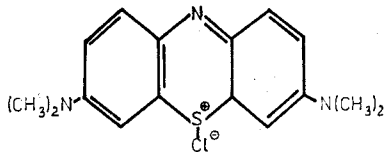


Jerzy Choma
Mieczysław Jaroniec
Wanda Burakiewicz-Mortka

ADSORPCJA BŁĘKITU METYLENOWEGO Z ROZTWORÓW WODNYCH NA WĘGLACH AKTYWNYCH

Adsorpcja błękitu metylenowego, w postaci kationu barwnika o następującym wzorze chemicznym:



była wykorzystywana od bardzo dawna do badania właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnych, w tym szczególnie węgla aktywnych stosowanych do adsorpcji z fazy ciekłej. Jeden z pierwszych opisów wyników badań nad właściwościami adsorpcyjnymi adsorbentów z wykorzystaniem błękitu metylenowego pojawił się już w 1924 roku [1] i wciąż jeszcze barwnik ten jest stosowany jako standardowa substancja do badania właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnych otrzymywanych na skalę przemysłową [2]. Adsorpcja błękitu metylenowego jest bardzo często wykorzystywana do śledzenia poprawności przebiegu procesu produkcyjnego i jakości otrzymywanego węgla aktywnego z węgla kamiennego np. metodą fluidalną. Pomimo znacznych osiągnięć w tej dziedzinie adsorpcja błękitu metylenowego na węglu aktywnym ciągle jeszcze stanowi punkt zainteresowań wielu znanych laboratoriów badawczych [3]. Oczywiście rzeczą jest, że ze względu na stosunkowo duże wymiary cząsteczek błękitu metylenowego w przypadku jego adsorpcji na węglu aktywnym o maksimum funkcji rozkładu objętości porów przesuniętych w kierunku najdrobniejszych porów (mikroporów) możemy obserwować pewne ograniczenia w adsorpcji cząsteczek barwnika, w porównaniu z adsorpcją innych substancji. Dlatego wydaje się, że słusznym jest stwierdzenie, iż adsorpcja błękitu metylenowego z roztworów wodnych jest przydatna do badania przede wszystkim struktur mezoporowatych węgla aktywnych. Terminologia „mikro-, mezo- i makroporów” adsorbentów będzie tutaj używana zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) [4].

Badanie mechanizmu procesu adsorpcyjnego błękitu metylenowego z roztworów wodnych jest zagadnieniem skomplikowanym nie tylko z punktu widzenia struktury porowatej adsorbentu, lecz również z powodu specyficznego zachowania się cząsteczek tego barwnika w roztworze. Mianowicie mówi się zazwyczaj o równowadze monomer-dimer, chociaż nie wy-

klucza się również większych cząstek czy też agregatów tego barwnika szczególnie w przypadku większych stężeń roztworów wodnych [5]. Czynnikiem istotnie komplikującym badania w tym zakresie jest strukturalna i energetyczna niejednorodność adsorbentu, w odniesieniu do cząsteczek barwnika o stosunkowo dużych wymiarach. Powoduje to istotne utrudnienie w znalezieniu właściwych równań izotermy adsorpcji opisujących pomiary doświadczalne.

W niniejszej pracy przedstawiono jeden ze sposobów charakterystyki właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnych za pomocą równań izotermy adsorpcji. W przypadku węgla aktywnych posłużono się nowym, oryginalnym równaniem wyprowadzonym dla niejednorodnych mikroporowatych adsorbentów. Równanie to stwarza możliwość wyznaczenia funkcji rozkładu mikroporów, charakteryzującej niejednorodność strukturalną adsorbentu i funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego, charakteryzującej niejednorodność energetyczną tegoż adsorbentu. Charakterystyka struktury mikroporowatej adsorbentu jest możliwa w przypadku błękitu metylenowego o stosunkowo dużych wymiarach cząsteczek dlatego, iż adsorbują się one w specyficzny sposób. Udowodniono, przeprowadzając adsorpcyjne doświadczenia na żelach krzemionkowych o strukturze warstwowej, że w wyniku rezonansowego oddziaływania trzech pierścieni błękitu metylenowego cząsteczka tego barwnika adsorbuje się jako cząsteczka płaska [6].

Część doświadczalna

Do badań wykorzystano trzy węgle aktywne oznaczone symbolami RIAA, RIB i RIC, produkowane w holenderskiej firmie Norit i stosowane głównie do adsorpcji z fazy ciekłej. Pomiary równowagowej adsorpcji błękitu metylenowego z wodnych roztworów wykonywano według metodyki podanej w pracach [3, 6]. Węgle aktywne suszono w ciągu 3 godz. w temp. 383 K i przechowywano w eksykatorze. Następnie dokładnie odważoną masę 0,500 g węgla aktywnego umieszczano w kolbce stożkowej i zalewano 100 cm³ roztworu błękitu metylenowego o ściśle określonym stężeniu. Tak przygotowane próbki, szczelnie zamknięte, wytrząsano w łaźni wodnej w temp. 293 K w ciągu 150 godz. Ze względu na przypuszczalne występowanie w roztworze wodnym błękitu metylenowego równowagi monomer-dimer badano również tzw. próby ślepe (roztwory wodne błękitu metylenowego bez węgla aktywnego), wytrząsając je w takich samych warunkach jak próbki z węglem aktywnym. Stężenie wodnego roztworu błę-

kitu metylenowego po adsorpcji określano metodą spektrofotometryczną mierząc absorpcję dla długości fali $\lambda = 665$ nm za pomocą spektrofotometru Zeissa VSU-2P i korzystając z uprzednio sporządzonej krzywej wzorcowej.

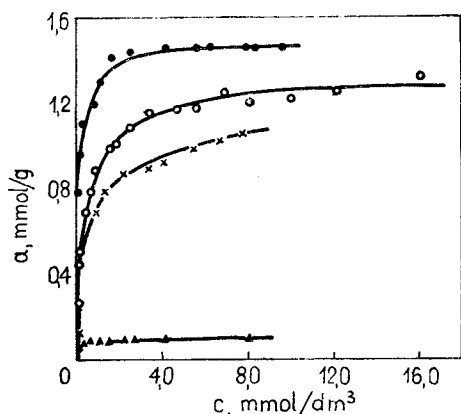
Wartość adsorpcji (a w mmol) przypadającą na gram węgla aktywnego obliczano za pomocą wzoru:

$$a = \frac{V(c'_0 - c)}{m} \quad (1)$$

gdzie:

V jest objętością roztworu [dm^3] użytego do pomiaru, c'_0 i c są stężeniami [mmol/dm^3] błękitu metylenowego odpowiednio w roztworze wyjściowym i w roztworze po procesie adsorpcji, zaś m jest masą węgla w gramach.

Doświadczalne izotermy adsorpcji błękitu metylenowego z roztworów wodnych na węglach aktywnych RIAA, RIB i RIC są przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji błękitu metylenowego z roztworów wodnych na węglu aktywnym RIAA (●), RIB (○) i RIC (×) oraz sadzy SAO (▲) w temp. 293 K

Omówienie wyników i wnioski

Ogólne całkowite równanie izotermi adsorpcji dla niejednorodnych mikroporowatych adsorbentów, zawierających mikropory o znacznie zróżnicowanych liniowych wymiarach jest zazwyczaj przedstawiane w następującej postaci:

$$\Theta = \int_0^{\infty} \Theta_{mi}(z, A) F(z) dz \quad (2)$$

gdzie:

$\Theta = a/a^{\circ}_{mi}$ jest adsorpcją względną określonego adsorbentu na niejednorodnym mikroporowatym adsorbencie, a jest równowagową adsorpcją w mikroporach, a°_{mi} jest graniczną pojemnością mikroporów, $\Theta_{mi}(z, A)$ jest lokalną izotermą adsorpcji odpowiadającą wypełnieniu jednorodnych (o praktycznie tych samych liniowych wymiarach) mikroporów, z jest parametrem proporcjonalnym do liniowych wymiarów mikroporów, $A = RT \ln(c_0/c)$ jest potencjałem adsorpcyjnym, R — uniwersalna stała gazowa, T — temperaturą bezwzględną, c jest stężeniem substancji rozpuszczonej, c_0 jest stężeniem substancji rozpuszczonej w nasyconym roztworze, $F(z)$ jest funkcją rozkładu mikroporów.

Sedno dyskusji w literaturze adsorpcyjnej sprowadza się do propozycji postaci równania izotermi adsorpcji jako izotermi lokalnej $\Theta_{mi}(z, A)$ i funkcji rozkładu mikroporów $F(z)$. W niniejszej pracy przedstawiono rozwiązanie wykorzystujące równanie izotermi adsorpcji Dubinina-Astachowa (DA) o następującej postaci [8]:

$$a = a^{\circ}_{mi} \exp [-(A/\beta E_0)^{\nu}] \quad (3)$$

gdzie:

E_0 jest charakterystyczną energią adsorpcji, zaś β jest współczynnikiem podobieństwa charakteryzującym właściwości adsorbentu;

oraz funkcję rozkładu mikroporów będącą funkcją gamma o następującej postaci:

$$F(z) = \frac{3\varrho^{\nu}}{\Gamma(\nu/3)} z^{\nu-1} \exp [-(\varrho z)^{\nu}] \quad (4)$$

gdzie:

ϱ i ν są parametrami funkcji rozkładu gamma oraz parametrami struktury mikroporowatej adsorbentu, $z = 1/E_0$ jest parametrem proporcjonalnym do połowy szerokości mikroporowatej szczeliny x dla szczelinowego modelu mikroporów i Γ jest funkcją specjalną gamma.

Podstawiając do równania całkowitego (2) równania (3) i (4) oraz wykonując całkowanie otrzymuje się następujące proste równanie izotermi adsorpcji:

$$a = a_{mi} [1 + (A/\beta\varrho)^{\nu}]^{-1/\nu} \quad (5)$$

Jak wynika z wcześniejszych badań doświadczalnych równanie to może być z powodzeniem stosowane do opisu adsorpcji par i gazów na niejednorodnych mikroporowatych adsorbentach charakteryzujących się umiarkowaną niejednorodnością strukturalną [9].

W niniejszej pracy podjęto próbę opisu adsorpcji z rozcieńczonych roztworów za pomocą tego równania. Przedstawione na rys. 1 doświadczalne izotermy adsorpcji błękitu metylenowego z wodnych roztworów na węglach RIAA, RIB i RIC odpowiadają niskim i średnim stężeniom względnym c/c_0 . Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi charakteryzuje się węgiel aktywny RIAA, gorszymi RIB, a stosunkowo najgorszymi RIC. Do obliczeń parametrów struktury mikroporowatej adsorbentu a°_{mi} , ϱ i ν stosowano doświadczalne izotermy adsorpcji bez poprawki na adsorpcję na powierzchni mezoporów. Przyjęcie takiego założenia było możliwe z kilku powodów. Po pierwsze, w obszarze niskich i średnich stężeń względnym udział adsorpcji na powierzchni mezoporów w całkowitej adsorpcji jest bardzo mały, nie przekraczający 10% adsorpcji w mikroporach. Świadczyć o tym może izoterma adsorpcji błękitu metylenowego na sadzy SAO, charakteryzującej się powierzchnią właściwą równą 107 m^2/g (rys. 1). Powierzchnię tę wyznaczono na podstawie izotermi adsorpcji benzenu z fazy gazowej. Po drugie, powierzchnia właściwa mezoporów węgla aktywnych nie jest zbyt duża, porównywalna z powierzchnią właściwą sadzy SAO i wynosi odpowiednio dla węgla aktywnego RIAA 84 m^2/g , dla RIB 149 m^2/g i dla RIC 49 m^2/g . Czyli wartość adsorpcji błękitu me-

Tabela 1

Wartości parametrów struktury porowatej węgla aktywnych RIAA, RIB i RIC obliczone za pomocą równania izotermii adsorpcji (5) oraz wartości błędu względnego, aproksymacji obliczone za pomocą równania (6)

Symbol węgla aktywnego	a_{mi}^0 mmol/g	ρ kJ/mol	ν	ϵ %
RIAA	1,57	7,3	2,20	2,94
RIB	1,50	6,1	3,54	4,58
RIC	1,40	5,8	4,01	4,28

tylenowego na powierzchni mezoporów węgla aktywnych jest porównywalna z adsorpcją na powierzchni sadzy, a ta jest mała. Wszystkie te uwarunkowania pozwalają na aproksymację doświadczalnych danych adsorpcyjnych równaniem (5) zwanym niekiedy równaniem Jarońca-Chomy (JC). Parametry a_{mi}^0 , ρ i ν wyznaczone na podstawie izotermii adsorpcji błękitu metylenowego są przedstawione w tabeli 1. W tabeli tej przedstawiono również wartości średniego błędu względnego aproksymacji danych doświadczalnych za pomocą równania (5) zgodnie z następującą zależnością:

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n \left| \left(\frac{a_{dosw}^i - a_{obl}^i}{a_{dosw}^i} \right) \right| \cdot \frac{100}{n} \quad (6)$$

gdzie:

a_{dosw}^i i a_{obl}^i jest odpowiednio doświadczalną i obliczoną wartością adsorpcji dla i -tego punktu izotermii, a n jest liczbą punktów pomiarowych.

Stosunkowo niewielkie wartości błędu względnego aproksymacji (ϵ) wskazują na dobry opis doświadczalnych danych za pomocą równania (5). Znajomość parametrów struktury porowatej adsorbentu ρ i ν pozwala na obliczenie funkcji rozkładu mikroporów $F(z)$ tego adsorbentu za pomocą zależności (4). Funkcje charakteryzujące niejednorodność strukturalną węgla aktywnych RIAA, RIB i RIC są przedstawione na rysunku 2. Funkcje te są szczegółowo opisywane następującymi wartościami:

— wartością, dla której funkcja osiąga maksimum:

$$z_{max} = \left(\frac{\nu - 1}{3} \right)^{1/3} \rho^{-1} \quad (7)$$

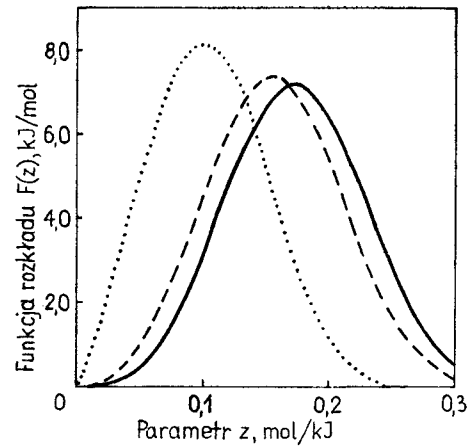
— średnią wartością:

$$\bar{z} = \frac{\Gamma \left(\frac{\nu + 1}{3} \right)}{\Gamma \left(\frac{\nu}{3} \right)} \rho^{-1} \quad (8)$$

— dyspersją:

$$\delta_z = \left[\frac{\Gamma \left(\frac{\nu + 2}{3} \right)}{\Gamma \left(\frac{\nu}{3} \right)} - \frac{\Gamma^2 \left(\frac{\nu + 1}{3} \right)}{\Gamma^2 \left(\frac{\nu}{3} \right)} \right]^{1/2} \rho^{-1} \quad (9)$$

Warto podkreślić, że wartości te są odwrotnie proporcjonalne do parametru ρ równania JC (5). Wartości z_{max} , \bar{z} i δ_z , charakteryzujące niejednorodność



Rys. 2. Funkcje rozkładu mikroporów $F(z)$ dla węgla aktywnego RIAA (linia kropkowana), RIB (linia przerywana) i RIC (linia ciągła) obliczone na podstawie zależności (4) z wykorzystaniem parametrów struktury mikroporowatej ρ i ν przedstawionych w tabeli 1

strukturalną adsorbentu są przedstawione w tabeli 2. Rysunek 1 i wartości zamieszczone w tabeli 2 wskazują, że węgle te charakteryzują się jednakową niejednorodnością strukturalną (wartości δ_z) z tym jednak, że węgiel aktywny RIAA ma maksimum funkcji rozkładu przesunięte w kierunku najdrobniejszych mikroporów.

Energetyczna niejednorodność mikroporów wynikająca z generowanego przez ich ścianki pola sił adsorpcyjnych może być opisana funkcją rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$. Funkcja $X(A)$ wynikająca z równania JC (5) ma następującą postać:

$$X(A) = - \frac{d\Theta}{dA} = \nu(\beta\rho)^{-\nu} A^{\nu} \left[1 + \left(\frac{A}{\beta\rho} \right)^3 \right]^{-\frac{\nu}{3}-1} \quad (10)$$

Funkcja rozkładu $X(A)$ (10) jest charakteryzowana następującymi wartościami:

— wartością, dla której funkcja osiąga maksimum:

$$A_{max} = \beta \left(\frac{2}{\nu + 1} \right)^{1/3} \rho \quad (11)$$

— średnią wartością:

$$\bar{A} = \frac{\beta}{3} \frac{\Gamma \left(\frac{1}{3} \right) \Gamma \left(\frac{\nu - 1}{3} \right)}{\Gamma \left(\frac{\nu}{3} \right)} \rho \quad (12)$$

Tabela 2

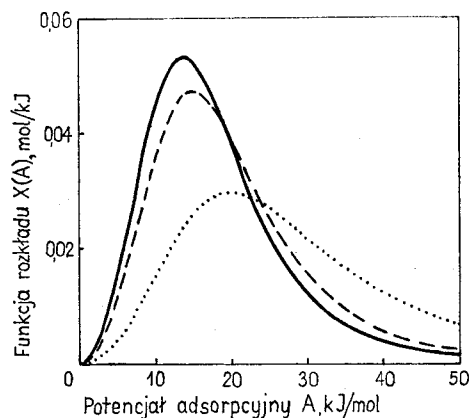
Wartości z_{max} , \bar{z} i δ_z charakteryzujące funkcje rozkładu mikroporów $F(z)$ przedstawione na rys. 2 oraz wartości A_{max} , \bar{A} i σ_A charakteryzujące funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ przedstawione na rys. 3

Symbol węgla aktywnego	Funkcja rozkładu $F(z)$			Funkcja rozkładu $X(A)$		
	z_{max} mol/kJ	\bar{z} mol/kJ	δ_z mol/kJ	A_{max} kJ/mol	\bar{A} kJ/mol	σ_A kJ/mol
RIAA	0,10	0,11	0,05	20,0	37,4	63,4
RIB	0,16	0,16	0,05	14,9	21,3	14,0
RIC	0,17	0,17	0,05	13,7	18,8	10,8

— dyspersją:

$$\sigma_A = \beta \left\{ \frac{2}{3} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu}{3}\right)} - \frac{1}{9} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu}{3}\right)} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (13)$$

Podkreślić należy, że wartości te są wprost proporcjonalne do parametru ρ równania JC (5).



Rys. 3. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ dla węgla aktywnego RIAA (linia kropkowana), RIB (linia przerywana) i RIC (linia ciągła) obliczone na podstawie zależności (10) z wykorzystaniem parametrów struktury mikroporowej ρ i ν przedstawionych w tabeli 1.

Na rysunku 3 porównano funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ odpowiadające adsorpcji błękitu metylenowego z wodnych roztworów na węglach aktywnych RIAA, RIB i RIC. Wartości parametrów A_{max} , \bar{A} i σ_A charakteryzujące te funkcje są przedstawione w tabeli 2. Rysunek 3 i wartości podane w tabeli 2 wskazują, że najsilniej wiązane będą cząsteczki błękitu metylenowego w mikroporach węgla aktywnego RIAA. Ze względu na stosunkowo małe wymiary liniowe mikroporów tego węgla aktywnego potencjał adsorpcyjny osiąga w nich największe wartości. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ dla węgla aktywnych RIB i RIC mało różnią się między sobą.

Podsumowanie

Ponieważ opis struktury porowatej adsorbentu jest zadaniem trudnym i wciąż jeszcze nie do końca roz-

wiązanym, to poszukiwanie nowych metod analizy struktury wydaje się być zagadnieniem interesującym z praktycznego punktu widzenia. Wyprowadzenie nowego równania izotermy adsorpcji przy wykorzystaniu jako izotermy lokalnej równania izotermy Dubinina-Astachowa i zastosowanie funkcji rozkładu gamma mikroporów doprowadziło do prostej metody charakterystyki struktury porowatej adsorbentu na podstawie doświadczalnej izotermy adsorpcji substancji organicznej z roztworów wodnych. Metoda ta pozwala nie tylko na wyznaczenie parametrów struktury porowatej danego adsorbentu (a_{mi}^0 , ρ i ν) lecz również na wyznaczenie funkcji rozkładu $F(z)$ i $X(A)$ precyzyjnie charakteryzujących tę strukturę. Może być ona wykorzystywana do charakterystyki struktury porowatej dowolnego adsorbentu na podstawie adsorpcji z fazy ciekłej dowolnej substancji nie będącej elektrolitem, a zwłaszcza w systemach oczyszczania wód powierzchniowych.

Praca ta w części została sfinansowana z funduszu Resortowego Programu Badań Podstawowych RP.I.08. Autorzy dziękują firmie Norit (Holandia) za przesłanie próbek węgla aktywnych stosowanych w tej pracy.

LITERATURA

1. F. PANETH, A. RADU: The adsorption of dyes on diamond, charcoal and artificial silk. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1924, B57, 1221.
2. H. JANKOWSKA, A. SWIATKOWSKI, J. CHOMA: Active carbon. Ellis Horwood, Chichester, England, w druku.
3. S. S. BARTON: The adsorption of methylene blue by active carbon. Carbon 1987, 25, 343.
4. K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Appl. Chem. 1985, 57, 603.
5. R. W. CHAMBERS, D. KAJIWARA, J. KEARNS: Effect of dimer formation on the electronic absorption and emission spectra of ionic dyes. J. Phys. Chem. 1974, 78, 380.
6. N. KINLE, E. BADER: Aktiwnyje ugli i ich promyshlennoje primienienie. Chimia, Leningrad 1984.
7. F. FUKUCH, H. HAMAOKA, Y. ARAI: Adsorption equilibria of organic solutes from dilute aqueous solutions on activated carbon. Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University 1980, 40, 107.
8. M. M. DUBININ, W. A. ASTACHOW: Razwitie predstavieni ob objemnom zapolnieniu mikroporow pri adsorpcii gazow i parow mikroporistymi adsorbentami. Izv. AN ZSRR, ser. chim., 1971, 71, 5.
9. J. CHOMA, M. JARONIEC, S. ZIETEK: Application of the generalized Jaroniec-Choma isotherm equation for describing benzene adsorption on activated carbons. Materials Chem. and Phys., przesłano do druku.

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON ACTIVATED CARBONS

Presented is a simple method for characterizing the porous structure of activated carbons by methylene blue adsorption from aqueous solutions. A new formula was derived by solving a general integral equation, in which the Dubinin-Astachov equation is the local isotherm, and gamma-distribution represents the structural distribution function. Experimental adsorption isotherms of three activated car-

bons (RIA, RIB, RIC) were approximated by the three-parameter Jaroniec-Choma (JC) equation. Using the parameters of this equation (a_{mi}^0 , ρ and ν) enables evaluation of the micropore distribution function $F(z)$ and the adsorption potential distribution function $X(A)$ that describe the structural inhomogeneity and the energetic heterogeneity of the activated carbons, respectively. The theoretical and experimental relations obtained in this study may be of utility in characterizing other microporous adsorbents via the same simplified method.