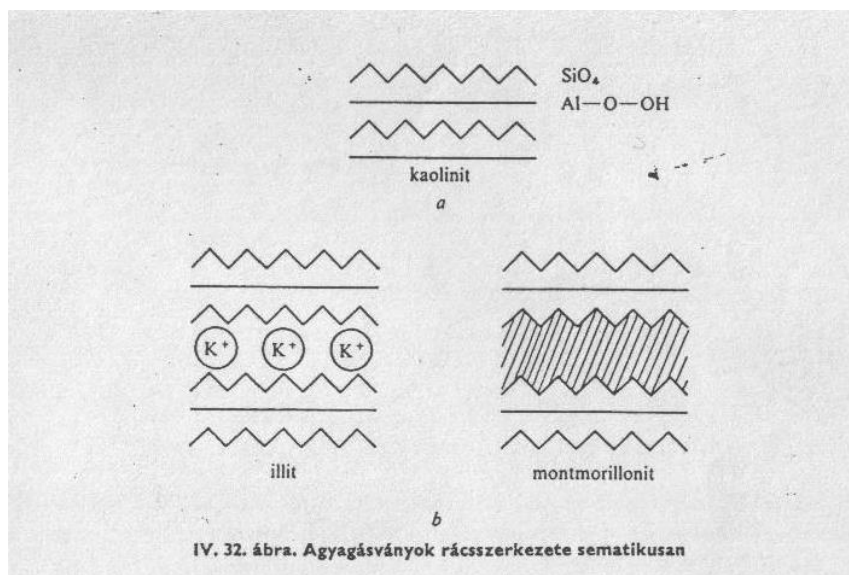


Folyadékelegyek adszorpciója talaj és agyagásvány mintákon

Manapság a szigorú szabályzás miatt ritkán kerülnek ki szerves oldószerek a gyártási folyamatok során; az öreg elhasznált de “újrahasznosított” gyártósorok/gyárterületek környékén sajnos mégis található bizonyos mértékű (nem ritkán teljes talajcserét kívánó) szerves oldószer szennyeződés. A talajok, főleg a nagy agyagásványtartalmúak képesek ezeket adszorbeálni, így azok képesek akkumulálódni, illetve bejutni a táplálékláncba. Az agyagásványok agyagos üledékek ásványai, finomszemcsés réteges szerkezetű Al és Mg hidroszilikátok: kaolinit- (Al-rétegszilikátok), illit- (K-Al-rétegszilikátok) és montmorillonitfélék (Ca-Na-rétegszilikátok).



A gyakorlat során a talajokon/agyagásványokon való szerves folyadékelegy-megkötődést vizsgáljuk, egy egyszerű refraktometriás vizsgálatot alkalmazva. A cél annak bemutatása, hogy egyes szerves oldószerek, milyen mértékben képesek megkötődni a talajban, főként a bennük található agyagásványok felületén, mennyire fontos ezek talajba jutásának elkerülése.

A gyakorlat “A szilárd-folyadék határfelületi folyadékelegyek adszorpciója szilárd fázison” leirat elvén működik.

Szilárd-folyadék (S/L) határfelület,
folyadékelegyek adszorpciója szilárd adszorbenseken

A folyadékfázisú adszorpció több vonatkozásban eltér a gázadszorpciótól. Folyadékadszorpció esetén az adszorbens felülete mindig teljesen borítottnak tekinthető, és a felületi erőhatások következtében nem a felületi borítottság változik meg /mint a gázadszorpció esetén/, hanem a határfelületi fázisban lévő elegykomponensek aránya. Ez azt jelenti, hogy az adszorpciós rétegben más az elegyösszetétel, mint a vele egyenúlyban lévő folyadékfázisban. Folyadékelegyek esetén az adszorpciót úgy definiáljuk, hogy ez akkor nulla, ha az adszorpciós rétegben az összetétel megegyezik a folyadékfázis összetételével. Ilyen értelemben tehát nem beszélünk adszorpcióról akkor, ha csak egy tiszta komponenst hozunk érintkezésbe valamilyen adszorbenssel. Hogy szigorú értelemben véve ilyenkor is van adszorpció, azt a jelentkező adszorpciós hő bizonyítja.

A folyadékelegy-adszorpció mérése az adszorpció okozta összetétel változásának meghatározása útján történik.

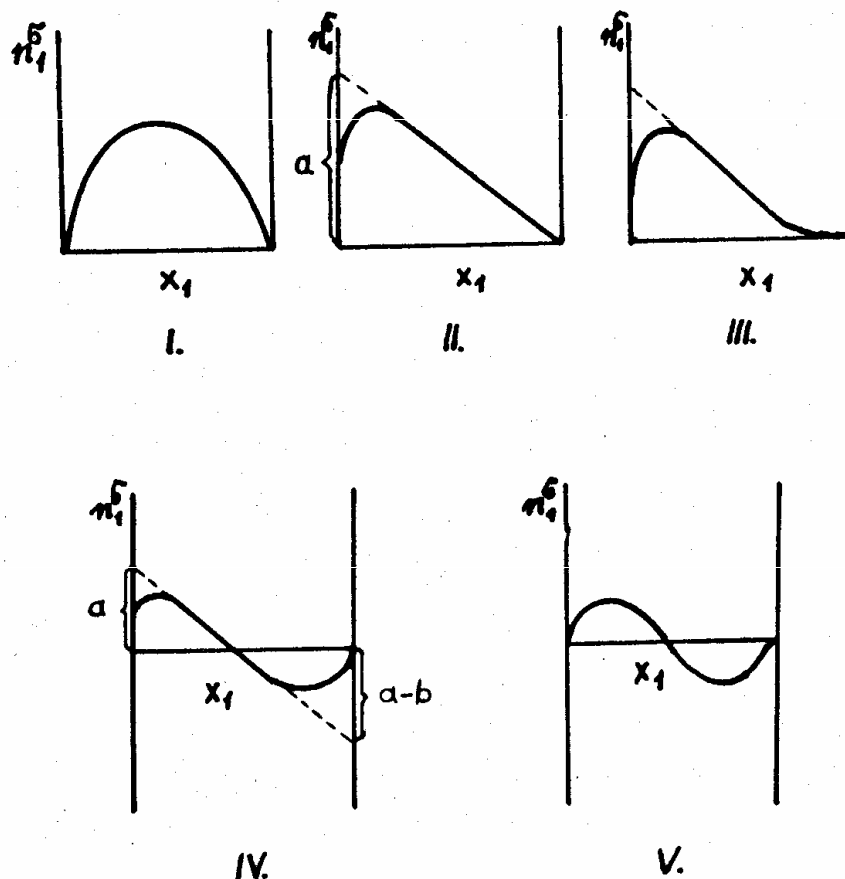
Az

$$n_1^{(n)} = \frac{n^0}{m} (x_{1,0} - x_1) \quad /14/$$

definíció alapján számított fajlagos elegyadszorpciós többletet tehát az elegy koncentráció-változását meghatározva számíthatjuk, ahol:

n^0 : a folyadékkeleg teljes mennyisége /pl. mmol/
 m : az adszorbens tömege /g/
 $x_{1,0}$: az 1. komponens móltörtje az adszorpció előtt
 x_1 : az 1. komponens móltörtje az egyensúlyi homogén folyadékfázisban.

Ha kétkomponensű folyadékkeleg adszorpcióját a teljes összetétel-tartományban vizsgáljuk, a gázadszorpciós izotermáktól lényegesen eltérő alakú izotermákat kapunk. A görbék ugyanis a tartomány mindkét végén nullához tartanak, a közbenső tartományban pedig az adszorpció az adott komponensre nézve lehet mindig pozitív, de lehet közben előjelváltás is. Ekkor - az azeotrópokkal analóg módon - egy pontban a homogén folyadékfázis és a határfelületi fázis összetétele megegyezik. Néhány ilyen izotermatípust láthatunk a 8. ábrán.



8. ábra Az elegyadszorpciós izotermák típusai /SCHAY-NAGY-féle izoterma osztályozás/

Az ilyen módon mért izotermákból azonban nem lehet a határfelületi fázis anyagtartalmát meghatározni. Könnyen megállapítható az összefüggés az elegyadszorpció többlet $/n_1^{\sigma(n)}/$ és a határfelületi fázis összmolekulaszáma $/n^s/$ között, ha felírjuk az adszorpció anyagmérleget:

$$n^0 x_{1,0} = n_1^s + (n^0 - n^s) x_1 \quad /15/$$

amelyből

$$n^0 (x_{1,0} - x_1) = n_1^{\sigma(n)} = n_1^s - n^s x_1 \quad /16/$$

A fenti egyenlet az ún. OSTWALD-IZAGUIRRE-egyenlet, ahol tehát $n^s = n_1^s + n_2^s$ a határfelületi fázis anyagtartalma (pl. mmol/g).

A SCHAY-NAGY-féle izoterma osztályozása szerinti II., III. és IV. típusú izotermák közös jellemzője, hogy a többlet-izoterma egy elég hosszú szakasza gyakorlatilag lineáris. A lineáris szakaszra felírható:

$$n_1^{\sigma(n)} = a - b x_1 \quad /17/$$

A fenti összefüggést összekapcsolva a /16/ egyenlettel:

$$a - b x_1 = n_1^s - n^s x_1 = n_1^s - (n_1^s + n_2^s) x_1 \quad /18/$$

azt kapjuk, hogy $x_1 = 0$ -nál a tengelymetszet:

$$a = n_1^s$$

és az $x_1 = 1$ tengelymetszet:

$$a - b = - n_2^s$$

A II. típusú izotermánál $a=b$, azaz az izoterma utolsó szakasza lineáris. A III. és IV. típusú izotermák esetén $b > a$, a lineáris szakasz az izoterma közbülső részén van. Ezzel a grafikus extrapolációs módszerrel tehát meghatározható a határfelületi fázis anyagtartalma, vagyis az adszorpció kapacitása.

A grafikus extrapolációs módszer alkalmazása azt tételezi fel, hogy a többletizoterma lineáris tartományában a határfelületi összetétel gyakorlatilag állandó, vagyis ezen a szakaszon:

$$n_1^s \approx \text{konstans}$$

$$n_2^s \approx \text{konstans}$$

Adszorbensek fajlagos felületének meghatározása
az elegyadszorpció többletizotermaiból

Ha a kísérleti adatok alapján II., III. vagy IV. típusú többletizoterma kapunk, akkor a grafikus extrapolációs módszerrel meghatározható az adszorpció kapacitása:

$$n^s = n_1^s + n_2^s$$

Feltételezve azt, hogy a határfelületi fázis egymolekulás borítottságú /ezt a BET-módszerrel végzett felületmérések a legtöbb esetben alátámasztották/, az adszorpció kapacitások és az elegykomponensek felületigényének ismeretében az adszorbens fajlagos felülete a következő összefüggés alapján számítható:

$$a^s = n_1^s A_{m,1} + n_2^s A_{m,2} \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad /19/$$

ahol $A_{m,1}$, illetve $A_{m,2}$ az 1., ill. 2. komponens felületigénye (pl. m^2/mmol).

A koncentráció meghatározása Zeiss-féle merülő refraktométerrel történik szárítószekrényben korábban vízmentesített adszorbenseken (agyagásvány és aktív szén). A gyakorlathoz használt szerves oldószereket (oktató adja ki) tömegre analitikai mérlegen mérjük be, olyan elegyeket készítve mindkét sorozatban (10-10 g-ot) melyben az etanol móltörtje $x_1 = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$. Az elegyösszetételét tömegszázalékban adjuk meg. Meghatározzuk a kiindulási elegyek törésmutatóját, majd az adszorbensekből zárható lombikokba (az egyik sorozat esetén aktív szén, míg a másik esetben bentonit) 1-1 g-ot bemérünk, és azonos térfogatú különböző összetételű elegyet pipettázunk hozzá. A lezárt lombikokat 1 órán keresztül rázatjuk, majd refraktométerrel a felülúszóról lepipettázott, amennyiben szükséges megszárt oldatokat törésmutatóját is meghatározzuk. A tömegszázalékban meghatározott etanol egyensúlyi koncentrációját (c_1) móltörtben határozzuk meg (x_1):

$$x_1 = \frac{M_2 c_1}{M_2 c_1 + M_1 (100 - c_1)}$$

ahol M_1 és M_2 a két szerves oldószer moláris tömege

A fajlagos adszorpciós többletet a következő egyenlettel határozzuk meg:

$$\zeta(n) = \frac{w^0 \Delta c_1}{m} \left[\frac{1}{M_2 c_1 + M_1 (100 - c_1)} \right]$$

w^0 a bemért elegy tömege, m az adszorbens tömege $\Delta c_1 = c_{1,0} - c_1$ beálló koncentrációváltozás, a fajlagos adszorpció értékeket mmol/g-ban adjuk meg.

Szerkesszük meg az adszorpciós többletizotermát, és grafikus extrapolációs módszerrel határozzuk meg a tengelműszakok értékeit! Adjuk meg az adszorbens fajlagos felületét, és a határfelületi fázis mennyiségét!

folyadék	törésmutató, 20 °C	felületigény, A_m $m^2/mmol$
metanol	1,3288	94
etanol	1,3611	120
butanol	1,3993	172
benzol	1,5011	180
ciklohexán	1,4266	208
heptán	1,3878	256
toluol	1,4961	206