

Mieczysław Jaroniec
Jerzy Choma

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNEJ NIEJEDNORODNOŚCI WĘGLI AKTYWNYCH NA PODSTAWIE ADSORPCJI SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Badania teoretyczne i doświadczalne adsorpcji z roztworów wodnych stanowią podstawę do opracowania i optymalizacji różnego rodzaju procesów oczyszczania wody. W wielu tego typu procesach węgiel aktywny jest stosowany do usuwania różnych substancji toksycznych zawartych w wodzie. W zależności od rodzaju tych substancji, którymi najczęściej są związki organiczne, należy stosować węgle aktywne o zróżnicowanej strukturze porowatej oraz określonych właściwościach chemicznych powierzchni [1]. Poprzez odpowiednią preparatykę węgla aktywnych, w skład której wchodzi różnego rodzaju procesy aktywacji i modyfikacji ich struktury porowatej oraz powierzchni [1], można kontrolować właściwości adsorpcyjne tych adsorbentów, a tym samym nadawać im specyficzne właściwości sorpcyjne w stosunku do określonej grupy związków organicznych.

W niniejszej pracy do oceny właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnych wykorzystano dane dotyczące adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych. W przeciwieństwie do prac [2] poświęconych adsorpcji z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych, w których autorzy koncentrują się na określeniu pojemności sorpcyjnej tych adsorbentów, w niniejszej pracy zaproponowano wyznaczenie funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego oraz parametru strukturalnego na podstawie danych adsorpcyjnych, do charakteryzowania niejednorodności strukturalnej mikroporowatych węgla aktywnych. Niejednorodność mikroporowatej struktury węgla aktywnych oraz niejednorodność ich powierzchni odgrywa ważną rolę w procesie adsorpcji z rozcieńczonych roztworów wodnych [2].

Jednym z równań stosowanych do opisu izoterm adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych jest równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR), o następującej postaci:

$$\Theta = \exp[-B(A/\beta)^2] \quad (1)$$

gdzie Θ jest stopniem zapełnienia mikroporów, A jest potencjałem adsorpcyjnym, β współczynnikiem podobieństwa charakteryzującym rodzaj adsorbentu oraz B jest parametrem

strukturalnym zależnym od wymiarów mikroporów. Mikropory są najdrobniejszymi porami o wymiarach liniowych $x \leq 1,5-1,6$ nm. Potencjał adsorpcyjny jest zdefiniowany następującą zależnością:

$$A = RT \ln(C_0/C) \quad \text{dla } C \leq C_0 \quad (2)$$

gdzie C jest stężeniem substancji rozpuszczonej, C_0 stężeniem substancji rozpuszczonej w roztworze nasyconym, T jest temperaturą bezwzględną, a R uniwersalną stałą gazową.

Powszechnie wiadomo, że równanie izoterm adsorpcji DR (1) dobrze opisuje dane doświadczalne w przypadku adsorpcji na jednorodnych (homogenicznych) adsorbentach mikroporowatych. Natomiast ogólne równanie izoterm adsorpcji dla niejednorodnych (heterogenicznych) adsorbentów mikroporowatych ma następującą postać:

$$\Theta_t(A) = \int_{\Delta} \Theta(B, A) F(B) dB \quad (3)$$

gdzie $\Theta(B, A)$ jest izotermą lokalną DR (1), $F(B)$ jest znormalizowaną funkcją rozkładu mikroporów względem parametru B , a Δ jest obszarem całkowania.

Równanie (3) było rozwiązywane dla różnych funkcji rozkładu $F(B)$ [3—6]. Szczególnie proste rozwiązanie równania (3) uzyskuje się w przypadku zastosowania funkcji rozkładu gamma w obszarze $\Delta = (0, \infty)$, która ma następującą postać [3, 7]:

$$F(B) = [q^{n+1}/\Gamma(n+1)] B^n \exp(-qB) \quad (4)$$

Rozwiązanie to, będące równaniem izoterm adsorpcji, można zapisać następująco:

$$\Theta_t(A) = \left(\frac{q^*}{q^* + A^2} \right)^{n+1} \quad (5)$$

gdzie

$$\Theta_t(A) = a/a^{\circ}_{mi}, \quad q^* = q/\beta^2 \quad (6)$$

n i q są parametrami funkcji rozkładu gamma, a jest adsorpcją równowagową, a°_{mi} pojemnością adsorpcyjną mikroporów, β jest współczynnikiem podobieństwa charakteryzującym rodzaj adsorbentu.

Mikroporowata struktura ciał stałych — strukturalnie niejednorodna, jest bardzo często charakteryzowana funkcją rozkładu potencjału adsorpcyjnego. Funkcja ta może być obliczona na podstawie następującej ogólnej zależności:

$$X(A) = -d\Theta_t(A)/dA \quad (7)$$

Postać tej funkcji dla równania izotermy adsorpcji (5) zwanego równaniem Jarońca, opisana jest następującym wyrażeniem:

$$X(A) = 2(n+1)(q^*)^{n+1} A (q^* + A^2)^{-(n+2)} \quad (8)$$

Funkcja $X(A)$ charakteryzuje energetyczną niejednorodność adsorbentu, spowodowaną obecnością mikroporów. Ma ona maksimum w punkcie opisanym zależnością:

$$A_m = [q^*/(2n+3)]^{1/2} \quad (9)$$

Obliczając parametry q^* i n równania izotermy adsorpcji (5) można wyznaczyć przebieg funkcji rozkładu $F(B)$ i $X(A)$.

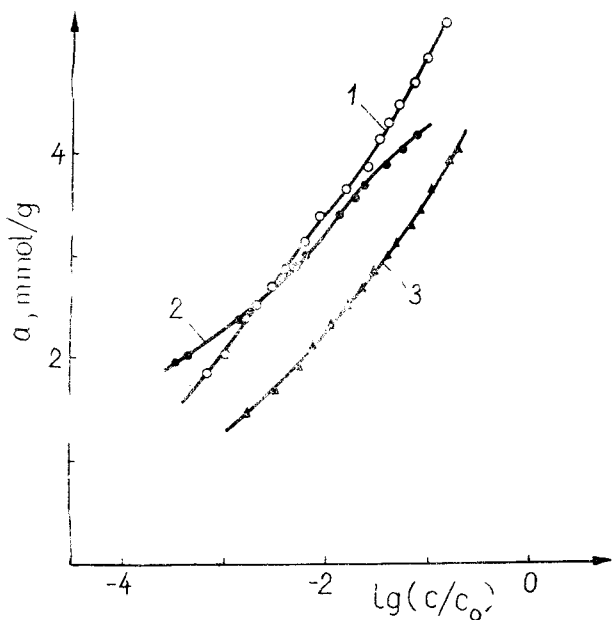
Dyskusja wyników

Dane doświadczalne dotyczące adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglu aktywnym zaczerpnięto z pracy [8]. Charakterystyka układów adsorpcyjnych przedstawiona jest w tabeli 1.

Tabela 1

CHARAKTERYSTYKA BADANYCH UKŁADÓW ADSORPCYJNYCH			
Temp. °C	Adsorbent	Adsorbat	β
20	B10 I	fenol	1.07
20	B10 I	p-nitrofenol	1.38
20	B10 I	kw. benzoesowy	1.34

Na podstawie doświadczalnie zmierzonych izoterm adsorpcji przedstawionych na rysunku 1 w układzie współrzędnych: adsorpcja (a w mmol/g) w funkcji logarytmu dziesiętnego ze stężenia względnego $[\lg(C/C_0)]$, wyznaczono parametry równania (5), charakteryzujące strukturę mikroporowatą badanego węgla aktywnego. Obliczone parametry przedstawione są w tabeli 2.

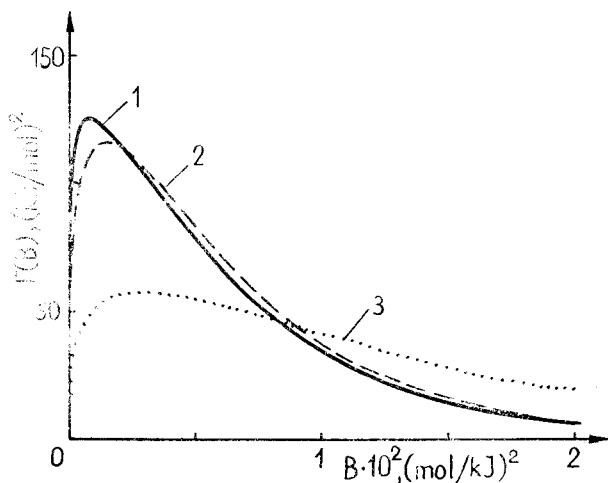


Rys. 1 Izotermy adsorpcji na węglu aktywnym B10 I w temperaturze 20°C (1 — fenol, 2 — p-nitrofenol, 3 — kwas benzoesowy)

Tabela 2
PARAMETRY ADSORPCYJNE CHARAKTERYZUJĄCE BADANE UKŁADY
W TEMPERATURZE 20°C

a_{mi}° (mmol/g)	q^* (kJ/mol) ²	n	SD	$B_m \cdot 10^3$ (mol/kJ) ²	A_m (kJ/mol)
5.96	205	0.14	0.025	0.8	7.9
4.75	382	0.29	0.036	1.4	10.3
4.53	179	0.30	0.031	3.0	7.1

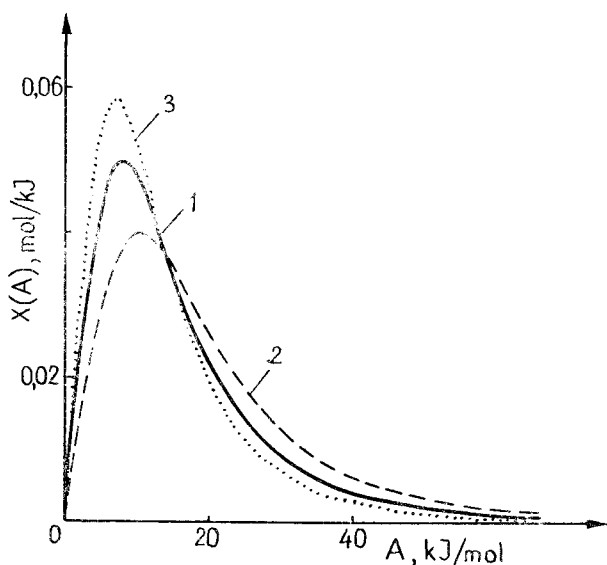
Na podstawie przytoczonych w kolumnie oznaczonej symbolem SD, wartości odchylenia standardowego można wnosić, że równanie (5) dobrze opisuje dane doświadczalne. Dane przedstawione do aproksymacji nie były poprawione o wartość adsorpcji przebiegającej na powierzchni mezoporów. Przytoczone w tabeli 2 wartości pojemności adsorpcyjnej mikroporów (a_{mi}°) potwierdzają wniosek, że analizowane substancje w sposób ilościowo różny zapełniają mikropory. Tym większa jest masa adsorbentu na gram adsorbentu im mniejsze są wymiary sferyczne cząsteczki adsorbentu. Parametry równania izotermy adsorpcji (5) stanowiły podstawę do obliczeń funkcji rozkładu $F(B)$ (rys. 2).



Rys. 2 Funkcje rozkładu gamma $F(B)$ obliczone według zależności (4) z zastosowaniem parametrów przedstawionych w tabeli 2 dla węgla aktywnego B10 I (1 — fenol, 2 — p-nitrofenol, 3 — kwas benzoesowy)

Funkcja ta posiada maksimum w punkcie równym $B_m = n/q$, a wartości maksimum dla badanych układów są przedstawione w tabeli 2. Parametry q^* i n stanowiły również podstawę do obliczeń funkcji rozkładu energii adsorpcji $X(A)$. Przebieg funkcji rozkładu jest przedstawiony na rysunku 3.

Funkcje te posiadają maksimum w punkcie A_m opisanym zależnością (9). Wartości A_m są przedstawione w tabeli 2. Krzywe rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ są asymetryczne, rozciągnięte w kierunku wzrastających wartości A i nieco różne dla różnych adsorbatów. Spowodowane jest to różnicami w oddziaływaniach badanych związków z powierzchnią węgla aktywnego. Funkcje rozkładu $F(B)$ dla fenolu i p-nitrofenolu są bardzo podobne i róż-



Rys. 3 Funkcje rozkładu $X(A)$ obliczone według zależności (8) z zastosowaniem parametrów przedstawionych w tabeli 2 dla węgla aktywnego B10 (1 — fenol, 2 — *p*-nitrofenol, 3 — kwas benzoowy)

nią się w stosunku do funkcji $F(B)$ dla kwasu benzoowego. Ta różnica może być spowodowana różnymi rozmiarami cząsteczek, a tym samym niedostępnością niektórych mikroporów, zróżnicowaniem w oddziaływaniach badanych związków z powierzchnią węgla oraz przybliżonym oszacowaniem parametru podobieństwa β (tabela 1).

Przedstawione wyniki badań stanowią pierwszą próbę wykorzystania danych dotyczących adsorpcji z roztworów do wyznaczania funkcji

rozkładu parametru strukturalnego, która charakteryzuje niejednorodność strukturalną mikroporowatych węgla aktywnych. Równanie (5), po raz pierwszy stosowane w adsorpcji z roztworów, okazało się użyteczne do opisu adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych. Badania nad wykorzystaniem tego równania będą kontynuowane.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. SWIATKOWSKI, J. CHOMA: Węgiel aktywny. WNT, Warszawa, 1985.
2. A. DERYŁO-MARCZEWSKA, M. JARONIEC: Adsorption of Organic Solutes from Dilute Solution on Solids. *Surface Colloid Sci.* 1987, 14, p. 301–379.
3. M. JARONIEC, J. PIOTROWSKA: Isotherm Equations from Adsorption on Heterogeneous Microporous Solids. *Monatsch. Chem.* 1986, 117, p. 7–19.
4. M. JARONIEC, J. CHOMA: Characterization of Heterogeneity of Activated Carbons by Utilizing the Benzene Adsorption Data. *Materials Chem. Phys.* 1986, 15, p. 521–536.
5. H. F. STOECKLI: A Generalization of Dubinin-Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Microporous Systems. *J. Colloid Interface Sci.* 1977, 59, p. 184–185.
6. M. ROZWADOWSKI, R. WOJSZ: Forms of Adsorption Isotherm Equations Including Structural Heterogeneity of Microporous Adsorbents. *Carbon*, 1986, 24, p. 225–227.
7. J. CHOMA, H. JANKOWSKA, J. PIOTROWSKA, M. JARONIEC: A Simple Isotherm Equation for Describing Gas Adsorption on Heterogeneous Microporous Solids. *Monatsch. Chem.* 1987, 118, p. 315–321.
8. W. FRITZ, E. U. SCHLÜNDER: Competitive Adsorption of Two Dissolved Organics on Two Activated Carbon. I. Adsorption Equilibria. *Chem. Sci.* 1981, 36, p. 721–730.

M. Jaroniec, J. Choma

ORGANIC MATTER ADSORPTION AS A FACTOR DETERMINING THE STRUCTURAL INHOMOGENEITY OF ACTIVATED CARBON

A new formulation for the adsorption isotherm equation is proposed. In the adsorption process, organic

pollutants (phenol, *p*-nitrophenol and benzoic acid) are removed from diluted aqueous solutions on inhomogeneous, microporous activated carbon. The formula has been obtained by solving a general integral equation, where a Dubinin-Radushkevich-type equation is the local isotherm, and a gamma-distribution presents the structural parameter distribution function. The parameters incorporated in the equation describe the structural inhomogeneity of microporous activated carbon.