

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І.І. МЕЧНИКОВА

Л.М.СОЛДАТКІНА

**АДСОРБЕНТИ І АДСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В
РОЗВ'ЯЗАННІ ПРОБЛЕМИ ОХОРОНИ
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА
(очистка води)**

Методичні вказівки

до лабораторних робіт спецкурсу за вибором студентів

IV курсу хімічного факультету

Одеса – 2011

Солдаткіна Л.М. Адсорбенти і адсорбційні процеси в розв'язанні проблеми охорони навколишнього середовища (очистка води): Методичні вказівки до лабораторних робіт спецкурсу за вибором студентів IV курсу хімічного факультету. – Одеса: ОНУ, 2011. – 39 с.

Методичні вказівки складено відповідно з програмою спецкурсу «Адсорбенти і адсорбційні процеси в розв'язанні проблеми охорони навколишнього середовища (очистка води)». Вони містять лабораторні роботи призначені студентам IV курсу хімічного факультету ОНУ імені І.І.Мечникова.

Рецензенти: *Щербакова Т.М.* – канд. хім. наук, доцент кафедри аналітичної хімії ОНУ імені І.І.Мечникова

Перлова О.В. – канд. хім. наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І.І.Мечникова

Друкується за рішенням
Вченої Ради хімічного факультету
Одеського національного університету імені І.І.Мечникова
Протокол № 7 від «31» березня 2011 р.

ПЕРЕДМОВА

В останні роки охорона навколишнього середовища є важливим економічним і соціальним завданням суспільства в багатьох країнах світу. Це пов'язано з тим, що забруднення повітря, ґрунту і водного басейну перевищує екологічно безпечний рівень, а основною причиною забруднення природи є застосування недосконалих, з екологічної точки зору, технологій. Тільки негайне впровадження ефективних сучасних технологій, а також створення замкнених виробничих циклів, може запобігти забрудненню навколишнього середовища різноманітними органічними і неорганічними речовинами.

Програма спецкурсу за вибором студентів «Адсорбенти і адсорбційні процеси в розв'язанні проблеми охорони навколишнього середовища (очистка води)» передбачає розгляд як теоретичних, так і практичних питань, пов'язаних з адсорбційною очисткою води, оскільки саме адсорбція є ефективним методом очистки природних і стічних вод, забезпечуючи високий ступінь очистки.

В методичних вказівках представлені лабораторні роботи зі спецкурсу «Адсорбенти і адсорбційні процеси в розв'язанні проблеми охорони навколишнього середовища (очистка води)», який призначений для студентів ІV курсу хімічного факультету ОНУ імені І.І.Мечникова.

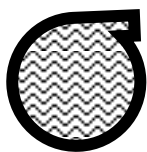
Перед експериментальною частиною кожної лабораторної роботи наведено короткий теоретичний зміст, який є необхідним для свідомого виконання експерименту.

Перед виконанням лабораторної роботи, студент зобов'язаний ознайомитися із загальними правилами:

1. Для захисту одягу від дії хімічних реактивів необхідно працювати в халаті та обов'язково виконувати основні правила безпеки в хімічній лабораторії.
2. Лабораторну роботу можна виконувати тільки тоді, коли усі її етапи відомі. Порядок виконання роботи студент обговорює з викладачем і повинен отримати дозвіл на виконання лабораторної роботи.
3. В хімічній лабораторії працювати потрібно акуратно, не поспішаючи. На робочому столі розміщують тільки необхідні для даної лабораторної роботи прилади та реактиви.
4. Виконуючи лабораторну роботу, студент повинен:
 - ✓ записати в протоколі (звіті) дату виконання експерименту і тему роботи;
 - ✓ вказати мету роботи;

- ✓ сформулювати стисло, чітко і лаконічно теоретичне обґрунтування роботи;
- ✓ вказати умови проведення експерименту;
- ✓ записати отримані експериментальні дані у вигляді таблиці;
- ✓ привести розрахункові формули і провести необхідні розрахунки в системі СІ;
- ✓ побудувати за допомогою комп'ютера або на міліметровому папері графіки та підписати їх;
- ✓ зробити висновки по роботі;
- ✓ захистити оформлену лабораторну роботу.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ



Лабораторна робота № 1

ВПЛИВ ВИТРАТИ АДСОРБЕНТУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ОЧИСТКИ ВОДИ

Адсорбція – один з ефективних фізико-хімічних методів очистки природних і стічних вод, забруднених органічними і неорганічними речовинами. Межі застосування адсорбційного методу при очищенні стічних вод визначаються, з одного боку, питомими витратами адсорбенту, а з іншого боку, співвідношенням об'єму очищеної води і відпрацьованого адсорбенту.

Економічно доцільним вважають співвідношення

$$\frac{V_{\text{води}}}{V_{\text{адсорбенту}}} \geq 50, \quad (1)$$

де $V_{\text{води}}$ – об'єм води, яку потрібно очистити; $V_{\text{адсорбенту}}$ – об'єм відпрацьованого адсорбенту.

В практиці очистки води в якості адсорбентів найчастіше застосовують активоване вугілля. Однак, активоване вугілля виробляється в Україні в невеликих кількостях, крім того має велику вартість. Треба враховувати, що при використанні активованого вугілля необхідна його регенерація, витрати на яку значно збільшують вартість процесу очистки. Перспективним напрямком для здешевлення процесу адсорбційної очистки є використання в якості адсорбентів доступних і дешевих промислових або агропромислових відходів.

Мета роботи – дослідити доцільність використання промислових або агропромислових відходів в якості адсорбентів для вилучення синтетичних водорозчинних барвників з водних розчинів і порівняти адсорбційні властивості промислових або агропромислових відходів із адсорбційними властивостями активованого вугілля.

Обладнання і реактиви:

1. Аналітичні ваги.
2. Фотоелектроколориметр.
3. рН-метр.
4. Пробірки об'ємом 20 см³ з корками – 14 шт.
5. Лійки – 7 шт.
6. Хімічні стакани або конічні колби об'ємом 100 см³ – 7 шт.
7. Градуйована піпетка об'ємом 10 см³.
8. Фільтрувальний папір.
9. Адсорбент № 1: промислові або агропромислові відходи – 1 г.

10. Адсорбент №2: активоване вугілля – 1 г.
11. Адсорбтив: водний розчин барвника 20 мг/л – 200 см³.
12. Дистильована вода.

Порядок виконання роботи

1. Зважити на аналітичних вагах в пробірках 6 наважок адсорбенту №1 (зразок адсорбенту за вказівкою викладача) відповідно масою 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 г.

2. Виміряти рН і оптичну густину вихідного розчину барвника (барвник за вказівкою викладача) з вихідною концентрацією 20 мг/л.

3. В кожну пробірку з різними наважками адсорбенту №1 додати 10 см³ розчину барвника з вихідною концентрацією 20 мг/л. Пробірки закрити корками, вміст яких ретельно струшувати кожні 15 хв. Загальний час адсорбції – 120 хв.

4. Після 120 хв адсорбент №1 (залежно від розмірів частинок адсорбенту) декантувати або відфільтрувати через паперові фільтри, змочені дистильованою водою, в хімічні стакани або конічні колби. Перші порції фільтратів (≈ 2 см³) відкинути.

5. Виміряти оптичну густину розчинів барвника в фільтратах після адсорбції. Розрахувати за рівнянням (2) ступінь вилучення барвника

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\% , \quad (2)$$

де A_0 і A – оптична густина розчинів, відповідно, для початкової концентрації та концентрації барвника в момент часу t .

Експериментальні дані представити у вигляді табл. 1.1.

6. Аналогічно п.п.1,3-5 для розчину барвника з вихідною концентрацією 20 мг/л провести адсорбційні дослідження на адсорбенті №2 (марка активованого вугілля за вказівкою викладача). Експериментальні дані представити у вигляді табл. 1.2.

7. Побудувати залежність ступеня вилучення барвника від витрати (m) адсорбенту №1 і адсорбенту №2: $\alpha=f(m)$. Графічно визначити оптимальну

витрату адсорбентів №1 і №2 для максимального вилучення барвника із водного розчину.

Таблиця 1.1

**ВПЛИВ ВИТРАТИ АДСОРБЕНТУ №1
НА СТУПІНЬ ВИЛУЧЕННЯ БАРВНИКА**

Адсорбент №1 _____
 Адсорбтив (назва і формула) _____

 Початкова концентрація адсорбтиву _____
 рН розчину _____
 Час адсорбції _____
 Товщина кювети _____
 СФ або довжина хвилі _____

m (адсорбенту №1), г/ 10 см ³	m (адсорбенту №1), г/л	A_o	A	$\alpha_1, \%$

Таблиця 1.2

**ВПЛИВ ВИТРАТИ АДСОРБЕНТУ №2
НА СТУПІНЬ ВИЛУЧЕННЯ БАРВНИКА**

Адсорбент №2 _____
 Адсорбтив (назва і формула) _____

 Початкова концентрація адсорбтива _____
 рН розчину _____
 Час адсорбції _____
 Товщина кювети _____
 СФ або довжина хвилі _____

m (адсорбенту №2), г/ 10 см ³	m (адсорбенту №2), г/л	A_o	A	$\alpha_2, \%$

8. Зробити висновок про доцільність застосування адсорбентів №1 і №2 для очистки забарвлених стічних вод.

?? ? КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Чим визначається можливість застосування адсорбційного метода очистки води?
2. Обґрунтуйте доцільність використання адсорбційного метода для очистки води.
3. Які недоліки активованого вугілля Вам відомі?

4. Чи можна промислові та агропромислові відходи використовувати в якості адсорбентів? Порівняйте їх адсорбційні властивості з активованим вугіллям.
5. Як експериментально визначити оптимальну витрату адсорбенту?



Лабораторна робота № 2

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ АДСОРБТИВУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ

Адсорбція – один з ефективних методів доочищення природних і стічних вод, що дозволяє досягнути високого ступеня очистки води. Економічно доцільно застосовувати адсорбційну очистку, як правило, після таких фізико-хімічних методів очистки природних і стічних вод, як коагуляція, флокуляція, флотація, або в тих випадках, коли інші методи очистки неефективні.

Важливим параметром, що впливає на величину адсорбції, є концентрація речовин, які вилучаються, оскільки, залежно від природи молекули адсорбтиву, в розчині перебігають процеси дисоціації або асоціації, які можуть привести до зниження ефективності адсорбційного процесу. Багато органічних і неорганічних речовин є електролітами, тобто вони можуть дисоціювати повністю або частково.

Експериментально доведено, що на активованому вугіллі адсорбція неароматичних органічних йонів зі збільшенням концентрації розчину зростає повільніше, ніж адсорбція неіонізованих молекул тієї ж речовини. Органічні ароматичні йони адсорбуються активованим вугіллям незалежно від знаку їх заряду, оскільки в цьому випадку адсорбція зумовлена дисперсійною взаємодією з атомами поверхні адсорбенту.

Такі широко розповсюджені забруднювачі, наприклад, як ПАР, схильні до асоціації і при великих концентраціях погано адсорбуються на мікропористих адсорбентах, оскільки в цьому випадку не всі види пор доступні для міцел ПАР.

При проведенні адсорбційних досліджень важливою кількісною характеристикою адсорбції є питома адсорбція речовини, яка вилучається. Її розраховують за рівнянням:

$$a = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (3)$$

де C_0 і C – вихідна концентрація і рівноважна концентрація адсорбтиву в розчині в момент часу t , моль/л; V – об'єм розчину, з якого відбувалась адсорбція, л; m – маса адсорбенту, г.

При вивченні впливу рівноважної концентрації адсорбтиву на величину питомої адсорбції будують ізотерму адсорбції: $a=f(C)$. Якщо експериментально отримана ізотерма адсорбції відноситься до L -класу за класифікацією Джайлса, тоді проводять аналіз експериментальних даних за допомогою рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра і розраховують константи в цьому рівнянні.

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра в лінійному вигляді записують

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_{\infty}\beta} + \frac{C}{a_{\infty}} \quad (4)$$

або

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}\beta} \cdot \frac{1}{C}, \quad (5)$$

де a – питома адсорбція, моль/г; C – рівноважна концентрація адсорбтиву, моль/л; a_{∞} – гранична адсорбція в моношарі, моль/г; β – константа адсорбційної рівноваги, л/моль.

Лінійність ізотерми в координатах рівнянь (4) і (5) характеризується величиною достовірності апроксимації R^2 і є обов'язковою умовою при доведенні правомірності застосування теорії Ленгмюра для системи, яку розглядають. Графічно визначають значення граничної адсорбції (a_{∞}) і константу адсорбційної рівноваги (β).

Мета даної роботи – дослідити вплив початкової концентрації адсорбтиву на ступінь його адсорбційного вилучення, побудувати ізотерму адсорбції, проаналізувати її за допомогою рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра і розрахувати константи a_{∞} і β .

Обладнання і реактиви:

1. Аналітичні ваги.
2. Фотоелектроколориметр.
3. Пробірки об'ємом 20 см³ з корками 6 шт.
4. Лійки – 6 шт.
5. Хімічні стакани або конічні колби об'ємом 100 см³ – 6 шт.
6. Циліндр мірний об'ємом 50 або 100 см³.
7. Градуйована піпетка об'ємом 10 см³.
8. Мірна колба на 25 см³.
9. Фільтрувальний папір.
10. Адсорбент (активоване вугілля, промислові або агропромислові відходи) – 1 г.
11. Адсорбтив: водний розчин барвника 20 мг/л – 200 см³.
12. Дистильована вода.

Порядок виконання роботи

1. Зважити на аналітичних вагах в різних пробірках 5 однакових наважок по 0,1 г адсорбенту (адсорбент за вказівкою викладача).

2. Приготувати з розчину барвника з вихідною концентрацією 20 мг/л (барвник за вказівкою викладача) по 50 см³ розчинів з концентраціями 16, 12, 8, 4, 2 мг/л, використовуючи мірний посуд.

3. Виміряти оптичну густину розчинів барвника з концентраціями 20, 16, 12, 8, 4, 2 мг/л. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 2.1 і за цими даними побудувати калібрувальний графік $A=f(C)$, відклавши на вісі абсцис молярну концентрацію барвника, а на вісі ординат оптичну густину розчинів барвника. Вказати лінійне рівняння отриманої прямої і величину достовірності апроксимації R^2 .

Таблиця 2.1

ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНОЇ ГУСТИНИ РОЗЧИНУ БАРВНИКА ВІД ЙОГО ВИХІДНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ (C_0)

Адсорбтив (назва і формула) _____

Молярна маса адсорбтиву _____

СФ або довжина хвилі _____

Товщина кювети _____

C_0 , мг/л	C_0 , моль/л	A

4. В кожному з пробірок, що містять наважки адсорбенту додати 10 см³ розчинів барвника з концентраціями 20, 16, 12, 8, 4, 2 мг/л. Пробірки закрити корками, вміст яких ретельно струшувати кожні 15 хв. Загальний час для досягнення адсорбційної рівноваги 180 хв.

5. Після встановлення адсорбційної рівноваги адсорбент (залежно від розміру частинок адсорбенту) декантувати або відфільтрувати через паперові фільтри, змочені дистильованою водою, в хімічні стакани або конічні колби. Перші порції фільтратів (≈ 2 см³) відкинути.

6. Виміряти оптичну густину розчинів барвника в фільтратах після адсорбції. Розрахувати за рівнянням (2) ступінь вилучення барвника.

7. Визначити за допомогою рівняння (3) питому адсорбцію барвника.

8. Отримані результати представити у вигляді табл.2.2.

Таблиця 2.2

**ВПЛИВ ВИХІДНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ АДСОРБТИВУ
НА СТУПІНЬ ВИЛУЧЕННЯ І ВЕЛИЧИНУ ПИТОМОЇ
АДСОРБЦІЇ БАРВНИКА**

Адсорбент _____
Загальний час _____
для досягнення адсорбційної рівноваги _____
Об'єм розчину _____

C_0 , моль/л	C , моль/л	m (адсорбенту), г/10 см ³	α , %	a , моль/г

9. Побудувати залежність ступеня вилучення барвника від його вихідної концентрації: $\alpha=f(C_0)$.

10. Побудувати ізотерму адсорбції барвника: $a=f(C)$. Розглянути можливість застосування рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра для описання отриманих експериментальних даних, побудувавши залежності $\frac{C}{a} = f(C)$ і $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{C}\right)$. Розрахувати константи в рівнянні ізотерми адсорбції Ленгмюра: a_∞ , β . Отримані дані представити у вигляді табл.2.3.

Таблиця 2.3

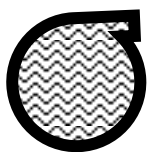
КОНСТАНТИ В РІВНЯННІ ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ ЛЕНГМЮРА

Лінійне рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра	Константа	
	$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_\infty \beta} + \frac{C}{a_\infty}$	a_∞ , моль/г
β , л /моль		
R^2		
$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty \beta} \cdot \frac{1}{C}$	a_∞ , моль/г	
	β , л /моль	
	R^2	

11. Зробити висновок про вплив вихідної концентрації адсорбтиву на ефективність його вилучення на адсорбенті, що досліджувався, і можливості застосування рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра для опису отриманих експериментальних даних.

? ? ? КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які концентраційні межі застосування адсорбційного метода очистки води?
2. Яку інформацію можна отримати, якщо є експериментальна ізотерма адсорбції?
3. Як впливає концентрація барвників на ефективність їх адсорбційного вилучення?
4. Як розрахувати питому поверхню адсорбенту?
5. Як експериментально визначити концентраційні межі застосування адсорбційного метода очистки води?



Лабораторна робота № 3

ВПЛИВ рН НА ЕФЕКТИВНІСТЬ АДСОРБЦІЙНОЇ ОЧИСТКИ ВОДИ

Серед відомих фізико-хімічних методів очистки природних і стічних вод особливе місце займає адсорбція, до переваг якої відноситься:

- можливість глибокої очистки води від речовин різної природи;
- відсутність вторинних забруднень;
- при необхідності можливість регенерації речовин, які вилучаються;
- керованість процесу.

Однак ефективність адсорбційного методу очистки залежить від умов проведення і, в першу чергу, від рН води, що очищується. При виборі оптимальних умов адсорбційної очистки, з одного боку, необхідно враховувати, що речовини, які вилучаються, при різних значеннях рН води можуть знаходитись в різних формах: тільки в йонізованій, або тільки в молекулярній, або одночасно і в йонізованій, і в молекулярній. З іншого боку, функціональні групи, що знаходяться на поверхні адсорбентів (гідроксильні, карбоксильні, аміногрупи та ін.) можуть дисоціювати, протонуватися, тим самим змінювати заряд твердої поверхні адсорбенту при різних значеннях рН середовища.

Відносний вміст нейонізованих молекул в розчині визначається константою йонізації і експериментально знайденим значенням рН розчину.

Наприклад, концентрація нейонізованих молекул для органічних речовин кислотного характеру розраховується за рівнянням

$$C = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} , \quad (6)$$

а для органічних речовин основного характеру за рівнянням

$$C = \frac{1}{1 + \frac{K_b \cdot [H^+]}{10^{-14}}} , \quad (7)$$

де K_a і K_b – константи кислотності та основності; $[H^+]$ - концентрація йонів Гідрогену.

На основі великого експериментального матеріалу встановлено, що при зменшенні значення рН розчину на гідрофобних адсорбентах адсорбція органічних речовин кислотного характеру збільшується, а органічних речовин основного характеру – зменшується.

Необхідно враховувати також і те, що значення рН води, що очищується, легко регулюється, що, в свою чергу, дозволяє оптимізувати адсорбційний процес і свідомо ним керувати.

Мета роботи – вивчити вплив рН на процес адсорбційного вилучення адсорбтиву адсорбентами різної природи.

Обладнання і реактиви:

1. Аналітичні ваги.
2. Фотоелектроколориметр.
3. рН-метр.
4. Пробірки об'ємом 20 см³ з корками 10 шт.
5. Лійки – 5 шт.
6. Хімічні стакани або конічні колби об'ємом 100 см³ – 5 шт.
7. Циліндр мірний об'ємом 50 або 100 см³ - 1шт.
8. Градуйована піпетка об'ємом 10 см³.
9. Фільтрувальний папір.
10. Адсорбент №1 (промислові або агропромислові відходи) – 0,5 г.
11. Адсорбент №2 (активоване вугілля) – 0,5 г.
12. Адсорбтив: водний розчин барвника 20 мг/л – 300 см³.
13. Дистильована вода.

Порядок виконання роботи

1. Зважити на аналітичних вагах в пробірках 5 наважок масою 0,10 г адсорбенту №1 (зразок адсорбенту за вказівкою викладача).

2. В хімічні стакани додати по 30 см³ розчину барвника з вихідною концентрацією 20 мг/л (барвник за вказівкою викладача). Довести значення рН розчинів барвника в хімічних стаканах до значень, що дорівнюють 2, 4, 6, 8, 10.

3. Виміряти початкову оптичну густину розчинів барвника з різними значеннями рН.

4. В кожен пробірку зі зваженим адсорбентом №1 додати 10 см³ розчину барвника з різними значеннями рН. Пробірки закрити корками. Вміст пробірок ретельно струшувати через 15 хв. Загальний час адсорбції 120 хв.

5. Після 120 хв адсорбент №1 (залежно від розміру частинок адсорбенту) декантувати або відфільтрувати через паперові фільтри, змочені дистильованою водою, в хімічні стакани або конічні колби. Перші порції фільтратів (≈ 2 см³) відкинути.

6. Виміряти оптичну густину розчинів барвника в фільтратах після адсорбції. Розрахувати за рівнянням (2) ступінь вилучення барвника. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 3.1.

Таблиця 3.1

ВПЛИВ рН РОЗЧИНУ НА СТУПІНЬ ВИЛУЧЕННЯ БАРВНИКА

Адсорбент №1 _____

Витрата адсорбенту _____

Адсорбтив (назва і формула) _____

Вихідна концентрація адсорбтиву _____

Загальний час адсорбції _____

pH_0	A_0	A	$\alpha_1, \%$

7. Аналогічно п.п.1,4-6 для розчинів барвника з різними значеннями рН провести дослідження з адсорбції на адсорбенті №2 (марка активованого вугілля за вказівкою викладача). Експериментальні дані представити у вигляді табл. 3.2.

Таблиця 3.2

ВПЛИВ рН РОЗЧИНУ НА СТУПІНЬ ВИЛУЧЕННЯ БАРВНИКА

Адсорбент №2 _____

Витрата адсорбенту _____

Адсорбтив (назва і формула) _____

Вихідна концентрація адсорбтиву _____

Загальний час адсорбції _____

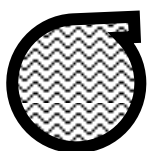
pH_0	A_0	A	$\alpha_2, \%$

8. Побудувати залежність ступеня вилучення барвника на адсорбентах №1 і №2 від рН розчину барвника: $\alpha=f(pH)$. Графічно визначити для кожного адсорбційного процесу оптимальне значення рН розчину.

9. Зробити висновок про вплив рН на ефективність адсорбційної очистки вод.

?? ? КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Охарактеризувати переваги і недоліки адсорбційного методу очистки води.
2. Чому ефективність адсорбційної очистки води залежить від значення рН води? Відповідь обґрунтуйте.
3. Чому при зменшенні значення рН води, що очищується, на гідрофобних адсорбентах адсорбція органічних речовин кислотного характеру збільшується, а основного – зменшується? Відповідь обґрунтуйте.
4. Як впливає рН води на заряд поверхні адсорбенту? Відповідь обґрунтуйте.
5. Що таке рН_{ТНЗ} адсорбенту? Як експериментально визначити цю величину?
6. Як експериментально визначити оптимальне значення рН адсорбційного методу очистки води?



Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЕНТІВ

Для правильного вибору адсорбенту, а також для розрахунку його кількості необхідно знати основні фізичні, хімічні і адсорбційні характеристики адсорбенту. Знання цих характеристик і вміння їх визначати дозволяють ефективно використовувати адсорбенти на практиці.

Розглянемо деякі фізичні, хімічні та адсорбційні характеристики адсорбентів та методи їх визначення.

Розмір частинок адсорбенту. Для визначення розміру частинок адсорбентів використовують ситовий аналіз, який переважно проводиться з набором різних сит, що здійснюють коливальні рухи впродовж деякого часу. Розподіл частинок за дисперсністю виражають в масових відсотках.

Середній діаметр частинки окремої ситової фракції визначають за рівнянням

$$\bar{d}_{1,2} = \sqrt[3]{\frac{2d_1^2 \cdot d_2^2}{d_1 + d_2}}, \quad (8)$$

де d_1 і d_2 – діаметри отворів суміжних сит, які застосовуються при ситовому аналізі, мкм.

Середній діаметр зерна всієї партії розраховують за рівнянням

$$\frac{1}{\bar{d}} = \sum \left(\frac{\omega_{i,j}}{d_{i,j}} \right), \quad (9)$$

де $\bar{d}_{i,j}$ і $\omega_{i,j}$ – середній діаметр частинок окремої ситової фракції та її масова частка.

Насипна питома густина адсорбенту (Δ) – маса одиниці об'єму, заповненого частинками адсорбенту та повітряними проміжками між ними. Розраховують насипну питому густину адсорбенту за рівнянням

$$\Delta = \frac{m'_2 - m'_1}{V}, \quad (10)$$

де m'_1 – маса пустого циліндра, г; m'_2 – маса циліндра з адсорбентом, г; V – об'єм циліндра, см³.

Значення рН водної витяжки адсорбенту – важлива характеристика при виборі адсорбентів, які використовуються для очистки водних розчинів. Наважку адсорбенту кип'ятять 5 хв в деіонізованій, вільній від вуглекислого газу воді, після охолодження і відстоювання проводять процес декантації. Значення рН декантованого розчину визначають за допомогою рН-метра.

Адсорбційна активність адсорбенту характеризує його здатність до концентрування окремих речовин. Висока адсорбційна активність пористих адсорбентів зумовлена наявністю значної кількості мікропор і, відповідно, сильно розвинутої питомої поверхні. Для визначення адсорбційної активності використовують розчини різних речовин: йоду в калій йодиді, метиленового блакитного, меляси та ін.

При використанні йоду в калій йодиді адсорбційну активність адсорбенту визначають в статичних умовах на основі титриметричних досліджень і розраховують за рівнянням

$$A_a = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10m}, \quad (11)$$

де A_a – адсорбційна активність адсорбенту, %; V_1 и V_2 – об'єми 0,1н розчину натрій тіосульфату, який витрачено на титрування відповідно вихідного

розчину йоду обробленого адсорбентом, см^3 ; m – маса адсорбенту, г; 0,0127 – кількість йоду, що відповідає 1 см^3 0,1н розчину натрій тіосульфату, г.

Питома поверхня адсорбенту – площа поверхні адсорбенту, віднесена до його маси. В пористому адсорбенті вона уявляє собою в основному «внутрішню» поверхню, яку утворюють чисельні пори.

Знаючи площу молекули речовини, яку вона займає в адсорбованому стані, можна розрахувати питому поверхню адсорбенту

$$S_{\text{пит}} = a_{\infty} \cdot s \cdot N_A, \quad (12)$$

де S - площа, яку займає молекула в адсорбованому стані; N_A – число Авогадро.

Мета роботи – визначити розмір частинок, насипну питому густину, значення pH водної витяжки, адсорбційну активність, питому поверхню адсорбенту і провести аналіз отриманих даних.

Обладнання і реактиви:

1. Аналітичні ваги.
2. Технічні ваги.
3. Набір сит для ситового аналізу.
4. Чашки Петрі – 6 шт.
5. Фотоелектроколориметр.
6. рН-метр.
7. Електрична плитка.
8. Апарат для струшування.
9. Циліндр мірний об'ємом 25 або 50 см^3 .
10. Термостійкий хімічний стакан об'ємом 100 см^3 .
11. Бюретка для титрування об'ємом 25 см^3 .
12. Конічні колби об'ємом 200-250 см^3 – 2 шт.
13. Хімічні стакани або конічні колби об'ємом 100 см^3 – 5 шт.
14. Пробірки об'ємом 20 см^3 з корками 10 шт.
15. Лійки – 5 шт.
16. Градуйована піпетка об'ємом 10 см^3 .
17. Фільтрувальний папір.
18. Адсорбент №1 (промислові або агропромислові відходи) – 13 г.
19. Адсорбент №2 (активоване вугілля) – 2 г.
20. Адсорбтив: водний розчин барвника 20 мг/л – 250 см^3 .
21. Розчин натрій тіосульфату – 0,1 н.
22. Розчин йоду 0,1 н в 4 % натрій йодиді.
23. Розчин крохмалю – 0,5 %.
24. Водний розчин барвника 20 мг/л – 250 см^3 .
25. Дистильована вода.

Порядок виконання роботи

А. Визначення розміру частинок адсорбенту

1. Зважити на аналітичних вагах 10 г адсорбенту №1 (зразок адсорбенту за вказівкою викладача). Розсіяти наважку адсорбенту №1 (час розсіювання 5

хв) за фракціями, зважити масу кожної фракції. Розрахувати масову частку кожної фракції. Розрахувати відповідно за рівняннями (8) і (9), середній діаметр частинок адсорбенту окремої ситової фракції та середній діаметр частинок адсорбенту всієї партії.

2. Отримані результати представити у вигляді табл.4.1.

Таблиця 4.1

СИТОВИЙ АНАЛІЗ

Адсорбент №1 _____

Наважка адсорбенту _____

Час розсіювання _____

$d_{i,j}$, МКМ	$m_{i,j}$, Г	$\omega_{i,j}$, %	$\overline{d}_{i,j}$, МКМ	\overline{d} , МКМ

3. Побудувати діаграму розподілу частинок адсорбенту окремої ситової фракції від їх масової частки.

Б. Визначення насипної маси адсорбенту

1. Зважити на технічних вагах пустий циліндр об'ємом 25 см³.
2. Заповнити циліндр адсорбентом №1 до поділки 25 см³. Зважити на технічних вагах заповнений адсорбентом циліндр.
3. Розрахувати за рівнянням (10) насипну масу адсорбенту.
4. Аналогічно п.п.1-3 провести дослідження для адсорбенту №2 (марка активованого вугілля за вказівкою викладача).

В. Визначення значення рН водної витяжки адсорбенту

1. Зважити 0,2 г адсорбенту №1 і помістити зважену наважку в термостійкий хімічний стакан, що містить 50 см³ дейонізованої дистильованої води, вільної від вуглекислого газу.
2. Кип'ятити вміст стакана 5 хв. Пробу охолодити до кімнатної температури, декантувати і виміряти значення рН водної витяжки адсорбенту після декантації.

Г. Адсорбційна активність адсорбенту

1. Зважити 1 г адсорбенту №1, попередньо висушеного до сталої маси.
2. Наважку адсорбенту №1 перенести в конічну колбу об'ємом 200-250 см³, додати 100 см³ розчину йоду в калій йодиді, закрити корком і струшувати на апараті для струшування протягом 30 хв.
3. Аналогічно п.п.1,2 провести дослідження для адсорбенту №2.
4. Дати обом сумішам в конічних колбах відстоятися або адсорбенти відфільтрувати через фільтрувальний папір (перші порції фільтрату ~5 см³ відкинути). Відібрати піпеткою об'ємом 10 см³ відстояного чи відфільтрованого розчину №1 в конічну колбу об'ємом 200-250 см³. Відтитрувати розчин натрій тіосульфатом до солом'яного кольору. Додати 3-5 крапель водного розчину крохмалю і титрувати розчин до зникнення синього забарвлення.
5. Паралельно виконати аналогічні вимірювання об'єму натрій тіосульфату, витраченого на титрування вихідного розчину йоду в калій йодиді, необробленого адсорбентом.
6. Розрахунок адсорбційної активності адсорбенту №1 провести за рівнянням (11).
7. Аналогічно п.п.4-6 провести дослідження для відфільтрованого розчину №2.

Д. Визначення питомої поверхні адсорбенту

1. Зважити на аналітичних вагах в пробірках 10 однакових наважок по 0,1 г адсорбенту №1.
2. Приготувати із вихідного розчину барвника (барвник за вказівкою викладача) по 50 см³ розчинів з концентраціями 20, 18, 16, 12, 10, 8, 4, 2, 1, 0.5 мг/л, використовуючи мірний посуд.
3. Виміряти оптичну густину розчинів барвника, які приготували в п.2. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 4.2, побудувати калібрувальний графік $A=f(C)$: на вісі абсцис відкласти молярну концентрацію, а на вісі ординат оптичну густину розчинів барвника. Вказати лінійне рівняння отриманої прямої і величину достовірності апроксимації R^2 .

ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНОЇ ГУСТИНИ РОЗЧИНУ БАРВНИКА ВІД ЙОГО ВИХІДНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Адсорбтив (назва і формула) _____

Молярна маса адсорбтиву _____

СФ або довжина хвилі _____

Товщина кювети _____

C ₀ , мг/л	C ₀ , моль/л	A

4. В кожен пробірку із зваженим адсорбентом додати 10 см³ розчинів барвника з концентраціями 20, 18, 16, 12, 10, 8, 4, 2, 1, 0.5 мг/л. Пробірки закрити корками, вміст яких інтенсивно струшувати кожні 15 хв. Загальний час для досягнення адсорбційної рівноваги 180 хв.

5. Після встановлення адсорбційної рівноваги адсорбент (залежно від розмірів частинок адсорбенту) декантувати або відфільтрувати через паперові фільтри, змочені дистильованою водою, в хімічні стакани або конічні колби. Перші порції фільтратів (≈ 2 см³) відкинути.

6. Виміряти оптичну густина розчинів барвника в фільтратах після адсорбції.

7. Визначити за допомогою рівняння (3) питому адсорбцію барвника.

8. Отримані результати представити у вигляді табл.4.3.

АДСОРБЦІЙНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Адсорбент _____

Адсорбтив _____

Час для досягнення адсорбційної рівноваги _____

Об'єм розчину _____

C ₀ , моль/л	C, моль/л	m (адсорбенту), г/10 см ³	a, моль/г

9. Побудувати ізотерму адсорбції барвника. Застосувати рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра для описання отриманих експериментальних

даних, побудувавши графіки залежності $\frac{C}{a} = f(C)$. Розрахувати константу a_{∞} .
Отримані дані представити у вигляді табл.4.4.

10. Розрахувати питому поверхню адсорбенту за рівнянням (12). Площі молекул адсорбтивів приведені в додатку.

Таблиця 4.4

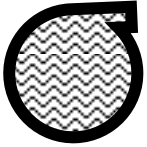
КОНСТАНТИ В РІВНЯННІ ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ ЛЕНГМЮРА

Лінійне рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра	Константа	
$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_{\infty}\beta} + \frac{C}{a_{\infty}}$	a_{∞} , моль/г	
	R^2	

11. У висновку роботи проаналізувати отримані фізичні, хімічні адсорбційні характеристики адсорбенту, що досліджувався.

?? ? КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Охарактеризувати фізичні характеристики адсорбентів. Як їх експериментально визначити?
2. Охарактеризувати хімічні характеристики адсорбентів. Як їх експериментально визначити?
3. Охарактеризувати адсорбційні характеристики адсорбентів. Як їх експериментально визначити?
4. Які речовини використовують для визначення адсорбційної активності адсорбентів? Чому саме ці речовини? Відповідь обґрунтуйте.
5. Охарактеризуйте методи визначення питомої поверхні адсорбентів.



ЗАСТОСУВАННЯ КІНЕТИЧНИХ АДСОРБЦІЙНИХ МОДЕЛЕЙ

Для визначення оптимальних умов адсорбційної очистки стічних вод важливими є кінетичні дослідження. Швидкість адсорбційного процесу суттєво залежить від умов переносу молекул адсорбтиву до поверхні адсорбенту, від розмірів частинок адсорбенту та його природи.

Якщо швидкість переносу молекул адсорбтиву із розчину до зовнішньої поверхні адсорбенту суттєво менша, ніж швидкість міграції цих молекул до зовнішньої поверхні в поровий простір адсорбенту, тоді саме перенос адсорбтиву до поверхні адсорбенту буде визначати швидкість процесу адсорбції, тобто лімітуючою стадією буде зовнішній масоперенос.

Якщо швидкість переносу молекул адсорбтиву з розчину до зовнішньої поверхні адсорбенту набагато більша за швидкість міграції цих молекул від зовнішньої поверхні в поровий простір адсорбенту, тоді дифузія в системі пор адсорбенту буде визначати загальну швидкість досягнення адсорбційної рівноваги, тобто лімітуючою стадією буде внутрішній масоперенос.

Експериментально отримані кінетичні закономірності адсорбції переважно аналізують, порівнюючи їх з теоретичними кінетичними моделями.

Аналіз адсорбційних кінетичних кривих проводять за допомогою кінетичних моделей псевдопершого (модель Лагергрена) і псевдодругого порядку.

Кінетичні рівняння в лінійній формі мають вид для псевдопершого

$$\ln(a_p - a) = \ln a_p - k_1 t, \quad (13)$$

і псевдодругого порядку

$$\frac{t}{a} = \frac{1}{k_2 a_p^2} + \frac{1}{a_p} t, \quad (14)$$

графічне розв'язання, яких дозволяє визначити величини констант a_p , k_1 і k_2 , де a_p – рівноважна питома адсорбція; k_1 і k_2 – константи швидкості адсорбції, відповідно, псевдопершого і псевдодругого порядку.

Експериментальні кінетичні криві адсорбції достатньо добре описуються кінетичним рівнянням, якщо величина достовірності апроксимації (R^2) для лінійної форми відповідного кінетичного рівняння прямує до 1, а теоретично розраховані значення рівноважної адсорбції барвників ($a_p^{розрах}$) збігаються з експериментальними значеннями ($a_p^{експ}$).

Мета роботи – вивчити кінетику процесу адсорбції барвника на промислових, агропромислових відходах або активованому вугіллі із водного розчину за допомогою кінетичних моделей псевдопершого і псевдодругого порядку і визначити енергію активації адсорбційного процесу.

Обладнання і реактиви:

1. Аналітичні ваги.
2. Фотоелектроколориметр.
3. Конічна колба об'ємом 250 см³ з корком – 2 шт.
4. Фільтрувальний папір.
5. Мірна колба на 25 см³.
6. Хімічні стакани об'ємом 100 см³ – 6 шт.
7. Циліндр мірний об'ємом 250 см³.
8. Градуйована піпетка об'ємом 10 см³.
9. Адсорбент (промисловий, агропромисловий відходи або активоване вугілля) – 4 г.
10. Адсорбтив: водний розчин барвника 20 мг/л – 500 см³.
11. Дистильована вода.

Порядок виконання роботи

1. Приготувати з вихідного розчину барвника (за вказівкою викладача) по 25 см³ розчинів з концентраціями 20, 16, 10, 4, 2, 1 мг/л, використовуючи мірний посуд.

2. Виміряти оптичну густину розчинів барвників з концентраціями 20, 16, 10, 4, 2, 1 мг/л. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 5.1. Побудувати калібрувальний графік $A=f(C)$, відклавши на вісі абсцис молярну концентрацію, а на вісі ординат оптичну густину розчинів барвника. Вказати лінійне рівняння отриманої прямої і коефіцієнт кореляції R^2 .

Таблиця 5.1

ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНОЇ ГУСТИНИ РОЗЧИНУ БАРВНИКА ВІД ЙОГО ВИХІДНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Адсорбтив (назва і формула) _____

Молярна маса адсорбтиву _____

СФ або довжина хвилі _____

Товщина кювети _____

C_0 , мг/л	C_0 , моль/л	A

3. В 2 конічні колби (колба №1 і колба №2) об'ємом 250 см³ зважити на аналітичних вагах наважки по 2 г адсорбенту.

4. В колбу №1 з наважкою адсорбенту при кімнатній температурі додати 200 см³ розчину барвника з концентрацією 20 мг/л, попередньо вимірявши температуру розчину T_1 . Колбу №1 закрити корком, вміст колби інтенсивно струсити і залишити при кімнатній температурі.

5. В колбу №2 з наважкою адсорбенту додати 200 см³ розчину барвника з концентрацією 20 мг/л, попередньо витриманого в термостаті 10 хв при температурі T_2 (температуру вказує викладач). Колбу № 2 закрити корком, вміст колби інтенсивно струсити і помістити в термостат.

6. Інтенсивно струшувати вміст обох колб кожні 15 хв.

7. Відбирати з колб проби акуратно, піпеткою (не допускати попадання в піпетку адсорбенту) через 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 хв і вимірювати оптичну густину розчину. Розчин після аналізу виливати назад в колбу з адсорбентом.

8. Визначити за калібрувальним графіком концентрації барвника в кожний момент часу t .

9. Розрахувати за рівнянням (2) ступінь вилучення барвника, а за рівнянням (3) питому адсорбцію барвника залежно від часу перебігу процесу. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 5.2.

Таблиця 5.2

КІНЕТИЧНІ ДАНІ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ

Адсорбент _____

Вихідна концентрація адсорбтиву _____

T, K	$t, \text{хв}$	$C, \text{моль/м}^3$	$\alpha, \%$	m (адсорбенту), г/200 см ³	$a, \text{моль/г}$
	...				
	...				

10. Побудувати графіки залежності ступеня вилучення барвника і питомої адсорбції від часу перебігу адсорбційного процесу при двох температурах. Визначити, виходячи з отриманих експериментальних даних, рівноважний час (t_p) і рівноважну адсорбцію барвника $a_p^{\text{експ}}$.

11. Побудувати графіки $\ln(a_p - a) = f(t)$ і $\frac{t}{a} = f(t)$. Провести графічне визначення констант в рівняннях кінетичних моделей. Заповнити табл. 5.3.

КОНСТАНТИ В КІНЕТИЧНИХ АДСОРБЦІЙНИХ МОДЕЛЯХ

T, К	t_p , хв	$a_p^{експ}$, моль/г	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
			$a_p^{розрах}$, моль/г	k_1 , хв ⁻¹	R^2	$a_p^{розрах}$, моль/г	k_2 , $\frac{г}{моль \cdot хв}$	R^2

8. Розрахувати енергію активації процесу адсорбції за допомогою рівняння Арреніуса

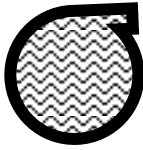
$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (15)$$

де k_{T_1} і k_{T_2} – константи швидкості процесу адсорбції, визначені при температурах T_1 і T_2 за однією з кінетичних моделей; E – енергія активації.

9. Зробити висновок про можливість застосування кінетичних моделей до отриманих експериментальних даних, проаналізувати чисельні значення енергії активації.

?? ? КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Що таке швидкість адсорбції? Від яких факторів вона залежить? Відповідь обґрунтуйте.
2. Як отримати експериментальну кінетичну криву адсорбції? Яку інформацію можна отримати за допомогою кінетичної кривої адсорбції?
3. Що таке псевдопорядок? Чому адсорбційні кінетичні моделі називають моделями псевдопершого та псевдодругого порядку?
4. Що характеризує енергія активації процесу адсорбції? Як її визначити експериментально?
5. Як визначити експериментально і теоретично рівноважну адсорбцію?



ВИБІР РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ

В перших роботах, присвячених адсорбції з водних розчинів, вивчали тільки відносно розбавлені розчини, а отримані ізотерми адсорбції пояснювали по аналогії з ізотермами адсорбції на межі поділу фаз тверде тіло-газ.

Експериментальні результати переважно описували за допомогою рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра. Однак адсорбційна модель Ленгмюра справедлива тільки для локалізованої адсорбції, яка відбувається на активних енергетично рівноцінних центрах адсорбенту, на кожному з яких адсорбується лише одна молекула і взаємодія між молекулами адсорбату на поверхні адсорбенту не відбувається.

В практиці інженерних розрахунків відоме просте емпіричне рівняння Фрейндліха, яке добре співпадає з експериментальними даними в області середніх концентрацій адсорбтиву.

Для нелокалізованої адсорбції запропоновано Хіллом і Де Буром рівняння ізотерми адсорбції, яке враховує взаємодію адсорбат-адсорбат на поверхні адсорбенту.

У випадку адсорбції зі зміною агрегатного стану поверхневого шару адсорбату справедливим є рівняння ізотерми адсорбції Харкінса-Юра.

Рівняння ізотерми адсорбції Дубініна-Радушкевича застосовують при адсорбції на мікропористих адсорбентах з енергетично неоднорідною поверхнею.

В даний час, на жаль, відомі теорії адсорбції не дозволяють однозначно вирішити питання про структуру адсорбційного шару і механізм адсорбційного процесу. У зв'язку з цим експериментально отримані ізотерми адсорбції аналізують за допомогою відомих рівнянь ізотерм адсорбції і роблять висновок про можливість їх застосування до експериментальних даних.

Мета роботи – провести аналіз експериментально отриманої ізотерми адсорбції за допомогою адсорбційних моделей.

РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМ АДСОРБЦІЇ ТА ЇХ ЛІНІЙНІ ВИРАЗИ

Ізотерма адсорбції	Лінійний вираз	Величини
Ленгмюра	$\frac{C}{a} = \frac{1}{\beta a_{\infty}} + \frac{C}{a_{\infty}}$	a – адсорбція; C – рівноважна концентрація; a_{∞} – гранична адсорбція в моношарі; β – константа адсорбційної рівноваги.
Фрейндліха	$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln C$	a – адсорбція; C – рівноважна концентрація; k и n – константи.
Хілла і Де Бура	$\frac{\frac{a}{a_{\infty}}}{1 - \frac{a}{a_{\infty}}} + \ln \frac{\frac{a}{a_{\infty}}}{1 - \frac{a}{a_{\infty}}} - \ln C = \ln k_1 + k_2 \frac{a}{a_{\infty}}$	a – адсорбція; C – рівноважна концентрація; a_{∞} – гранична адсорбція в моношарі; k_1 и k_2 – константи.
Харкінса-Юра	$\ln C = K_1 - \frac{K_2}{a^2},$	a – адсорбція; C – рівноважна концентрація; K_1 – константа інтегрування; $K_2 = \frac{\alpha \cdot S^2}{2RT},$ α – величина обернена до коефіцієнта стиску плівки адсорбату; S – питома поверхня адсорбенту.
Дубініна-Радушкевича	$\ln a = \ln a_{\infty} - \beta R^2 T^2 \left[\ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2$	a – адсорбція; C – рівноважна концентрація; a_{∞} – гранична адсорбція; β – константа; R – універсальна газова стала; T – температура.

Обладнання і реактиви:

1. Аналітичні ваги.
2. Фотоколориметр.
3. Апарат для струшування.
4. Конічні колби об'ємом 100 см^3 – 6 шт.
5. Конічні колби об'ємом 250 см^3 з корками – 6 шт.
6. Лійки – 6 шт.
7. Мірна колба об'ємом 50 см^3 .
8. Циліндр мірний об'ємом 50 або 100 см^3 .
9. Градуйована піпетка об'ємом 10 см^3 .
10. Адсорбент
(промисловий, агропромисловий відходи, активоване вугілля) – 1,5 г.
11. Адсорбтив: водний розчин барвника 20 мг/л – 100 см^3 .
12. Фільтрувальний папір
13. Дистильована вода.

Порядок виконання роботи

1. Приготувати з вихідного розчину барвника (за вказівкою викладача) по 50 см^3 розчинів з концентраціями 20, 16, 10, 4, 2, 1 мг/л, використовуючи мірний посуд, і розділити ці розчини на дві серії по 25 см^3 .

2. Одну серію розчинів (6 колб по 25 см^3 розчинів з різними концентраціями барвника) використовують для побудови калібрувального графіка $A=f(C)$, де A – оптична густина розчину барвника. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 6.2. Побудувати калібрувальний графік, відклавши на вісі абсцис молярну концентрацію адсорбтиву, а на вісі ординат оптичну густина розчинів барвника. Вказати лінійне рівняння отриманої прямої і коефіцієнт кореляції R^2 .

Таблиця 6.2

ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНОЇ ГУСТИНИ РОЗЧИНУ БАРВНИКА ВІД ЙОГО ВИХІДНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Адсорбтив (назва і формула) _____

Молярна маса адсорбтиву _____

СФ або довжина хвилі _____

Товщина кювети _____

C_0 , мг/л	C_0 , моль/л	A

3. В другу серію розчинів (6 колб по 25 см^3 розчинів з різними концентраціями барвника) додати адсорбент (за вказівкою викладача) в кількості 0,25 г (по одній наважці в одну колбу). Колби закрити корками і поставити в апарат для струшування на 180 хв для досягнення адсорбційної рівноваги.

4. Після досягнення адсорбційної рівноваги адсорбент відфільтрувати через паперові фільтри, змочені водою, в конічні колби об'ємом 100 см³. Перші порції фільтратів (≈5 см³) відкинути.

5. Виміряти оптичну густину розчинів барвника в фільтратах і за калібрувальним графіком визначити рівноважну концентрацію адсорбтиву. Розрахувати за рівнянням (3) питому адсорбцію барвника. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 6.3.

Таблиця 6.3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ

Адсорбент _____

Час _____

для досягнення адсорбційної рівноваги _____

C_0 , моль/л	C , моль/л	A	t (адсорбенту), г/25 см ³	a , моль/г

6. За допомогою отриманих експериментальних адсорбційних даних провести аналіз можливості застосування рівнянь ізотерм адсорбції (за вказівкою викладача).

7. Узагальнити отримані експериментальні дані і розрахункові результати у вигляді таблиць.

Побудувати необхідні графіки, вказати лінійне рівняння отриманих прямих і коефіцієнти кореляції R^2 , провести розрахунки констант адсорбції, які представити у вигляді табл. 6.4.

Таблиця 6.4

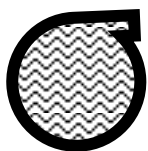
ЗАСТОСУВАННЯ АДСОРБЦІЙНИХ МОДЕЛЕЙ

Лінійне рівняння ізотерми адсорбції	Константа	
	Позначення, одиниці вимірювання	Значення

7. Зробити висновок про можливість застосування адсорбційних моделей до експериментальних даних.

? ? ? КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Що таке ізотерма адсорбції? Класифікація ізотерм адсорбції за Джайлсом.
2. Як отримати експериментальну ізотерму адсорбції?
3. Яку інформацію можна отримати за допомогою експериментальних ізотерм адсорбції?
4. Охарактеризувати відомі Вам адсорбційні моделі.
5. Як проводять аналіз експериментальних ізотерм адсорбції за допомогою адсорбційних моделей?



Лабораторна робота № 7

ТЕРМОДИНАМІКА АДСОРБЦІЇ

Аналіз ізотерм адсорбції, які на початковій ділянці описуються рівнянням Ленгмюра, дозволяє визначити константу адсорбційної рівноваги β . Однак константа β не враховує адсорбцію молекул розчинника на поверхні адсорбенту.

Константу адсорбційної рівноваги, яка враховує адсорбцію молекул розчинника на поверхні адсорбенту розраховують за рівнянням

$$K = \beta \cdot \gamma \cdot \frac{S_0}{S} \quad (16)$$

де γ - число моль розчинника в 1 кг його маси (для води $\gamma=55,5$); s_0 і s – площі, які займають на поверхні адсорбенту відповідно молекули розчинника і речовини, що вилучається.

Знаючи значення константи адсорбційної рівноваги K , можна легко розрахувати величину зміни вільної енергії процесу адсорбції

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (17)$$

Величина ΔG^0 характеризує хімічну спорідненість між адсорбтивом і адсорбційними центрами поверхні адсорбенту. Цю величину використовують як *критерій оцінки ефективності адсорбенту*. Вважають, що адсорбційна очистка ефективна від речовин, для яких $|\Delta G| \geq 20$ кДж/моль.

Якщо значення $|\Delta G| < 16-18$ кДж/моль, тоді речовина з розчину адсорбується настільки слабо, що для очистки стічних вод недоцільно застосовувати адсорбцію.

Зміну ентальпії процесу адсорбції (тепловий ефект процесу адсорбції) визначають експериментально за допомогою залежності константи рівноваги адсорбції від температури

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (18)$$

або розраховують за рівнянням

$$\Delta H = -\frac{R \cdot \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}, \quad (19)$$

Зміну ентропії процесу адсорбції розраховують за рівнянням

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta H + RT \ln K}{T}. \quad (20)$$

Мета роботи – розрахувати термодинамічні параметри адсорбційного процесу і проаналізувати отримані результати.

Обладнання і реактиви:

1. Аналітичні ваги.
2. Фотоколориметр.
3. Термостат.
4. Конічні колби об'ємом 100 см³ – 12 шт.
5. Конічні колби об'ємом 250 см³ з корками – 12 шт.
6. Лійки – 6 шт.
7. Мірна колба об'ємом 100 см³.
8. Циліндр мірний об'ємом 50 або 100 см³.
9. Градуйована піпетка об'ємом 10 см³.
10. Адсорбент – 3 г.
11. Адсорбтив: водний розчин барвника 20 мг/л – 200 см³.
12. Фільтрувальний папір
13. Дистильована вода.

Порядок виконання роботи

1. Приготувати з вихідного розчину барвника (за вказівкою викладача) по 100 см³ розчинів з концентраціями 20, 16, 10, 4, 2, 1 мг/л, використовуючи мірний посуд.

2. Виміряти оптичну густину розчинів барвника з концентраціями 20, 16, 10, 4, 2, 1 мг/л. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 7.1, побудувати калібрувальний графік $A=f(C)$, де A – оптична густина розчину барвника. Побудувати калібрувальний графік, відклавши на вісі абсцис молярну концентрацію адсорбтиву, а на вісі ординат оптичну густину розчинів барвника. Вказати лінійне рівняння отриманої прямої і коефіцієнт кореляції R^2 .

ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНОЇ ГУСТИНИ РОЗЧИНУ БАРВНИКА ВІД ЙОГО ВИХІДНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Адсорбтив (назва і формула) _____

Молярна маса адсорбтиву _____

СФ або довжина хвилі _____

Товщина кювети _____

C ₀ , мг/л	C ₀ , моль/л	A

3. В 6 колб об'ємом 100 см³ додати по 25 см³ розчинів барвників з концентраціями 20, 16, 10, 4, 2, 1 мг/л. Додати адсорбент (за вказівкою викладача) по одній наважці в кожену колбу в кількості 0,25 г. Колби закрити корками, залишити при кімнатній температурі (температуру T_1 виміряти), інтенсивно струшувати вміст колб кожні 15 хв. Час досягнення адсорбційної рівноваги дорівнює 180 хв.

4. В інші 6 колб об'ємом 100 см³ налити по 25 см³ розчинів барвників з концентраціями 20, 16, 10, 4, 2, 1 мг/л, витримувати колби в термостаті протягом 10 хв при температурі T_2 (температуру вказує викладач). Додати в кожену колбу по одній наважці адсорбенту (за вказівкою викладача) в кількості 0,25 г. Колби закрити корками, залишити в термостаті, інтенсивно струшувати вміст колб кожні 15 хв. Час досягнення адсорбційної рівноваги дорівнює 180 хв.

5. Після цього адсорбент відфільтрувати від розчинів через паперові фільтри, змочені водою, в конічні колби об'ємом 100 см³. Перші порції фільтратів ($\approx 3-5$ см³) відкинути.

6. Виміряти оптичну густину розчинів барвника в фільтратах і за калібрувальною кривою визначити рівноважну концентрацію адсорбтиву. Розрахувати за рівнянням (3) питому адсорбцію барвника при різних температурах. Експериментальні дані представити у вигляді табл. 7.2.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ

Адсорбент _____

T, К	C ₀ , моль/л	C, моль/л	m (адсорбенту), г/25 см ³	a, моль/г
	...			
	...			

7. Побудувати ізотерми адсорбції барвника при різних температурах. Застосувати рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра для описання отриманих експериментальних даних, побудувавши графіки залежності $\frac{C}{a} = f(C)$. Розрахувати константи адсорбційної рівноваги β при різних температурах. Отримані дані представити у вигляді табл.7.3.

8. Розрахувати за рівнянням (16) константу адсорбційної рівноваги K , що враховує адсорбцію молекул розчинника на поверхні адсорбенту.

Таблиця 7.3

КОНСТАНТИ В РІВНЯННІ ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ ЛЕНГМЮРА

T, К	Константа	
		β_{T1} , л/моль
	R^2	
	β_{T2} , л/моль	
	R^2	

9. Розрахувати за рівнянням (17) зміну вільної енергії Гіббса для двох температур.

10. Розрахувати зміну ентальпії за рівнянням (19) в інтервалі температур від T_1 до T_2 .

11. Розрахувати за рівнянням (20) для адсорбційного процесу зміну ентропії для двох температур.

12. У висновку роботи проаналізувати отримані термодинамічні величини.

?? ? КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

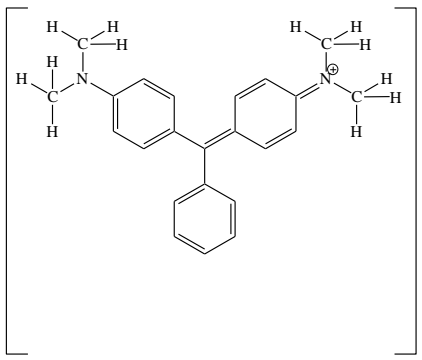
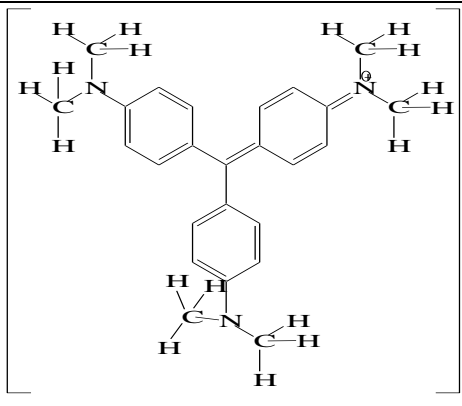
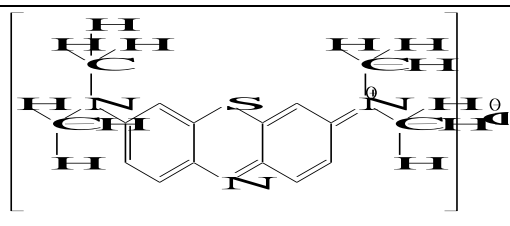
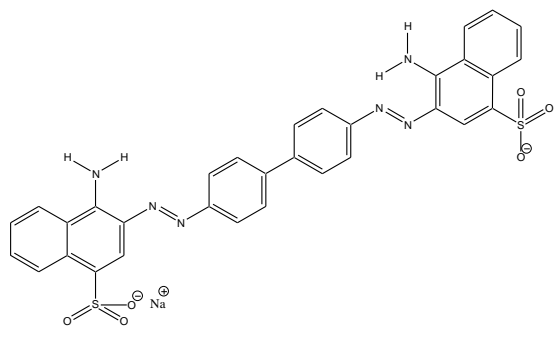
1. Що таке адсорбційна рівновага? Як експериментально визначити час досягнення адсорбційної рівноваги?
2. Як визначити константу адсорбційної рівноваги? Що вона характеризує?
3. Яка величина є критерієм оцінки ефективності адсорбенту? Як її розрахувати?
4. Які термодинамічні параметри адсорбційного процесу Вам відомі? Як їх розрахувати?
5. Запропонуйте декілька способів визначення теплового ефекту процесу адсорбції.

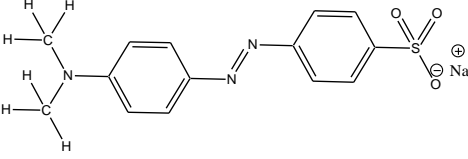
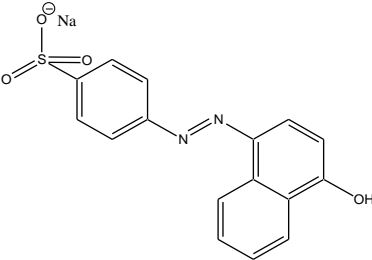
ЛІТЕРАТУРА

1. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод./А.К.Зампольський, Н.А.Мішкова-Клименко, І.М.Астрелін та ін.- Київ: Лібра, 2000.
2. Химия привитых поверхностных соединений/Под ред.Г.В.Лисичкина.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
3. Колоїдна хімія/М.О.Мчедлов-Петросян, В.І.Лебідь, О.М.Глазкова та ін.- Харків: Фоліо, 2005.
4. Киевский М.И.Адсорбционная очистка сточных вод.- М.: Химия, 1982.
5. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты очистки воды.-Київ: 1981.
6. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел.-М.: Мир,1986.
7. Углеродные адсорбенты/ В.В.Стрелко, Т.Г.Плаченов, Н.Т. Картель и др. - М.: Наука, 1983.
8. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ.- Киев: Наукова думка, 1977.
9. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства.- Минск: Наукова думка, 1977.
10. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение.- Л.: Химия, 1984.
11. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении/ А.М.Когановский, Н.А.Клименко, Т.М.Левченко и др.- М.: Химия, 1983.
12. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова, А.С.Гродского.- М.: Химия, 1986.
13. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции.- М.: Высшая школа, 1973.
14. Шутова А.И. Задачник по коллоидной химии.- М: Высшая школа, 1966.

Додаток

1. Поглинання світла водними розчинами деяких барвників

Барвник	Формула	λ_{\max} , нм
малахітовий зелений		617
кристалічний фіолетовий		590
метиленовий блакитний (синій)		670
конго червоний		540

Барвник	Формула	λ_{\max} , нм
метиловий жовтогарячий		490
кислотний жовтогарячий		440

2. Довжини хвиль, які відповідають максимуму пропускання світлофільтрів приладів ФЕК-М і ФЕКН-57

№ СФ	1	2	3	4	5	6	7	8
λ , нм	360	413	453	508	536	584	610	656

3. Довжини хвиль, які відповідають максимуму пропускання світлофільтрів приладу ФЕК-56

№ СФ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
λ , нм	726	665	619	574	533	496	465	432	633	500	478

4. Площі молекул адсорбтивів

Молекула адсорбтиву	s , нм ²
вода	0,096
малахітовий зелений	1,192
кристалічний фіолетовий	1,394
метиленовий блакитний	1,016
конго червоний	1,862
метиловий жовтогарячий	0,984
кислотний жовтогарячий	0,579

5. Хімічні властивості деяких адсорбентів на основі агропромислових відходів

ВМІСТ МАКРО- (%) ТА МІКРОЕЛЕМЕНТІВ
(МГ/КГ СУХОЇ РЕЧОВИНИ) В АГРОПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДАХ

Солома	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	Mn	Zn	Cu	B	Mo	Co
пшенична	0,45-0,64	0,20-0,23	0,90-1,23	0,28-0,38	0,10-0,17	0,11-0,14	-	-	-	-	-	-
ржана	0,45-0,57	0,25-0,26	1,00-1,20	0,29-0,32	0,09-0,13	0,16-0,17	-	-	-	-	-	-
ячмена	0,50-0,55	0,20-0,23	1,00-1,20	0,33-0,38	0,09-0,16	0,16-0,20	60-150	15-30	2-6	1-6	0,3-0,7	0,3-0,4
овсяна	0,60-0,65	0,30-0,35	1,40-1,60	0,35-0,38	0,10-0,12	0,16-0,20	-	-	-	-	-	-
гречишна	0,78-0,82	0,60-0,63	2,40-2,50	0,90-1,00	0,15-0,19	0,23-0,27	170	70	7	11	-	-
горохова	0,73-0,76	0,25-0,30	1,60-1,65	0,25-0,29	0,24-0,26	0,45-0,49	-	-	-	-	-	-
кукурузна	1,40-1,45	0,30-0,35	0,45-0,50	1,80-1,82	0,24-0,27	0,25-0,27	-	-	-	-	-	-
соняшникова	1,40-1,50	0,60-0,70	4,50-5,10	1,50-1,53	0,60-0,65	-	-	-	-	-	-	-

ХІМІЧНИЙ СКЛАД (%) СОЛОМИ ДЕЯКИХ КУЛЬТУР

Солома	Целюлоза	Лігнін	Пентозани	Геміцелюлоза	Речовини, що виділяються екстракцією	Зола
пшенична	32-49,1	9,3-18	23	14-23,9	4,1-5,9	8,2
ржана	32-38	24,5	31	-	2,8	3,8
кукурузна	25,7-43,2	8,4-10,6	16,8	10-16,7	5,1	4,9-9,5
рисова	43,6	22,3	-	-	5,1	13,7

ХІМІЧНИЙ СКЛАД (%) ВИСІВОК І ЛУШПІННЯ ДЕЯКИХ КУЛЬТУР

Вид відходів	Вода	Білок	Зола	Ліпіди	Пентозани	Целюлоза	Лігнін
рисові висівки	8,4-14,3	9,8- 15,4	7,1-20,6	21,8-25,3	8,7-11,4	-	-
рисове лушпиння	3,8-24,1	1,2-8,9	11,9-31,8	0,38-6,62	4,5-37,0	34,3-43,1	19,2-46,9
гречане лушпиння	-	2	2	0,0022	-	20	-
пшеничні висівки	14,8	15,5	4,9	3,2	-	8,4	-

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕДМОВА	3
ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ	5
<i>Лабораторна робота 1.</i> Вплив витрати адсорбенту на ефективність очистки води	5
<i>Лабораторна робота 2.</i> Вплив концентрації адсорбтиву на ефективність процесу адсорбції	8
<i>Лабораторна робота 3.</i> Вплив рН на ефективність адсорбційної очистки води	12
<i>Лабораторна робота 4.</i> Визначення деяких характеристик адсорбентів	15
<i>Лабораторна робота 5.</i> Застосування кінетичних адсорбційних моделей	22
<i>Лабораторна робота 6.</i> Вибір рівняння ізотерми адсорбції	26
<i>Лабораторна робота 7.</i> Термодинаміка адсорбції	30
ЛІТЕРАТУРА	34
ДОДАТОК	35
1. Поглинання світла водними розчинами деяких барвників	35
2. Довжини хвиль, які відповідають максимуму пропускання світлофільтрів приладів ФЕК-М і ФЕКН-57	36
3. Довжини хвиль, які відповідають максимуму пропускання світлофільтрів приладу ФЕК-56	36
4. Площі молекул адсорбтивів	36
5. Хімічні характеристики адсорбентів	37

(Навчальне видання)

Солдаткіна Людмила Михайлівна

**Адсорбенти і адсорбційні процеси в розв'язанні проблеми охорони
навколишнього середовища (очистка води)**

Видано в авторській редакції

Підп.до друку __.__.2011. Формат 60x84/8
Гарн. Таймс. Тираж ___ прим.

Редакційно-видавничий Центр
Одеського національного університету
імені І.І.Мечникова,
65082, м.Одеса, вул.Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048)723 28 39