba. Ez a mintamennyiség közepes jódszámú szénre van megadva. Amennyiben a szűrlet koncentrációja nem esik 0,004-0,020 M közé, a mérést kisebb vagy nagyobb mintamennyiséggel meg kell ismételni.

5 cm<sup>3</sup> 5 m% sósav oldattal a szenet megnedvesítjük és 30 másodpercig enyhén forraljuk. Eközben a mérést zavaró szulfidok eltávoznak. A mintához lehűtés után 50 cm<sup>3</sup> 0,05 M jóddoldatot adunk és pontosan 30 másodpercig erőteljesen rázzuk. Leszűrjük egy előre elkészített száraz szűrőn. A szűrlet első 10-15 cm<sup>3</sup>-ét elöntjük, a többit összegyűjtjük. A szűrletből a szabványnak megfelelően kiveszünk 25 cm<sup>3</sup>-t és megtitráljuk ismert faktorú 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oldattal (keményítő indikátor mellett). Ha *c*<sub>I<sub>2</sub>,v</sub> nem esik a 0,004-0,017 M koncentráció-tartományba, a vizsgálatot megismételjük a kívánt mennyiségű szénrel.

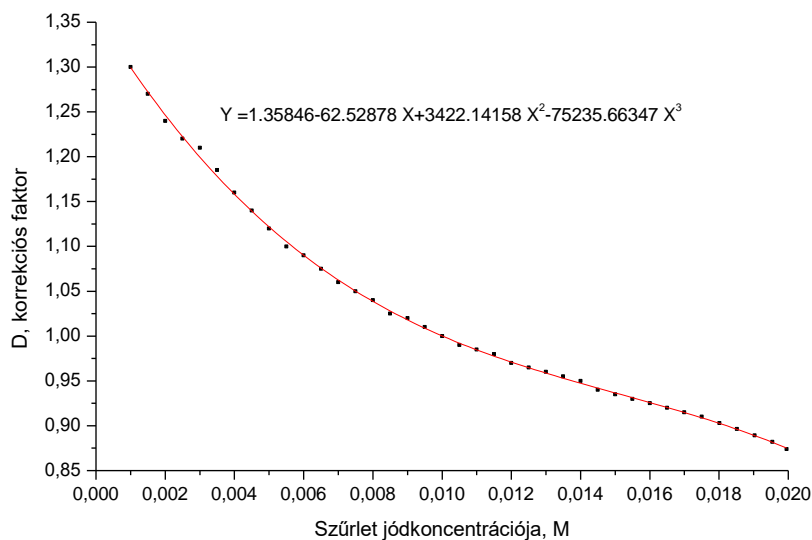
#### Számolás:

A szűrletben a jód *c*<sub>I<sub>2</sub>,v</sub> koncentrációját a

$$c_{I_2,v} = \frac{1}{2} \cdot \frac{f_{\text{tioszulfát}} \cdot c_{\text{tioszulfát}} \cdot Na_2S_2O_3 \text{ fogyás}}{25,0} \quad [M] \quad (7)$$

képlettel számíthatja. *f*<sub>tioszulfát</sub> ill. *c*<sub>tioszulfát</sub> a tioszulfát oldat faktora ill. moláris koncentrációja. A fogyást cm<sup>3</sup>-ben helyettesítse be. Az ½ szorzó a jód és a tioszulfát sztöchiometriai arányából származik.

Ellenőrizze, hogy ez az érték a 0,004-0,020 M tartományba esik-e. Ha igen, meg tudja határozni a *D* korrekciós tényező értékét (4. ábra).



4. ábra. A D korrekciós faktor és a szűrtlet koncentrációja közötti összefüggés

A szénminta 1 g-ja által megkötött jód mennyisége:

$$n_{I_2,a} = \frac{(f_{I_2} \cdot c_{I_2,0} - 1,1 \cdot c_{I_2,v}) \cdot V_{I_2}}{m} \text{ (mmól/g)}. \quad (8)$$

Az 1,1 tényezővel a hozzáadott sósav miatt kell korrigálnunk.  $V_{I_2} = 50 \text{ cm}^3$  a szénhez hozzáadott jóddoldat térfogata,  $m$  a szénminta bemért tömege,

A jódszám az  $n_{I_2,a} \cdot M_{I_2} \cdot D$  képlettel számítható.

**A jegyzőkönyv tartalmazza a következőket:**

- A mérés célja
- Rövid elméleti összefoglaló (max. 1/2 oldal).
- A mérés menete
- A jódszám kiszámításának menetét követhető módon, a részeredményekkel együtt
- A jódszámot és az abból becsült fajlagos felületet
- Az aktív szén besorolását fajlagos felülete alapján
- A mérési adatlapot