

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec, Wanda Burakiewicz-Mortka, Marek Gwizdalski

## Wpływ struktury porowatej węgla aktywnego na adsorpcję benzenu z roztworów wodnych

Wśród wielu zjawisk zachodzących na granicy faz, proces adsorpcji z roztworów na powierzchniach ciał stałych zajmuje ważne miejsce ze względu na powszechność występowania oraz liczne możliwości zastosowań praktycznych. Na przykład adsorpcja na granicy faz ciała stałe – ciecz odgrywa bardzo ważną rolę w procesach oczyszczania ścieków i uzdatniania wody. Proces adsorpcji może być badany za pomocą różnych metod doświadczalnych, przy czym jedną z prostszych metod jest statyczne badanie równowagi adsorpcyjnej. Do interpretacji otrzymanych zależności zaproponowano w literaturze wiele teoretycznych i eksperymentalnych równań izoterm adsorpcji. Niektóre z nich zastały wykorzystane w niniejszej pracy.

Chociaż adsorpcja na granicy faz ciała stałe – ciecz odgrywa równie ważną rolę w procesach przemysłowych jak adsorpcja z fazy gazowej, to jednak pomiary adsorpcyjne z fazy ciekłej, nawet te z rozcieńczonych roztworów wodnych, rzadko znajdują zastosowanie do charakterystyki struktur porowatych adsorbentów [1]. Chcąc w pewien sposób uzupełnić tę lukę podjęto próbę oceny wpływu struktury porowatej węgla aktywnego na jego właściwości adsorpcyjne w stosunku do benzenu, przy czym benzen adsorbowano nie tak jak zazwyczaj jest to praktykowane z fazy gazowej, lecz z rozcieńczonych roztworów wodnych. Adsorpcję benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglu aktywnym należy potraktować jako szczególnie przypadek. Ze względu na bardzo silną adsorpcję cząsteczek benzenu, w porównaniu z cząsteczkami rozpuszczalnika – czyli wody, które występują w nadmiarze, często analizuje się jedynie rzeczywiste izoterm adsorpcji, nie uwzględniając nadmiarowego charakteru adsorpcji. W związku z tym można stosować z powodzeniem uproszczony formalizm zapożyczony z opisu adsorpcji gazów na ciałach stałych i w pewnym sensie pomijać w tych rozważaniach rozpuszczalnik.

Jednym z najstarszych empirycznych równań stosowanych do opisu izoterm adsorpcji jest równanie Freundlicha, które w przypadku adsorpcji z rozcieńczonych roztworów może być zapisane w następującej postaci [2]:

$$a = k \cdot c^m \quad (1)$$

gdzie  $a$  jest ilością substancji zaadsorbowanej dla jednostkowej masy adsorbentu,  $c$  jest stężeniem adsorbowanej substancji w roztworze (w warunkach równowagi adsorpcyjnej), natomiast  $k$

i  $m$  są stałymi równania Freundlicha charakteryzującymi badany układ adsorpcyjny.

Bardzo znanym równaniem stosowanym do opisu struktury porowatej adsorbentów, wywodzącym się z teorii zapełniania mikroporów, jest równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR) [3]. W przypadku adsorpcji z rozcieńczonych roztworów wodnych może być ono przedstawione w następującej postaci:

$$a = a_0 \cdot \exp[-B(A/\beta)^2] \quad (2)$$

gdzie  $a_0$  jest pojemnością adsorpcyjną mikroporów adsorbentu,  $B$  jest parametrem energetyczno-strukturalnym charakteryzującym badany układ adsorpcyjny,  $\beta$  jest współczynnikiem podobieństwa charakteryzującym rodzaj adsorbentu (dla benzenu  $\beta=1,0$ ), natomiast  $A$  jest potencjałem adsorpcyjnym, który dla adsorpcji z roztworów opisany jest następującym równaniem (dla  $c \leq c_0$ ):

$$A = RT \cdot \ln(c_0/c) \quad (3)$$

gdzie  $c_0$  jest stężeniem substancji rozpuszczonej w roztworze nasyconym,  $T$  jest temperaturą bezwzględną, a  $R$  uniwersalną stałą gazową.

Wiadomo, że równanie izoterm adsorpcji DR (2) dobrze opisuje doświadczalne dane w przypadku adsorpcji na jednorodnych (homogenicznych) adsorbentach porowatych. W przypadku niejednorodnych (heterogenicznych) adsorbentów, jakimi w większości przypadków są węgle aktywne, lepszym równaniem jest równanie Jarońca-Chomy (JC) [4]. W przypadku adsorpcji z roztworów można to równanie zapisać w następującej postaci:

$$a = a_0 [1 + (A/\beta\rho)^3]^{-\nu/3} \quad (4)$$

gdzie  $a_0$  jest pojemnością adsorpcyjną mikroporów adsorbentu,  $\rho > 0$  i  $\nu > -1$  są parametrami struktury porowatej tego adsorbentu.

Przedstawione równania zostały wykorzystane do oceny właściwości adsorpcyjnych badanych węgli aktywnych.

### Część doświadczalna

Równowagowe izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych zmierzono w temperaturze 293 K dla dwunastu przemysłowych węgli aktywnych, których krótką charakterystykę zawiera tabela 1.

Przed pomiarem izoterm adsorpcji próbki węgli aktywnych suszono w temperaturze 383 K w ciągu 3 godz. i przechowywano w eksykatorze próżniowym. Pomiary izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych wodnych roztworów na węglach aktywnych zostały wykonane według następującej procedury. Rozcieńczone roztwory benzenu w wodzie (o różnych stężeniach) otrzymywano

Tabela 1. Podstawowe informacje o badanych węglach aktywnych

Symbol węgla aktywnego	Powierzchnia BET m <sup>2</sup> /g	Pochodzenie węgla	Krótki opis i zastosowanie
AG-5	1.150	Hajnrowskie Przedsiębiorstwo Suchoj Destylacji Drewna, Hajnówka, Polska	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach granu 1 mm, otrzymywany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej; stosowany do adsorpcji z fazy gazowej
BPL	1.100	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Gruboziarnisty węgiel aktywny otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do adsorpcji z fazy gazowej
CAL	1.000	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do odbarwiania mieszanin ciekłych
CWZ-3	950	Zakłady Elektrod Węglowych, Racibórz, Polska	Węgiel ziarnowy, otrzymywany z wybranych gatunków drzew liściastych; stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej
F-200	900	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do oczyszczania wody pitnej i do adsorpcji fenoli, detergentów i pestycydów
GW	900	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do oczyszczania wody pitnej
MI	1.430	Barnebey-Cheney Comp., Columbus, Ohio, USA	Węgiel ziarnowy; stosowany do adsorpcji z fazy gazowej
PC	980	Barnebey-Cheney Comp., Columbus, Ohio, USA	Węgiel ziarnowy; stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej
PCB	1.200	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Węgiel ziarnowy, otrzymywany ze skorup orzechów kokosowych, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej
RIAA	1.500	Norit Comp., Amersfoort, Holandia	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach ziaren 0,5 mm; stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej
RIB	1.150	Norit Comp., Amersfoort, Holandia	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach ziaren 0,5 mm; stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej
RIC	980	Norit Comp., Amersfoort, Holandia	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach ziaren 0,5 mm; stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej

z nasyconego roztworu benzenu w wodzie poprzez jego rozcieńczenie. Do przygotowania nasyconego roztworu benzenu w wodzie wykorzystano metodę Bohona i Claussena [5]. Stężenia przygotowanych wodnych roztworów benzenu oznaczano metodą spektrofotometryczną dla  $\lambda=254,5$  nm za pomocą spektrofotometru Zeiss-Jena model VSU-2P.

Do serii roztworów o objętości 200 cm<sup>3</sup> o ściśle określonych stężeniach benzenu w wodzie, umieszczonych w okrągłodennych kolbach, szczelnie zamkniętych korkami teflonowymi, wsypanyo próbki węgla aktywnych o dokładnie znanej masie (ok. 0,2 g). Tak przygotowane mieszaniny umieszczano w mechanicznej wytrząsarce termostatowanej wodą i wytrząsano w temp. 293 K przez 3 doby (czas ustalania się równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej w badanych układach określono doświadczalnie). Następnie w badanych roztworach mierzono równowagowe stężenie benzenu. Ilość benzenu zaadsorbowanego na węglu aktywnym (a) określano z różnicy stężeń benzenu w roztworze wodnym przed (c<sub>i</sub>) i po (c) adsorpcji, korzystając z zależności:

$$a = V(c_i - c)/m \quad (5)$$

gdzie V jest objętością wodnego roztworu benzenu w dm<sup>3</sup>, zaś m jest masą próbki węgla aktywnego w g.

Doświadczalne izotermy adsorpcji benzenu z roztworów wodnych na badanych węglach aktywnych przedstawiono na rysunkach 1+3.

### Omówienie wyników i wnioski

Na rysunkach 1+3 przedstawiono wyniki pomiarów ilości zaadsorbowanego benzenu z roztworów wodnych (a) w funkcji stężenia względnego (c/c<sub>0</sub>, gdzie c<sub>0</sub> jest stężeniem benzenu w mmol/dm<sup>3</sup> w roztworze nasyconym). Doświadczalne izotermy adsorpcji stanowiły podstawę do wyznaczenia parametrów struktury porowatej węgla aktywnych z wykorzystaniem równań adsorpcji omówionych we wstępie niniejszej pracy. Parametry poszczególnych równań izoterm adsorpcji, będące równocześnie parametrami struktury porowatej węgla aktywnych, wyznaczano

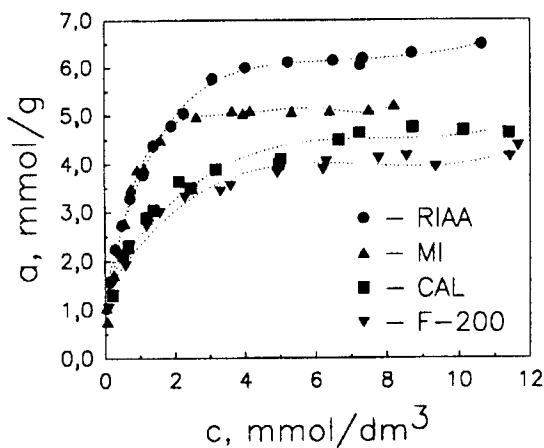
metodą numeryczną regresji nieliniowej [6]. Na podstawie izoterm adsorpcji składającej się z punktów doświadczalnych (c<sub>i</sub>/c<sub>0</sub>, a<sub>i</sub> dla i=1,2,3,...,l) wyznaczono parametry poszczególnych równań (Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza, Jarońca-Chomy) z<sup>j</sup> dla j=1,2,3. Problem numeryczny sprowadza się do znalezienia parametrów z<sup>j</sup>, które spowodują przyjęcie minimalnej wartości przez sumę kwadratów odchyleń (SKO) wartości obliczonych adsorpcji od wartości doświadczalnych adsorpcji:

$$SKO = \sum_{i=0}^l (a^i_{obl} - a^i)^2 \quad (6)$$

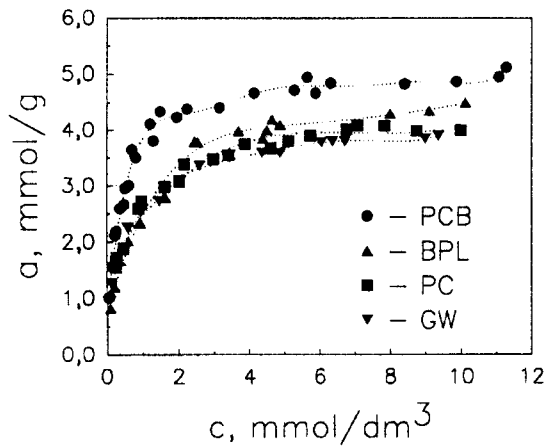
gdzie a<sup>i</sup><sub>obl</sub> i a<sup>i</sup> są odpowiednio obliczonymi i eksperymentalnymi wartościami adsorpcji dla i-tego punktu izoterm adsorpcji.

Dla minimalnej wartości SKO dwie (a w przypadku równania JC – trzy) pochodne cząstkowe względem parametrów z<sup>j</sup> są równe zero, tj.:

$$\partial SKO / \partial z_1 = \partial SKO / \partial z_2 = \partial SKO / \partial z_3 \quad (7)$$



Rys. 1. Doświadczalne izotermy adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych CAL, F-200, MI i RIAA w temp. 293 K

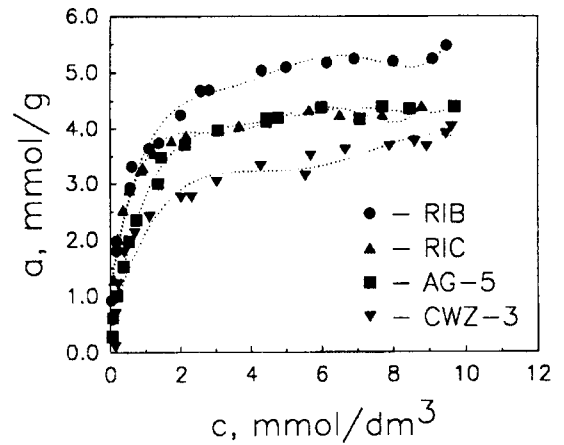


Rys. 2. Doświadczalne izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych BPL, GW, PC i PCB w temp. 293 K

Rozwiązanie układu dwóch (lub trzech) równań nieliniowych pozwala na znalezienie parametrów odpowiedniego równania izoterm adsorpcji. Ponieważ izoterm adsorpcji przedstawione na rysunkach 1+3 swoim kształtem przypominają izoterm adsorpcji Freundlicha, więc jako pierwsze wykorzystano do opisu tych izoterm równanie Freundlicha. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 2. Ogólnie można stwierdzić, że równanie Freundlicha niezbyt precyzyjnie opisuje doświadczalne izoterm adsorpcji. Wartość sumy kwadratów odchyłek SKO jest stosunkowo duża i zmienia się w przedziale od 0,64 dla węgla aktywnego GW do 5,39 dla węgla aktywnego PCB. Warto w tym miejscu stwierdzić, że pomiary adsorpcji benzenu z fazy ciekłej nie są tak precyzyjne jak pomiary adsorpcji z fazy gazowej. W związku z tym wartość sumy kwadratów odchyłek (SKO) jest większa, niż to ma miejsce w przypadku pomiarów z fazy gazowej.

W tabeli 2 przedstawione są wartości parametrów struktury porowatej badanych węgli aktywnych uzyskane na podstawie równania Dubinina–Raduszkiewicza (2). Wartości pojemności adsorpcyjnej porów  $a_0$  zmieniają się w przedziale od 3,84 mmol/g dla węgla aktywnego CWZ–3 do 6,98 mmol/g dla węgla aktywnego RIAA. Oznacza to, że badane węgle aktywne w sposób istotny różnią się właściwościami adsorpcyjnymi. Węgiel aktywny CWZ–3 może zaadsorbować benzen do 30 % swojej masy, natomiast węgiel aktywny RIAA aż do 55 % swojej masy. Różnica jest więc bardzo znaczna.

Właściwości adsorpcyjne wszystkich pozostałych węgli aktywnych mieszczą się w tym przedziale. Stała energetyczno-strukturalna B równania DR (2) jest związana ze średnim wymiarem mikroporów węgla aktywnego. Im większa jest jej wartość tym większy jest średni wymiar porów. Stała B zmienia się w prze-



Rys. 3. Doświadczalne izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych AG-5, CWZ-3, RIB i RIC w temp. 293 K

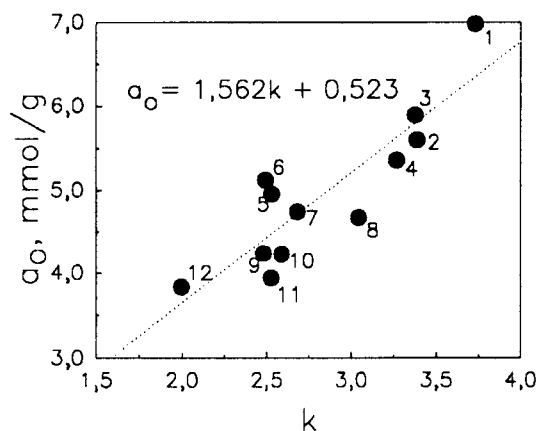
dziale od 6,5 (mol/kJ)<sup>2</sup> dla węgla aktywnego RIC do 11,6 (mol/kJ)<sup>2</sup> dla węgla aktywnego AG–5. Oznacza to, że węgiel aktywny RIC będzie miał najmniejszy, natomiast węgiel AG–5 największy średni wymiar porów. Węgiel aktywny RIAA o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych charakteryzuje się porami o stosunkowo dużym wymiarze. Porównując odpowiednie wartości sumy kwadratów odchyłek (SKO) dla równania Freundlicha i równania Dubinina–Raduszkiewicza (tab.2) można stwierdzić, że równanie DR lepiej opisuje dane doświadczalne otrzymane dla analizowanych układów.

Jako ostatnie do opisu struktury porowatej węgli aktywnych wykorzystano równanie Jarońca–Chomy (4). Jest to równanie dobrze opisujące proces adsorpcji na niejednorodnych adsorbentach porowatych [4]. Wyniki obliczeń pojemności adsorpcyjnej porów ( $a_0$ ) i parametrów funkcji rozkładu porów ( $\rho$  i  $\nu$ ) przedstawiono w tabeli 2. Wartości pojemności adsorpcyjnej porów  $a_0$ , wyznaczone na podstawie równania JC (4), stanowiły podstawę do uszeregowania badanych węgli w tej tabeli.

Największą pojemnością adsorpcyjną względem benzenu charakteryzuje się węgiel aktywny RIAA (6,58 mmol/g), a najmniejszą węgiel aktywny CWZ–3 (3,55 mmol/g), co stanowi odpowiednio 51 i 28 % wagowych ich mas. Kolejność uszeregowania węgli aktywnych od największej do najmniejszej pojemności adsorpcyjnej według równania JC (4) jest prawie analogiczna jak według równania DR (2), z tym, że odpowiednie wartości pojemności adsorpcyjnej wyznaczone za pomocą równania JC są nieco mniejsze niż wyznaczone za pomocą równania DR. W przypadku stosowania równania JC (4) do opisu doświadczalnych danych adsorpcyjnych uzyskano najmniejsze wartości sumy kwadratów odchyłek dla wszystkich węgli aktywnych, w porów-

Tabela 2. Parametry struktury porowatej węgli aktywnych wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji benzenu z roztworów wodnych

Węgiel aktywny	Równanie Freundlicha			Równanie Dubinina–Raduszkiewicza			Równanie Jarońca–Chomy			
	k	m	SKO	$a_0$ mmol/g	$B \cdot 10^3$ (mol/kJ) <sup>2</sup>	SKO	$a_0$ mmol/g	$\rho$ kJ/mol	$\nu$	SKO
AG-5	2,49	0,30	3,49	5,13	11,6	0,38	4,63	10,7	5,36	0,29
BPL	2,53	0,31	2,77	4,96	11,5	0,81	4,67	8,0	3,07	0,76
CAL	2,68	0,26	0,81	4,74	10,0	0,11	4,44	9,4	3,67	0,13
CWZ-3	2,00	0,31	1,83	3,84	10,3	0,86	3,55	11,4	5,40	0,83
F-200	2,48	0,24	0,76	4,24	8,8	0,12	4,08	7,9	2,31	0,10
GW	2,53	0,21	0,64	3,94	7,3	0,09	3,81	8,0	1,98	0,08
MI	3,38	0,26	4,30	5,89	8,6	0,94	5,32	11,1	4,29	0,76
PC	2,59	0,23	0,74	4,23	8,3	0,14	4,00	8,9	2,70	0,13
PCB	3,27	0,22	5,39	5,36	7,4	1,10	5,06	10,8	3,44	0,96
RIAA	3,73	0,27	2,70	6,98	10,7	0,22	6,58	8,5	3,15	0,13
RIB	3,39	0,24	1,49	5,60	7,8	0,18	5,35	9,2	2,77	0,16
RIC	3,05	0,20	1,76	4,67	6,5	0,21	4,32	11,7	3,51	0,16



Rys. 4. Zależność pojemności adsorpcyjnej porów  $a_0$  wyznaczonej za pomocą równania Dubinina-Raduszkiewicza od stałej  $k$  równania Freundlicha (numery punktów odpowiadają węglom aktywnym przedstawionym w tab.2)

naniu z odpowiednimi wartościami dla równania Freundlicha (1) i DR (2).

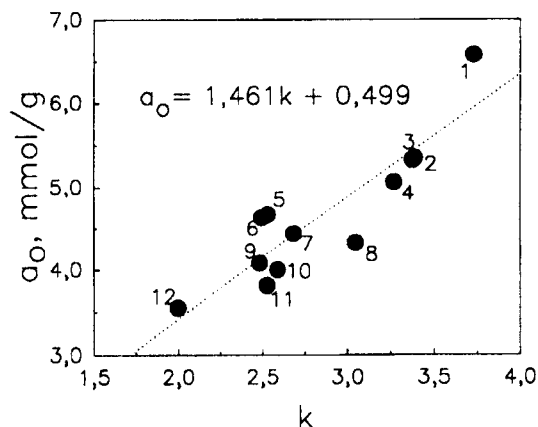
Najlepszy opis danych doświadczalnych za pomocą równania JC (4) wynika po pierwsze z założeń wyjściowych przyjętych przy wyprowadzaniu tego równania [6] (funkcja gamma rozkładu porów i równanie Dubinina-Astachowa jako lokalna izoterma adsorpcji) i po drugie z trzech parametrów tego równania ( $a_0$ ,  $\rho$  i  $\nu$ ), pozwalających na dokładniejsze "dopasowanie" teoretycznej izotermy adsorpcji do danych doświadczalnych. Dokładniejsze, niż to ma miejsce w przypadku równań dwuparametrowych – Freundlicha (parametry  $k$  i  $m$ ) i Dubinina-Raduszkiewicza (parametry  $a_0$  i B).

Z poznawczego punktu widzenia interesująca jest korelacja pojemności adsorpcyjnej mikroporów  $a_0$  – parametru równań DR i JC – z parametrem  $k$  równania Freundlicha. Zależność tę przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

Na rysunku 4 na osi rzędnych przedstawiono wartości pojemności adsorpcyjnej porów  $a_0$  wynikające z równania Dubinina-Raduszkiewicza w funkcji wartości parametru  $k$  równania Freundlicha, które to wartości przedstawiono na osi odciętych. Podobnie postąpiono w przypadku rysunku 5, z tym, że na osi rzędnych przedstawiono wartości pojemności adsorpcyjnej porów otrzymane na podstawie równania Jarońca-Chomy. Oba rysunki ilustrują prostoliniową zależność  $a_0$  od  $k$ . Równania prostych wyrażających tę zależność mają następującą postać:  $a_0 = 1,562k + 0,523$  (dla równań Dubinina-Raduszkiewicza i Freundlicha) oraz  $a_0 = 1,461k + 0,499$  (dla równań Jarońca-Chomy i Freundlicha).

Współczynnik regresji liniowej opisujący dokładność położenia punktów doświadczalnych wokół prostej wynosi w pierwszym przypadku  $r = 0,876$ , zaś w drugim  $r = 0,891$ . Tak więc punkty doświadczalne położone są bliżej prostej w przypadku korelacji  $a_0$  dla równania Jarońca-Chomy z  $k$  dla równania Freundlicha.

Na podstawie uzyskanych zależności można wnosić, że sens fizyczny parametru  $k$  równania Freundlicha sprowadza się do charakteryzowania pojemności adsorpcyjnej adsorbentu. Im wię-



Rys. 5. Zależność pojemności adsorpcyjnej porów  $a_0$  wyznaczonej za pomocą równania Jarońca-Chomy od stałej  $k$  równania Freundlicha (numery punktów odpowiadają węglom aktywnym przedstawionym w tab.2)

ksza jest wartość tego parametru, tym prawdopodobnie będą lepsze właściwości adsorpcyjne adsorbentu.

## Podsumowanie

Podsumowując niniejszą pracę można stwierdzić, że na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych wodnych roztworów można charakteryzować właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych. Ilość adsorbowanego benzenu jest funkcją rozwinięcia struktury porowatej węgla aktywnego i ilość ta dla różnych węgla aktywnych może być istotnie różna. W przypadku węgla aktywnych badanych w niniejszej pracy węgiel aktywny RIAA miał pojemność adsorpcyjną niemal dwukrotnie większą od pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnego CWZ-3. Ocena właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnego ma decydujące znaczenie w jego wyborze do zastosowań technologicznych.

*Praca została sfinansowana częściowo przez Komitet Badań Naukowych (3035391 01).*

## LITERATURA

1. A. D ERYŁO-MARCZEWSKA, M. JARONIEC: Adsorption of organic solutes from dilute solutions on solids. *Surface and Colloid Sci.*, 1987, Vol. 14, pp. 301-379.
2. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1979.
3. M. M. DUBININ: Adsorpcja i porowatość. WAT, Warszawa 1975.
4. M. JARONIEC, J. CHOMA: Theory of gas adsorption on structurally heterogeneous solids and its application for characterizing activated carbons. *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.A.Thrower, M.Decker, New York, 1989, Vol. 22, pp. 197-243.
5. R. L. BOWON, W. F. CLAUSSEN: The solubility of aromatic hydrocarbons in water. *J.Am.Chem.Soc.*, 1951, Vol. 73, pp. 1571-1578.
6. J. CHOMA, M. JARONIEC: Struktura porowata i właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych. *Wiadomości Chem.*, 1990, T. 44, ss. 35-69.

## INFLUENCE OF THE POROUS STRUCTURE OF ACTIVATED CARBON ON BENZENE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The porous structures and adsorbing properties of twelve industrial activated carbons are studied on the basis of the benzene adsorption isotherms. In this paper spectrophotometric measurements of the benzene adsorption isotherms from aqueous solutions are reported. The Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Jaroniec-

Choma equations are used to describe the adsorbing properties of activated carbons. It is shown that the parameters of these equations obtained from the liquid-solid adsorption isotherms provide interesting information about the structural heterogeneity of the carbons.