

Jan Perkowski, Paweł Wroński, Jacek Góralski, Magdalena Szadkowska-Nicze

Adsorpcja dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS) na żelu krzemionkowym z roztworów wodnych

Proces adsorpcji odgrywa bardzo ważną rolę w wielu technologiach stosowanych w inżynierii środowiska, a także w różnych procesach fizykochemicznych i biochemicznych zachodzących w środowisku wodnym [1, 2]. Zjawisko adsorpcji jest wykorzystywane zwłaszcza w procesach oczyszczania wody i ścieków z zanieczyszczeń organicznych, takich jak substancje powierzchniowo czynne (SPC), uboczne produkty dezynfekcji, różnego typu węglowodory itp. [3–5], czego przykładem może być usuwanie zanieczyszczeń z wody z wykorzystaniem węgla aktywnego jako podstawowego adsorbentu, a także nowoczesnych nanoporowatych materiałów, które znacznie rozszerzają możliwości wykorzystania procesów adsorpcyjnych w inżynierii środowiska [6, 7].

Adsorpcja, jako proces fizykochemiczny, jest zagadnieniem dobrze przebadanym i opisanym w literaturze. Duży wpływ na taki stan rzeczy miał niewątpliwie rozwój chromatografii adsorpcyjnej, za którym szła potrzeba lepszego zrozumienia procesów zachodzących na granicy faz ciało stałe/gaz oraz ciało stałe/ciecz. W ostatnich latach szczególnego znaczenia w inżynierii środowiska nabierają procesy fotokatalitycznego utleniania. Proces adsorpcji na stałym adsorbencie, zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej (szczególnie powietrza) jest pierwszym, często najważniejszym, etapem procesów katalizy i fotokatalizy. Jednym z najlepiej poznanych adsorbentów mających właściwości fotokatalityczne jest dwutlenek krzemu (SiO_2), najczęściej stosowany w postaci żelu krzemionkowego [8].

Żel krzemionkowy można wykorzystać do usuwania SPC z roztworów wodnych w dwojaki sposób – przez jego działanie bezpośrednie i pośrednie. Pierwszy sposób polega na bezpośrednim wykorzystaniu adsorpcji wraz ze wszystkimi związanymi z nią oddziaływaniami, natomiast drugi na rozkładzie SPC w wyniku utleniania fotokatalitycznego, przy czym krzemionka w takim układzie pełni rolę nośnika fotokatalizatora. Modyfikacje żelu krzemionkowego związkami organicznymi i nieorganicznymi mogą prowadzić do powstania interesujących materiałów kompozytowych mających ulepszone właściwości fotokatalityczne. Podstawowym zagadnieniem okazało się zjawisko adsorpcji powiązane w tym przypadku z procesem fotokatalizy. W pracy [9] przygotowano żel krzemionkowy

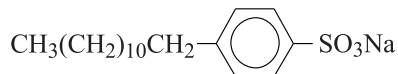
modyfikowany tytanianem tetraizopropylu oraz komercyjnym dwutlenkiem tytanu firmy Degussa (P-25) i porównano aktywność fotokatalityczną powstałego kompozytu z aktywnością nieporowatego szkła pokrytego dwutlenkiem tytanu. W pracy [10] stwierdzono, że adsorpcja związków organicznych (alkoholu benzylowego, benzaldehydu, kwasu benzoowego, anizolu i toluenu) na żelu krzemionkowym spełniała warunki teorii Langmuira. Analiza izoterm otrzymanych w pracy [11] wykazała zależność adsorpcji od występowania wiązań wodorowych. Zaproponowano trzy możliwe mechanizmy adsorpcji z udziałem wiązań wodorowych: I – oddziaływanie elektronów π pierścienia benzenowego z grupami hydrokysłowymi, II – oddziaływanie atomów tlenu w SPC z atomami wodoru w grupach silanolowych, III – oddziaływanie atomów wodoru związku organicznego z tlenem grupy silanolowej na powierzchni adsorbentu.

Substancje powierzchniowo czynne, stosowane w wielu procesach technologicznych oraz w środkach czystości, praktycznie nie ulegają rozkładowi i bez zmian w swej strukturze przechodzą do ścieków, skąd mogą przedostawać się do wód powierzchniowych, a nawet podziemnych. W pracy przeglądowej [8] stwierdzono, że anionowe SPC nie adsorbują się na żelu krzemionkowym. Brak zamieszczonych danych doświadczalnych i warunków prowadzenia eksperymentu nie pozwala jednoznacznie potwierdzić tej tezy. Dane stwierdzające zachodzenie procesu adsorpcji anionowych SPC na minerałach z grupy krzemianów [12, 13] pozwalają przypuszczać, że adsorpcja tych substancji może zachodzić również na dwutlenku krzemu.

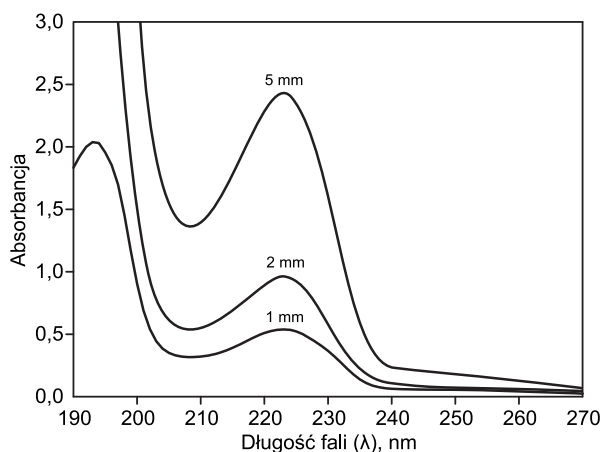
Celem przeprowadzonych badań była ocena przebiegu i wydajności procesu adsorpcji anionowej substancji powierzchniowo czynnej – dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS) – z roztworów wodnych na żelu krzemionkowym w warunkach nieprzepływowych (test naczyńowy) oraz w układzie przepływowym (reaktor rurowy). Badania te stanowiły pierwszy etap projektu mającego na celu wykorzystanie procesu utleniania fotokatalitycznego do rozkładu SPC w roztworach wodnych. Dwutlenek tytanu (TiO_2), będący najlepszym i najczęściej stosowanym w skali laboratoryjnej fotokatalizatorem, musi być наносzony na nośnik podlegający łatwemu oddzieleniu od roztworu, aby można go było wykorzystywać w skali technicznej. Poznanie przebiegu procesu adsorpcji SDBS na żelu krzemionkowym było ważnym elementem badania skuteczności procesu utleniania fotokatalitycznego.

Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań był dodecylobenzenosulfonian sodu (SDBS) o sumarycznym wzorze $C_{18}H_{29}NaO_3S$, dostarczany przez firmę Fluka w postaci pudru krystalicznego, jako około 80% mieszanina homologów alkilobenzenosulfonianów o różnej długości łańcuchów alkilowych (od C_{10} do C_{13}) i izomerów fenylu. Pozostałe składniki stanowią woda (<2%), siarczan sodu (<10%), węgiel sodu (<5%) oraz krzemiany (<1,5%). Wzór strukturalny dodecylobenzenosulfonianu sodu można zapisać w postaci:



Masa molowa SDBS wynosi 348,48 g/mol, a pH roztworu wodnego, w zależności od stężenia, mieści się w granicach 6,5÷9,5. Krytyczne stężenie micelizacji (CMC) SDBS, wyznaczone metodą spektrofotometryczną, wynosi 550 g/m³ (1,58 mol/m³). Widmo absorpcyjne SDBS (rys. 1) znajduje się w zakresie nadfioletu, a przy długości fali 224 nm występuje maksimum absorpcji (molowy współczynnik absorpcji $\epsilon_{224}=9500 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$), które przypisuje się obecności pierścienia aromatycznego w jego cząsteczce.



Rys. 1. Widma absorpcyjne wodnego roztworu SDBS o stężeniu 200 g/m³ (0,574 mol/m³) zarejestrowane w kuwetach 1 mm, 2 mm i 5 mm

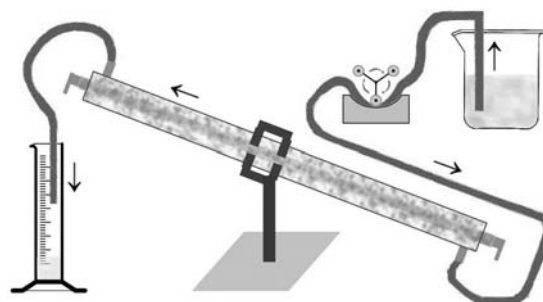
Fig. 1. Absorption spectra for the aqueous SDBS solution of the concentration of 200 g/m³ (0.574 mol/m³) recorded in 1 mm, 2 mm and 5 mm cuvettes

Jako adsorbenty zastosowano żel krzemionkowy firmy Chempur o średnicy ziaren 2÷5 mm (gruboziarnisty) oraz żel krzemionkowy firmy Merck o średnicy ziaren 0,2÷0,5 mm (drobnoziarnisty).

Przebieg procesu adsorpcji SDBS w warunkach nieprzepływowych badano w temperaturze około 20°C. W tym celu do reaktora o pojemności 500 cm³ wiano 100 cm³ wodnego roztworu SDBS o zadany stężeniu, a następnie dodano odważoną ilość komercyjnego żelu krzemionkowego (0,2÷0,5 mm lub 2÷5 mm). Zawartość reaktora mieszano przy pomocy mieszadła mechanicznego przez określony czas, a następnie pobrano próbki roztworu (5 cm³) do analizy spektrofotometrycznej. W przypadku pobrania w trakcie doświadczenia kilku próbek, roztwór po wykonaniu pomiaru wiano z powrotem do reaktora. Pomiar spektrofotometryczny z użyciem spektrometru LAMBDA^{1A} 750 UV/Vis/NIR firmy Perkin Elmer wykonano w zakresie długości fali 200÷500 nm, stosując kuwety

kwarcowe o długości drogi optycznej 1 mm, 2 mm, 5 mm i 10 mm. Uzyskane wartości absorpcji odniesiono do długości drogi optycznej równej 10 mm.

Badania przebiegu adsorpcji SDBS w warunkach przepływowych przeprowadzono w reaktorze rurowym złożonym z dwóch współśrodkowych rur o średnicy wewnętrznej odpowiednio 4,5 cm i 2,5 cm (każda o długości 70 cm), w którym żel krzemionkowy znajdował się w przestrzeni międzyrurowej. Układ, którego schemat przedstawiono na rysunku 2, może być także wykorzystany jako reaktor fotochemiczny. W rurze wewnętrznej, wykonanej z kwarcu, można umieścić lampę UV i naświetlać przepływający roztwór oraz złożę sorpcyjne. Reaktor ustawiony był pod kątem 20° w stosunku do poziomu. Pojemność czynna reaktora (340 cm³) została wypełniona żelem krzemionkowym (285 g) o granulacji 2÷5 mm. Objętość roztworu w reaktorze napełnionym krzemionką wynosiła 190 cm³. Zastosowanie pompy perystaltycznej Ismatec (IDEX Co.) pozwoliło na zmianę wartości strumienia objętości badanego roztworu w zakresie 50÷400 cm³/h. Przy najmniejszej wartości strumienia objętości (50 cm³/h), czas przetrzymania roztworu w reaktorze wynosił 4 h. Roztwór odpływający z reaktora był gromadzony w cylindrze miarowym, co pozwoliło na ciągłą kontrolę jego objętości. Próbkę do analizy zawartości SDBS pobrano na wylocie reaktora. W reaktorze badano wpływ wartości strumienia objętości roztworu SDBS o stężeniu 600 g/m³ na jego adsorpcję i desorpcję na gruboziarnistym żelu krzemionkowym.



Rys. 2. Schemat stanowiska do badań adsorpcji w układzie przepływowym

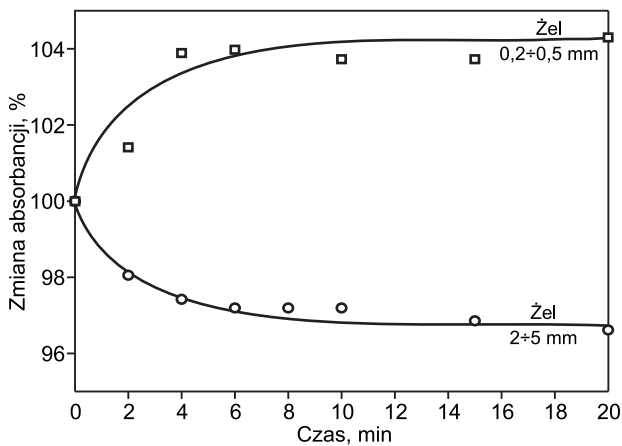
Fig. 2. Laboratory setup for adsorption under dynamic conditions

Badania wpływu początkowego stężenia roztworu SDBS na jego adsorpcję na gruboziarnistym żelu w układzie przepływowym przeprowadzono również w pionowych kolumnach szklanych wypełnionych 22,1 g żelu krzemionkowego. Objętość roztworu w kolumnie wynosiła 20 cm³, a strumień jego objętości wynosił 20 cm³/h, co odpowiadało czasowi kontaktu roztworu z krzemionką równemu 1 h. Zmniejszenie wielkości układu doświadczalnego pozwoliło na znaczne skrócenie czasu prowadzenia procesu.

Dodawany do roztworu SDBS żel krzemionkowy (grubo- i drobnoziarnisty) w badaniach nieprzepływowych był fabrycznie suchy, natomiast w przypadku układu przepływowego żel krzemionkowy był zawsze przepłukany wodą po kolejnym doświadczeniu (nasycony wodą).

Adsorpcja SDBS w układzie nieprzepływowym

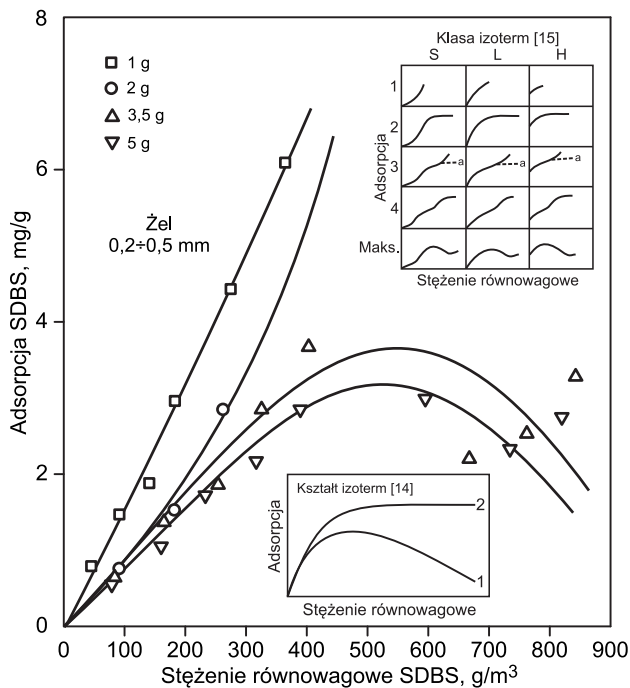
Badania rozpoczęto od określenia czasu ustalenia się równowagi dynamicznej adsorpcja-desorpcja. Doświadczenie wykonano stosując roztwór SDBS o stężeniu 500 g/m³ (1,44 mol/m³) oraz żel krzemionkowy (zarówno drobno-, jak i gruboziarnisty) w ilości 6 g. Wyniki przedstawione



Rys. 3. Zmiany absorpcji (224 nm, [(A/A₀)100%]) roztworu SDBS o stężeniu 500 g/m³ w czasie jego adsorpcji na drobno- i gruboziarnistym żelu krzemionkowym
Fig. 3. Changes in absorbance (224 nm, [(A/A₀)100%]) observed in the SDBS solution of the concentration of 500 g/m³ during adsorption onto fine-grained and coarse-grained silica gels

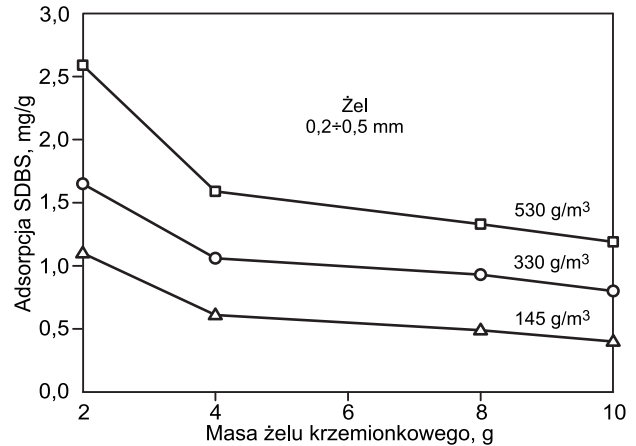
na rysunku 3 wskazują, że adsorpcja SDBS na drobnoziarnistym żelu krzemionkowym (0,2÷0,5 mm) ustaliła się po 10 min, a na gruboziarnistym (2÷5 mm) praktycznie nie miała miejsca.

Wyniki badań adsorpcji SDBS na drobnoziarnistym żelu krzemionkowym w zależności od stężenia SDBS i ilości adsorbentu przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Na rysunku 4 zobrazowano przebieg adsorpcji SDBS w funkcji jego stężenia równowagowego po 30 min prowadzenia procesu. Z przedstawionych danych wynika, że w zakresie krytycznego stężenia micelizacji (CMC) krzywa adsorpcji zmieniała się, przy czym zmiana charakteru krzywej adsorpcji zależała od ilości zastosowanego adsorbentu.



Rys. 4. Adsorpcja SDBS na drobnoziarnistym żelu krzemionkowym w funkcji stężenia równowagowego SDBS w roztworze po 30 min procesu oraz modelowe izotermę wg [14] i [15]
Fig. 4. SDBS adsorption on fine-grained silica gel related to the equilibrium concentration of SDBS in the solution after 30 min of the process; model isotherms according to [14] and [15]

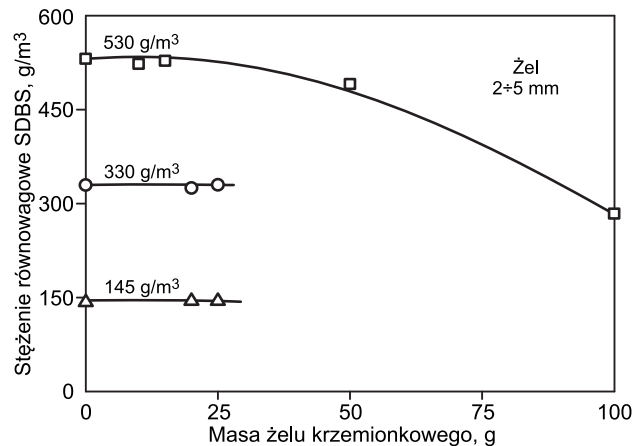
Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badań wpływu ilości drobnoziarnistego żelu krzemionkowego na adsorpcję SDBS z roztworów o różnych wartościach stężenia początkowego. W tych badaniach proces adsorpcji prowadzono przez 24 h. Z uzyskanych zależności wynika, że adsorpcja SDBS nie była proporcjonalna do ilości adsorbentu (błąd względny ±2,5%).



Rys. 5. Zależność adsorpcji SDBS od ilości drobnoziarnistego żelu krzemionkowego i początkowego stężenia SDBS (względny błąd pomiaru ±2,5%)

Fig. 5. SDBS adsorption related to the amount of fine-grained silica gel and initial concentration of SDBS (relative measuring error, ±2.5%)

Wyniki badań wpływu początkowego stężenia SDBS na jego adsorpcję na gruboziarnistym żelu krzemionkowym przedstawiono na rysunku 6. Zmiany stężenia równowagowego SDBS po adsorpcji na gruboziarnistym żelu krzemionkowym nie przekraczały 1,5%, gdy ilość użytego adsorbentu mieściła się w zakresie 20÷25 g. W przypadku większych ilości adsorbentu (50 g i 100 g) stężenie równowagowe SDBS malało, a adsorpcja SDBS wynosiła odpowiednio 0,0812 mg/g i 0,248 mg/g. W przypadku tak dużych ilości adsorbentu dodanych do 100 cm³ roztworu większa adsorpcja SDBS mogła być związana z mniejszą konkurencją cząsteczek wody w obsadzaniu miejsc aktywnych żelu krzemionkowego (objętość roztworu nad adsorbentem zmniejszała się wraz ze wzrostem jego ilości – tab. 1).



Rys. 6. Wpływ ilości gruboziarnistego żelu krzemionkowego na stężenie równowagowe SDBS po 24 h adsorpcji
Fig. 6. Effect of the amount of coarse-grained silica gel on the equilibrium concentration of SDBS after 24 h of adsorption

Tabela 1. Skuteczność adsorpcji SDBS na gruboziarnistym żelu krzemionkowym (2+5 mm)
Table 1. Efficiency of SDBS adsorption onto coarse-grained (2–5 mm) silica gel

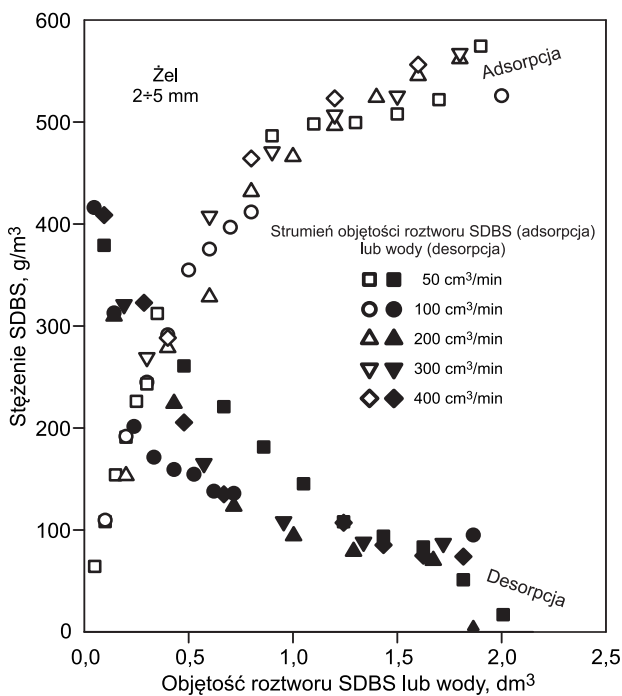
Układ badawczy	Stężenie SDBS g/m ³	Masa żelu krzemionkowego g	Objętość roztworu cm ³	Adsorpcja SDBS na żelu krzemionkowym mg/g
Przepływowy (reaktor rurowy)	50	22,1	20	0,057
	200	22,1	20	0,123
	500	22,1	20	1,76
	600	285	190	1,23
Nieprzepływowy (test naczyniowy)	500	30	75 (100)*	0,520
	500	50	55 (100)*	0,478
	700	100	10 (100)*	0,749

*początkowa objętość roztworu SDBS, do której dodano suchy adsorbent

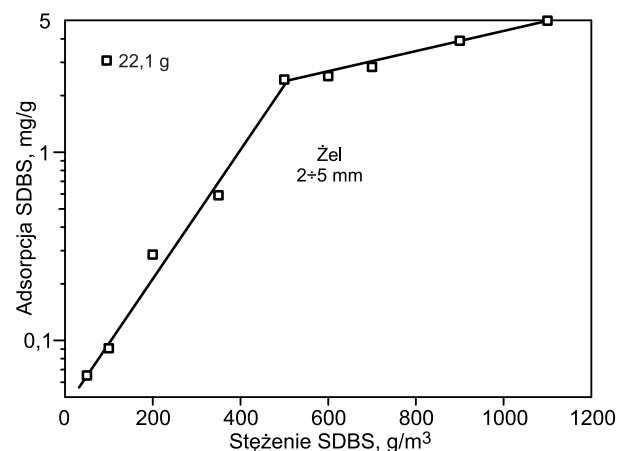
Adsorpcja SDBS w układzie przepływowym

Badania przeprowadzone w układzie przepływowym miały na celu określenie wpływu początkowego stężenia roztworu SDBS i strumienia jego objętości na przebieg adsorpcji na gruboziarnistym żelu krzemionkowym. Na rysunku 7 przedstawiono wpływ wartości strumienia objętości roztworu SDBS o stężeniu 600 g/m³ na przebieg adsorpcji i desorpcji (za pomocą wody) w reaktorze wypełnionym gruboziarnistym żelom krzemionkowym (285 g).

Na rysunku 8 pokazano natomiast wpływ stężenia początkowego SDBS na jego adsorpcję na gruboziarnistym żelu krzemionkowym (22,1 g) w pionowej kolumnie (strumień objętości roztworu wynosił 20 cm³/h). Widać, że charakter procesu adsorpcji zmieniał się w zależności od formy, w jakiej SDBS występował w roztworze. Na



Rys. 7. Wpływ strumienia objętości roztworu SDBS o stężeniu 600 g/m³ na przebieg adsorpcji na gruboziarnistym żelu krzemionkowym oraz desorpcji za pomocą wody
Fig. 7. Effect of flow rate of the 600 g/m³ SDBS solution on the progress of adsorption onto coarse-grained silica gel and desorption with water



Rys. 8. Wpływ stężenia początkowego SDBS na jego adsorpcję na gruboziarnistym żelu krzemionkowym przy strumieniu objętości roztworu 20 cm³/h

Fig. 8. Effect of initial concentration on the adsorption of SDBS onto coarse-grained silica gel at the flow rate of the solution of 20 cm³/h

logarytmicznej skali adsorpcji widać, że wystąpiła bardzo silna zależność ilości zaadsorbowanego SDBS od jego stężenia w roztworze, gdy występował on w postaci monomerycznej. Jeśli natomiast SDBS w roztworze wodnym występował w postaci micel, to bezwzględna wartość jego adsorpcji na żelu krzemionkowym była większa, jednak wzrost adsorpcji związany ze stężeniem roztworu był wyraźnie mniejszy (istotnie mniejsza wartość współczynnika kierunkowego prostej). Porównanie adsorpcji SDBS na żelu krzemionkowym w badanych układach zestawiono w tabeli 1.

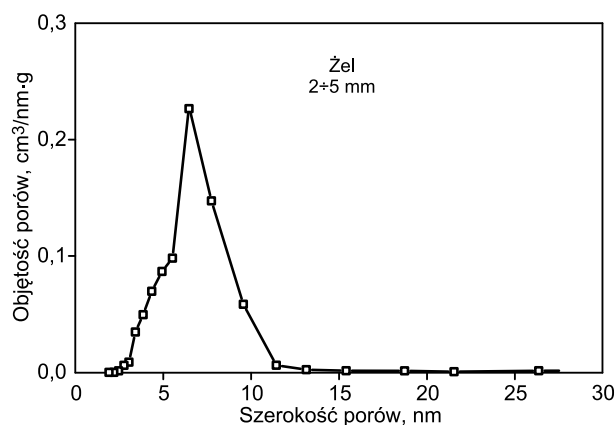
Dyskusja wyników

Równowaga adsorpcyjna w roztworze SDBS, do którego dodano drobnoziarnisty żel krzemionkowy ustaliła się praktycznie po 10 min od rozpoczęcia mieszania (rys. 3). Na żelu krzemionkowym SDBS adsorbował się w ilości od 2,59 mg/g (2 g adsorbentu) do 1,19 mg/g (10 g adsorbentu) z roztworu o stężeniu 530 g/m³ (rys. 5). Zwiększanie ilości żelu krzemionkowego dawało coraz mniejszy wzrost ilości zaadsorbowanego SDBS, co można tłumaczyć większym powinowactwem cząsteczek wody niż SDBS do miejsc aktywnych adsorbentu.

Przedstawienie wyników adsorpcji SDBS na drobnoziarnistym żelu krzemionkowym ($0,2 \div 0,5$ mm) w funkcji stężenia równowagowego po 30 min adsorpcji (rys. 4) umożliwiło porównanie kształtu uzyskanych izoterm z teoretycznymi modelami adsorpcji. Kształt otrzymanych izoterm można dopasować do kształtu izoterm adsorpcji nadmiarowej w przypadku roztworów dwuskładnikowych przedstawionych w pracy [14] (rys. 4). Autorzy pracy [15] zaproponowali podział izoterm na klasy, biorąc pod uwagę powinowactwo rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej do adsorbentu. Klasa S odpowiada układom, w których rozpuszczalnik jest silnie pochłaniany przez adsorbent. Kształt izoterm tej klasy odpowiadał kształtowi otrzymanych izoterm nadmiarowych w przypadku SDBS adsorbowanego na drobnoziarnistym żelu krzemionkowym poniżej krytycznego stężenia micelizacji (rys. 4).

W układzie nieprzepływowym SDBS praktycznie nie ulegał adsorpcji na gruboziarnistym żelu krzemionkowym ($2 \div 5$ mm) w zakresie ilości adsorbentu do $30 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$. Wynik ten był zgodny z danymi literaturowymi [11]. Przy dużych ilościach zastosowanego adsorbentu ($50 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ i $100 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$) i dużych stężeniach roztworu stwierdzono wyraźną zmianę ilości zaadsorbowanego SDBS (rys. 6). Zmiana wartości o około $50 \div 80\%$ uwarunkowana była prawdopodobnie dużym powinowactwem żelu krzemionkowego do rozpuszczalnika. Adsorpcja wody przez gruboziarnisty żel krzemionkowy wynosiła około $0,9 \text{ g/g}$. Woda ze 100 cm^3 roztworu SDBS o stężeniu początkowym 530 g/m^3 , przy zastosowaniu 100 g adsorbentu, praktycznie całkowicie uległa pochłonięciu (ponad 90%) co doprowadziło do wzrostu stężenia SDBS powyżej krytycznego stężenia micelizacji, powodując jednocześnie adsorpcję całych micel SDBS na powierzchni ziaren żelu krzemionkowego. Powierzchnia właściwa tego adsorbentu, zbadana metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu (BET), była o $50 \text{ m}^2/\text{g}$ większa niż powierzchnia drobnoziarnistego żelu krzemionkowego o granulacji $0,2 \div 0,5$ mm. Mimo znacznie (o ok. 22%) większej powierzchni nie zaobserwowano na tym typie żelu krzemionkowego adsorpcji SDBS w układzie nieprzepływowym. W celu wyjaśnienia tego dość nieoczekiwanego wyniku wyznaczono aparatem Micromeritics ASAP 2020 rozkład objętości porów oraz dominujący rozmiar kapilar w obydwu żelach krzemionkowych. W przypadku gruboziarnistego żelu krzemionkowego dominujący promień kapilar wynosił $4,4 \text{ nm}$, a łączna objętość porów o wymiarze powyżej 6 nm wynosiła około 8% . W przypadku żelu krzemionkowego o drobnych ziarnach wyznaczony dominujący rozmiar porów wynosił około $6,5 \text{ nm}$, a objętość porów o wymiarach większych od 6 nm stanowiła ponad 62% . Przykładowy rozkład objętości porów w funkcji ich wymiaru, uzyskany metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu (BET), przedstawiono na rysunku 9.

Powierzchnia cząsteczki SDBS wynosi około $0,65 \text{ nm}^2$ (65 \AA^2) [16]. Płaskie ułożenie cząsteczek na powierzchni adsorbentu powoduje, że nie mogą one wnikać w pory o mniejszej średnicy. Powierzchnia żelu krzemionkowego o większych ziarnach dostępna do adsorpcji cząsteczek SDBS była zbyt mała, aby mogły one wydajnie wnikać do wnętrza granul. W przypadku żelu krzemionkowego o średnicy ziaren $0,2 \div 0,5$ mm powierzchnia zewnętrzna była znacznie większa, co w połączeniu z większą ilością porów o średnicy powyżej $6,5 \text{ nm}$ wpłynęło znacząco na wydajność adsorpcji.



Rys. 9. Rozkład objętości porów gruboziarnistego żelu krzemionkowego w funkcji ich wymiaru

Fig. 9. Pore volume distribution in coarse-grained silica gel related to pore size

Wyznaczona metodą BET powierzchnia właściwa adsorbentu jest powierzchnią dostępną podczas adsorpcji cząsteczek azotu z fazy gazowej i nie odzwierciedla w pełni możliwości adsorpcyjnych dużych cząsteczek surfaktantu z roztworu wodnego. Cząsteczki SDBS nie są w stanie wnikać w małe pory żelu krzemionkowego, które są dostępne cząsteczkom azotu.

Proste, mechaniczne rozdrobnienie żelu krzemionkowego Chempur $2 \div 5$ mm, w celu zwiększenia powierzchni styku faz ciało stałe/ciecz, przy pomocy porcelanowego tygla i moździerza zwiększyło (o 5%) jego zdolność adsorpcyjną względem SDBS. To zwiększenie adsorpcji SDBS świadczyło, że mechaniczne rozdrobnienie żelu krzemionkowego otwiera dostęp do porów o większych rozmiarach, których łączna objętość wynosiła około 8% .

Wyznaczona średnia objętość roztworu SDBS o stężeniu 600 g/m^3 , potrzebna do wysycenia miejsc aktywnych żelu krzemionkowego ($2 \div 5$ mm) w zakresie zastosowanych wartości strumienia objętości roztworu w reaktorze przepływowym, wynosiła około $1,9 \text{ dm}^3$ (stosunek masy adsorbentu do objętości roztworu wynosił $0,074$). Stężenie SDBS powyżej CMC warunkowało powstawanie micel w rozworze. Strumień objętości roztworu w zakresie $50 \div 400 \text{ cm}^3/\text{h}$ pozwolił na uzyskanie czasu kontaktu SDBS z adsorbentem w reaktorze w zakresie $0,5 \div 4$ h. Nasycony wodą żel krzemionkowy nie zmieniał objętości analizowanego roztworu. Zmiana czasu kontaktu roztworu SDBS ze złożem nie wpłynęła w zasadniczy sposób na stężenie SDBS na odpływie z reaktora. Decydująca była objętość cieczy, która przepłynęła przez reaktor, a nie czas kontaktu. Stąd wniosek, że równowaga między roztworem a złożem ustaliła się bardzo szybko.

Porównując wyniki adsorpcji otrzymane w układach nieprzepływowym i przepływowym można dojść do wniosku, że SDBS był najlepiej adsorbowany w układzie przepływowym z wypełnieniem kolumny żelem krzemionkowym o ziarnach $2 \div 5$ mm, przy dużym stężeniu SDBS. Biorąc pod uwagę, że w układzie nieprzepływowym na tym samym żelu krzemionkowym SDBS nie ulegał adsorpcji, warto podjąć próbę adsorpcji w układzie przepływowym na żelu krzemionkowym o ziarnach $0,2 \div 0,5$ mm. Tego typu doświadczeń jednak nie przeprowadzono, ze względu na małą wydajność pompy perystaltycznej w stosunku do oporu stawianego cieczy przez adsorbent.

Podsumowanie

Badania wykazały, że na proces adsorpcji w środowisku wodnym wpływają różnorodne czynniki, które nie występują, bądź są mało istotne, w przypadku adsorpcji na granicy ciała stałe/gaz. Ustalono, że różnica między skutecznością adsorpcji SDBS na żelu krzemionkowym o średnicy ziaren 0,2–0,5 mm i 2–5 mm była związana z dostępnością miejsc aktywnych adsorbentu. Większa powierzchnia właściwa (BET) żelu krzemionkowego o większych ziarnach, w porównaniu do żelu o mniejszych ziarnach, zwiększyła się po mechanicznym rozdrobieniu krzemionki. Świadczyć to może o tym, że miejsca aktywne dostępne do adsorpcji gazu nie były dostępne w przypadku dużych cząsteczek SDBS w roztworze wodnym. Nie można także wykluczyć konkurencji o miejsca aktywne z cząsteczkami wody. Do tego może dochodzić odpychanie elektrostatyczne w zależności od zakresu pH roztworu w stosunku do punktu izoelektrycznego SiO_2 – odpychanie dodatnio naładowanej grupy sulfonowej SDBS. W przypadku gruboziarnistego żelu krzemionkowego nie stwierdzono adsorpcji dla małych ilości żelu krzemionkowego. Sytuacja zmieniała się przy dużym nadmiarze krzemionki w stosunku do ilości roztworu SDBS. Pochłanianie cząsteczek wody przez adsorbent spowodowało nawet 10-krotne zmniejszenie objętości roztworu, co w sposób zasadniczy zmieniło charakter układu. Stężenie SDBS w roztworze wzrastało powyżej krytycznego stężenia micelizacji (CMC) i nastąpiła adsorpcja dużych micel SDBS na powierzchni krzemionki.

W układzie przepływowym różnice w adsorpcji między dużym reaktorem rurowym a 15-krotnie mniejszymi kolumnami wynikały z proporcji objętości roztworu do masy adsorbentu. Zarówno rodzaj układu badawczego, jak i ilość żelu krzemionkowego miały istotny wpływ na skuteczność adsorpcji. Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki mają nie tylko znaczenie naukowe, pozwalając wnikać głębiej w proces adsorpcji anionowej substancji powierzchniowo czynnej z roztworu wodnego na adsorbencie wykazującym silne powinowactwo do tego rozpuszczalnika, lecz także wyznaczyć kierunki optymalizacji procesu fotokatalizy – doboru odpowiednich parametrów budowy reaktorów w celu obniżenia kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych przyszłych instalacji przemysłowych.

LITERATURA

1. W. ADAMSKI, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 3–8.
2. B. KOŁWZAN: Analiza zjawiska biofilmu – warunki jego powstawania i funkcjonowania. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 3–14.
3. I. KOWALSKA: Surfactant separation in pressure-driven membrane processes. *Environment Protection Engineering* 2008, Vol. 34, No. 2, pp. 105–113.
4. B. KOŁWZAN, W. KOŁWZAN, A.M. DZIUBEK, G. PASTERNAK, Statistical approach to assessing groundwater pollution from gasworks. *Environment Protection Engineering* 2011, Vol. 37, No. 1, pp. 119–126.
5. I. KOWALSKA: Wykorzystanie ceramicznych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 41–45.
6. J. CHOMA: Zastosowanie nanoporowatych materiałów do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 15–22.
7. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych węgli z cząstkami złota. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 3–8.
8. S.K. PARIDA, S. DASH, S. PATEL, B.K. MISHRA: Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science* 2006, Vol. 121, pp. 77–110.
9. G.P. LEPORE, L. PERSAUD, C.H. LANGFORD: Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modified silica gel. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996, Vol. 98, pp. 103–111.
10. Z.-G. ZHAO, L.-H. ZHANG, Y. LIN: Thermodynamic of adsorption of organic compounds at the silica gel/nonpolar solvent interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 1994, Vol. 166, No. 1, pp. 23–28.
11. T.I. YAKIMOVA, A.V. MAMCHENKO, A.M. KOGANOVSKII, V.Y. BOTSAN. *Russian Journal of Physical Chemistry* 1980, Vol. 54, p. 273.
12. O. OZDEMIR, M. CINAR, E. SABAH, F. ARSLAN, M.S. CELIK: Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 147, pp. 625–632.
13. K. YANG, L. ZHU, B. XING: Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite. *Environmental Pollution* 2007, Vol. 145, pp. 571–576.
14. J. OŚCIK: Adsorpcja. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1983.
15. I.V. RAO, E. RUCKENSTEIN: Micellization behaviour in the presence of alcohols. *Journal of Colloid and Interface Science* 1986, Vol. 113, No. 2, pp. 375–387.
16. S. DUBE, N.N. RAO: Rate parameter independence on the organic reactant: A study of adsorption and photocatalytic oxidation of surfactants using $\text{MO}_3\text{-TiO}_2$ (M=Mo or W) catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996, Vol. 93, No. 1, pp. 71–77.

Perkowski, J., Wroński, P., Goralski, J., Szadkowska-Nicze, M. Adsorption of Sodium Dodecylbenzenesulfonate (SDBS) onto Silica Gel from Aqueous Solutions. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 3, pp. 45–50.

Abstract: Adsorption of the anionic surfactant SDBS (sodium dodecylbenzenesulfonate) onto fine-grained (0.2–0.5 mm, Merck) and coarse-grained (2–5 mm, Chempur) silica gels was investigated under static (jar test) and dynamic (pipe reactor) conditions. The kinetics of the adsorption process was established, and the influence of both silica gel

mass and SDBS concentration on the extent of adsorption was analyzed. SDBS adsorption onto 2–5 mm silica gel granules was found to be noticeably lower when conducted under static than under dynamic conditions. The results of SDBS adsorption onto 0.2–0.5 mm silica gel granules were compared with relevant literature data by analyzing excess isotherms of adsorption from two-component solutions.

Keywords: Adsorption, sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), silica, critical micelle concentration, water treatment, sewage treatment.