

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

Adsorpcja związków organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych

Węgle aktywne mają duże znaczenie w procesie adsorpcji z fazy ciekłej [1]. Są stosowane do oczyszczania, zagęszczania i rozdzielania substancji [2], jak również stosuje się je do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Węgłe aktywne w technologii uzdatniania wody używane są głównie do usuwania zanieczyszczeń wpływających ujemnie na właściwości organoleptyczne wody oraz działających toksycznie i kancerogennie na organizm człowieka. Ponadto węgle aktywne stosowane są w przemyśle farmaceutycznym przy produkcji leków, spożywczym do usuwania niepożądanego smaku i zapachu wielu produktów, cukrowniczym do odbarwiania cukru, chemicznym i spirytusowym oraz w medycynie w przypadkach wielu zatruc i dolegliwości [2].

Mechanizm adsorpcji substancji z fazy ciekłej na ciałach stałych jest jakościowo odmienny od mechanizmu adsorpcji z jednoskładnikowej fazy gazowej [3]. Adsorbowane z roztworu składniki tworzą na powierzchni ciała stałego szczelną warstwę, dlatego proces adsorpcji traktuje się jako wymianę składników pomiędzy dwoma roztworami o różnych składach: roztworem powierzchniowym i roztworem objętościowym. Zmiana stężenia roztworu objętościowego prowadzi do zmiany składu warstwy powierzchniowej. Wielkość adsorpcji z fazy ciekłej określa się na podstawie różnicy składu roztworów: objętościowego i powierzchniowego, albo na podstawie składu warstwy powierzchniowej. W pierwszym przypadku adsorpcję określa się jako nadmiarową, w drugim – jako adsorpcję rzeczywistą lub indywidualną [3].

Badania doświadczalne adsorpcji z roztworów prowadzą do otrzymywania izoterm nadmiarowych. Sens fizyczny adsorpcji nadmiarowej najczęściej definiuje się następująco: jest to różnica pomiędzy zawartością składnika zaadsorbowanego w warstwie powierzchniowej dla określonej ilości moli tej fazy a zawartością tego składnika w takiej samej ilości moli fazy objętościowej. W przypadku adsorpcji z roztworu dwuskładnikowego (substancja rozpuszczona+rozpuszczalnik) wielkość adsorpcji nadmiarowej n_1^e , (gdzie 1 odnosi się do adsorpcji substancji rozpuszczonej) na jednostkową masę adsorbentu określa się następująco:

$$n_1^e = n^o (x_1^o - x_1) = n^o \Delta x_1 = n_1^s - (n_1^s + n_2^s)x_1 \quad (1)$$

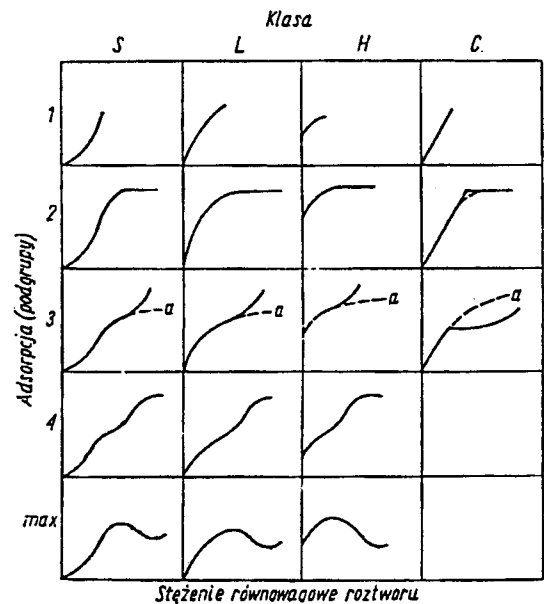
gdzie: n^o oznacza całkowitą liczbę moli składników roztworu przed adsorpcją; x_1^o i x_1 są ułkami molowymi składnika pierwszego, odpowiednio w roztworze wyjściowym i w stanie

równowagi adsorpcyjnej, natomiast n_1^s i n_2^s oznaczają liczby moli składników pierwszego i drugiego w roztworze powierzchniowym po adsorpcji.

Znane są statyczne i dynamiczne sposoby określania wielkości adsorpcji. W najprostszym sposobie pomiaru adsorpcji (metoda statyczna) wykorzystuje się równanie (1). Sposób ten polega na określeniu różnicy stężeń adsorbowanego składnika w roztworze wyjściowym i w roztworze będącym w równowadze z adsorbentem. Do metod dynamicznych należą np. metody chromatograficzne.

W badaniach adsorpcji z fazy ciekłej na ciałach stałych najczęściej rozważa się dwa typy układów: pierwszy typ dotyczy roztworów o nieograniczonej mieszalności, natomiast drugi dotyczy roztworów o ograniczonej mieszalności. Roztwory o nieograniczonej mieszalności składników złożone są najczęściej z cieczy organicznych, takich jak węglowodory, ich chlorowcowe pochodne, alkohole, estry, aminy itd. Klasyfikację izoterm dla tego układu zaproponowali Nagy i Schay [3]. Obejmuje ona zarówno izoterm nadmiarowe jak i rzeczywiste. Natomiast drugi typ układów, dotyczący pierwotnie stałych bądź ciekłych składników roztworu, których rozpuszczalność w roztworze jest ograniczona, został sklasyfikowany przez Gilesa i współprac. [3]. Zaproponowana przez nich klasyfikacja izoterm jest przedstawiona na rysunku 1.

Obejmuje ona cztery zasadnicze grupy izoterm adsorpcji: S, L, H i C, różniące się odmiennym przebiegiem w zakresie niskich stężeń, co związane jest z konkurencyjnym charakterem oddziaływań substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika z powierzchnią



Rys. 1. Klasyfikacja izoterm adsorpcji substancji z rozcieńczonych roztworów na ciałach stałych według Gilesa i współprac. [3]

Prof.dr hab.inż. J.Choma, dr W.Burakiewicz-Mortka: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. S.Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

Prof.dr hab.inż. M.Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio, 44-242, USA

Mgr inż. M.Gwizdalski: Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, 00-907 Warszawa

adsorbentu. Grupa S obejmuje izotermy dla układów, w których rozpuszczalnik jest silnie adsorbowany, dla izoterm grupy L nie ma silnej konkurencji ze strony rozpuszczalnika, dla grupy H obserwuje się silne powinowactwo między substancją rozpuszczoną i adsorbentem, natomiast w przypadku grupy C obserwuje się liniowy podział substancji adsorbowanej pomiędzy warstwę powierzchniową i roztwór. W ramach poszczególnych grup wyróżnione zostały podgrupy 1, 2, 3, 4 oraz max (wykazująca maksimum) w zależności od kształtu izoterm w obszarze wyższych stężeń równowagowych adsorbentu w roztworze.

Typowym reprezentantem przypadku o ograniczonej rozpuszczalności są układy adsorpcyjne składające się z rozcieńczonego roztworu wodnego oraz jednej lub wielu substancji organicznych. Takie roztwory substancji organicznych są ważne z punktu widzenia oczyszczania wody pitnej. Właśnie niniejsza praca poświęcona jest badaniom adsorpcyjnym z tego typu roztworów na węglach aktywnych. Należy podkreślić, że przebieg adsorpcji w takich układach może być bardzo złożony. W roztworze może występować nie jedna lecz wiele substancji organicznych o odmiennych strukturach chemicznych, budowie i właściwościach. Węgiel aktywny ma zazwyczaj bardzo skomplikowaną strukturę porowatą i złożony charakter chemiczny powierzchni. W przypadku adsorpcji z fazy ciekłej chemiczna budowa powierzchni węgla wpływa w sposób decydujący na jego właściwości adsorpcyjne, w tym największe znaczenie mają grupy funkcyjne o charakterze kwasowym zawierające tlen. W rozpatrywanych układach większa liczba czynników, nie tylko temperatura, ale również pH i siła jonowa roztworu mogą mieć wpływ na równowagę adsorpcyjną. Ponadto zawsze należy brać pod uwagę konkurencyjny charakter zapełniania powierzchni adsorbentu przez składniki roztworu, w tym substancji rozpuszczonych i wody. Interesujących rozważań w tej materii dostarcza praca o charakterze monograficznym Deryło-Marczewskiej i Jarońca [4]. W pracy tej skoncentrowano się na możliwościach oszacowania wielkości adsorpcji, biorąc pod uwagę wpływ takich czynników jak właściwości adsorbentu i adsorbentu oraz wpływ warunków doświadczalnych na równowagę adsorpcyjną.

W opinii wielu badaczy prowadzenie doświadczalnych badań adsorpcji z fazy ciekłej ma przewagę nad prowadzeniem takich badań z fazy gazowej głównie z tego powodu, że w przypadku adsorpcji z fazy ciekłej nie jest wymagana skomplikowana aparatura próżniowa. W badaniach adsorpcyjnych prowadzonych z fazy ciekłej, mających na celu ocenę struktury porowatej węgli aktywnych, np. pojemności adsorpcyjnej, za standardowe substancje uważa się fenol, indol i błękit metylenowy. Rozcieńczone roztwory wodne tych związków organicznych zalecane są do standardowych badań adsorpcyjnych zgodnie z przepisami normatywnymi w wielu krajach. Wykorzystanie błękitu metylenowego w badaniach adsorpcyjnych opisano w pracy [5]. Wiele innych substancji organicznych w postaci roztworów wodnych jest stosowanych do wyznaczania innego parametru struktury porowatej węgli aktywnych, a mianowicie powierzchni właściwej. W pracy Mioduskiej i Żmijewskiego [6] omówiono wyniki badań adsorpcyjnych jonowego środka powierzchniowo-czynnego – bromku tetrapentylu-amonowego na węglach aktywnych.

Adsorpcja pojedynczych substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych

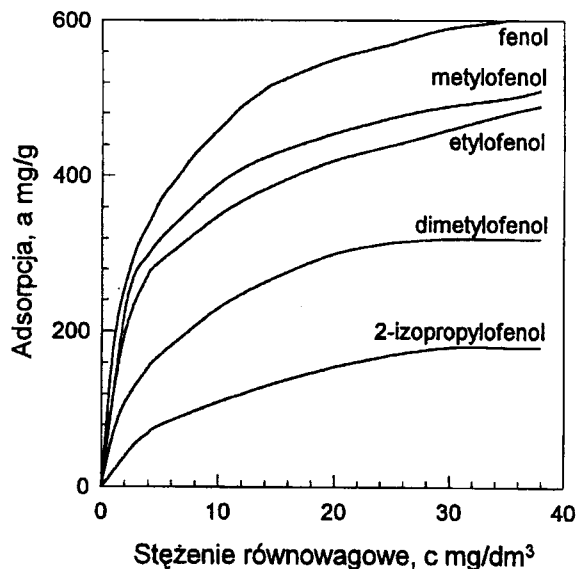
W przypadku adsorpcji pojedynczych substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych rozważano przede wszystkim wielkość adsorpcji jako funkcję

takich właściwości związku organicznego, jak: masa cząsteczkowa, wymiar i kształt geometryczny, rodzaj grup funkcyjnych, polarność i rozpuszczalność. Wyniki prac Al-Bahrani i Martina [7], Rowinskiej i Koganowskiego [8,9], Webera i Morrisa [10], Akmadajewa i współpr. [11], El-Diba i Badawy [12], Abe i współpr. [13] wskazują, że wzrost masy cząsteczkowej powoduje wzrost adsorpcji spowodowany zwiększeniem powinowactwa cząsteczek o większej masie do powierzchni węglowej. Natomiast wzrost objętości cząsteczki o zwiększonej polarności i rozpuszczalności obniża adsorpcję, ponieważ jest czynnikiem ograniczającym efektywne wykorzystanie przestrzeni adsorpcyjnej węgla [10]. Puri i współpr. [14] wykazali, że w przypadku fizycznie pochłanianego adsorbentu największą rolę odgrywa wielkość powierzchni właściwej węgla aktywnego, natomiast chemiczna natura powierzchni węgla jest odpowiedzialna za różnice w kształcie izoterm eksperymentalnych. Wyniki opisane w pracy Gluszenki i współpr. [15] wykazały, że utlenienie węgla zmniejsza adsorpcję niepolarnych i słabo polarnych substancji. Potwierdziło to przeprowadzenie, że adsorpcja przebiega głównie na tej części powierzchni węgla aktywnego, na której nie ma tlenowych grup funkcyjnych. Z kolei Oda i współpr. [16] sugerują, że dla bardziej polarnych związków organicznych za wzrost adsorpcji odpowiedzialne są grupy funkcyjne o charakterze kwasowym. Oczywiście należy podkreślić, że warunki w jakich przebiega adsorpcja decydują o jej efektywności. Na przykład, wzrost temperatury, poza przypadkiem tryptofanu [17], którego adsorpcja przebiega ze wzrostem entropii, obniża adsorpcję. Wyniki prac Kiplinga [18], Wang i współpr. [19] wskazują na skomplikowany wpływ pH na proces adsorpcji. Na skutek wprowadzenia dodatkowych składników do roztworu zmienia się chemiczna natura powierzchni węgla i cząsteczek adsorbentu. Jest to wywołane zmianą składu roztworu i jego siły jonowej. Wielu autorów badało mechanizm adsorpcji obliczając zmiany funkcji termodynamicznych na podstawie izoterm doświadczalnych [8,13,20-26].

Do określania powierzchni właściwej wykorzystywano pomiary adsorpcji różnych barwników [27-30], w tym np. p-nitrofenolu. Jednakże metody oparte na bezpośrednich relacjach wielkości pola powierzchni właściwej i wielkości adsorpcji zostały krytycznie ocenione przez Everetta [31], który stwierdził, że ze względu na niedoskonałość tych metod ich praktyczne znaczenie jest ograniczone. Wiele problemów praktycznych dotyczących adsorpcyjnego usuwania pojedynczych substancji organicznych z wody za pomocą węgli aktywnych poruszono w pracy [2]. Stwierdzono, że w wodzie do picia może występować ponad 700 różnych związków organicznych pochodzących ze ścieków komunalnych i przemysłowych, z naturalnego rozkładu pozostałości zwierzęcych i roślinnych oraz z procesów chlorowania wody pitnej. Ponieważ wiele z tych substancji jest szkodliwych dla organizmów żywych, a dodatkowo pogarsza właściwości organoleptyczne wody, dlatego podstawowym problemem jest ich usuwanie zarówno z wody stosowanej w celach komunalnych jak i przemysłowych.

Obecnie spośród wielu metod stosowanych do usuwania substancji organicznych z wody, takich jak: koagulacja, filtracja, utlenianie czy wymiana jonowa, technologie wykorzystujące węgle aktywne są najbardziej efektywne. Ze względu na szerokie spektrum związków organicznych występujących w wodzie, dobór węgla aktywnego do takich procesów musi odbywać się na podstawie dobrej znajomości jego właściwości adsorpcyjnych. Autorzy pracy [2] sugerują, że w wyborze węgla należy kierować się następującymi dwiema ogólnymi zasadami. Kiedy związki organiczne usuwane z wody mają charakter polarny, wtedy należy stosować węgle z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi

o charakterze polarnym, natomiast węgle pozbawione grup funkcyjnych powinny być stosowane do usuwania niepolarnych związków organicznych. Podobnie, kiedy cząsteczki związków organicznych mają duże wymiary, do ich adsorpcji należy stosować węgle aktywne o dużej procentowej zawartości większych porów: mezo i makroporów. W ściekach przemysłowych występują głównie następujące alkilofenole: metylo-, etylo- i dimetylofenol, szkodliwe dla organizmów żywych. Singer i Yen [32] wykazali, że ich adsorpcja jest mniejsza od adsorpcji samego fenolu, przy czym maleje wraz ze wzrostem długości i ilości podstawników alkilowych, co przedstawiono na rysunku 2. Zdaniem autorów wprowadzenie grup alkilowych do cząsteczki fenolu powoduje, że pochodna fenolu ma mniejszą rozpuszczalność i dlatego adsorpcja maleje.

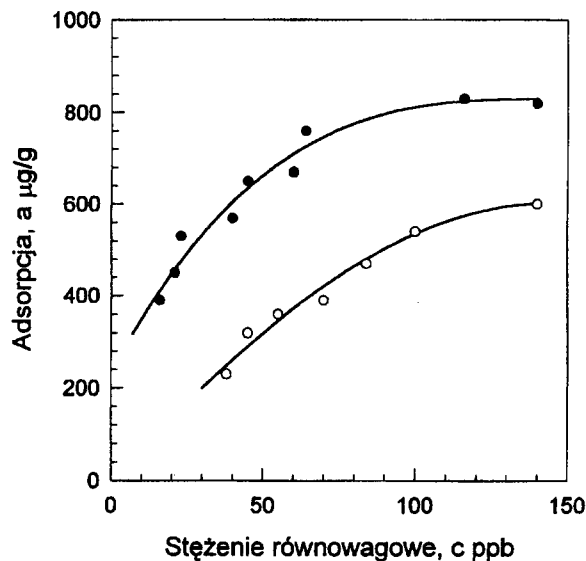


Rys. 2. Izotermy adsorpcji fenolu i alkilofenoli z roztworów wodnych na sproszkowanym węglu aktywnym [32]

Badania Puri i współpr. [33] wykazały, że dla niskich i średnich stężeń fenolu i p-nitrofenolu w wodzie adsorpcja tych związków na węglach aktywnych, zawierających różne ilości chemicznie związanej tleny, jest funkcją wielkości powierzchni właściwej węgla. Rozpatrywane izotermy adsorpcji są izotermami II rodzaju według klasyfikacji BET. W przypadku adsorpcji fenolu z bardzo rozcieńczonych roztworów adsorpcja wzrasta wraz ze zmniejszaniem się kwasowych kompleksów tlenowych. Zmniejszanie zawartości tych kompleksów uzyskiwano w wyniku odgazowania węgla w temperaturze 600 °C. Z kolei Coughlin i współpr. [34] tłumaczyli zmniejszanie się adsorpcji fenolu, wywołane obecnością chemicznie zaadsorbowanego tlenu, grupowaniem się cząsteczek wody wokół polarnych kompleksów, co utrudnia dostęp cząsteczek fenolu do przestrzeni adsorpcyjnej węgla. Marsh i Campbell [35] badając adsorpcję p-nitrofenolu na węglach o różnym stopniu wypału zaobserwowali, że adsorpcja jest istotnie zależna od objętości struktury mikroporowej węgla. Na podstawie prac [32-35] można stwierdzić, że adsorpcja związków fenolowych z wody jest funkcją wielkości powierzchni właściwej węgla, jak również charakteru powierzchni zawierającej związki tlenowe. Obecność grup kwasowych powoduje zmniejszenie adsorpcji pochodnych fenolu, natomiast obecność grup karbonylowych zwiększa ich adsorpcję. Wybór węgla do usuwania pochodnych fenolu z roztworów wodnych powinien przede wszystkim uwzględniać wielkość powierzchni właściwej węgla, ale

również i niską zawartość tlenu w postaci grup kwasowych. Węgiel wygrzewany w wysokiej temperaturze wydaje się być najbardziej odpowiedni.

Wśród kolejnej grupy związków organicznych występujących w wodzie, tj. halometanów, powodujących między innymi raka pęcherza, najliczniej reprezentowany jest chloroform. Chloroform powstaje na skutek chlorowania wody, w wyniku reakcji chloru z naturalnymi organicznymi składnikami wody, takimi jak: kwas garbnikowy (tanina), kwas huminowy, cukier gronowy, wanilina i kwas galusowy. Youssefi i Faust [36] badali adsorpcję chloroformu, dichlorobromometanu, dibromochlorometanu oraz bromoformu z wody na węglu aktywnym i ustalili, dla tych związków, następującą kolejność ich wielkości adsorpcji: $\text{CHBr}_3 > \text{CHClBr}_2 > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHCl}_3$, przy czym pojemność adsorpcyjna tego samego węgla względem CHBr_3 wynosiła 185 mg/g, natomiast względem CHCl_3 tylko 16,5 mg/g. Mullins i współpr. [37] nisko ocenili przydatność kolumn węglowych do usuwania trichlorometanu z wody. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń uzyskali pojemności adsorpcyjne granulowanych węgla aktywnych zawierające się w przedziale od 0,02 do 0,12 % masy węgla. Małe pojemności adsorpcyjne dla węgla użytych w kolumnach wymagają ich częstej regeneracji. Ishizaki i współpr. [38] ustalili, że adsorpcja chloroformu z roztworów wodnych jest funkcją charakteru powierzchni węglowej i stężenia równowagowego chloroformu. W przypadku stężenia równowagowego zmieniającego się w przedziale od 10 do 200 mg/m³ odgazowany Filtrasorb 200 lepiej adsorbował chloroform niż Filtrasorb 200 nieodgazowany (rys.3), natomiast dla stężenia równowagowego większego od 270 mg/m³ obliczenia wykazały większą energię adsorpcji dla węgla nieodgazowanego.



Rys. 3. Izotermy adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych na granulowanym węglu aktywnym Filtrasorb 200: odgazowanym (●) i nieodgazowanym (○) [38]

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w samych węglach aktywnych. Bornehoff [39] stwierdził obecność 10 różnych związków. Średnio ich zawartość w węglu aktywnym wynosiła 63,4 mg/kg. Występowanie wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w węglach aktywnych nie ma wpływu na ich pojemność adsorpcyjną oraz nie powoduje zauważalnego skażenia wody. W stosunku do większych cząsteczek tych związków adsorbowanych z roztworów wodnych węgle aktywne wykazują właściwości sitowo-molekularne. Cechą

charakterystyczną jest większa adsorpcja z wody na węglach aktywnych cząsteczek mających mniejszą masę cząsteczkową. Dla przykładu, na węglu aktywnym Norit po 30 min adsorpcja następujących związków: antracenu ($m_{cz}=178,4$), benzoantracenu ($m_{cz}=228,3$), dibenzopirenu ($m_{cz}=302$) wynosiła odpowiednio: 98%, 84% i 70% początkowej zawartości tych związków w roztworze. Ogólnie oceniono, że węgle aktywne są dobrymi adsorbentami dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z roztworów wodnych i efektywność adsorpcji wzrasta po procesie chlorowania wody.

Kolejną toksyczną grupą związków organicznych występującą w wodzie są nitrozoaminy. W pracy [39] oceniono, że dimetylo-, dietylo- i difenylonitrozoamina są dobrze zatrzymywane na węglach aktywnych. Dobrą adsorbowalność nitrozoamin potwierdzili Fochtman i Dobbs [40]. Autorzy ci stosowali węgle Darco i Filtrasorb do badania adsorpcji z wody takich kancerogennych węglowodorów jak: naftalen, benzydyna oraz nitrozoaminy. Zaobserwowano, że znaczne ilości tych substancji są adsorbowane przez węgle aktywne. Adsorbowana masa zależała od właściwości, masy cząsteczkowej i chemicznej struktury związku. Węgiel aktywny w ilości 20+30 mg wystarczał do obniżenia stężenia związku z 1,0 do 0,1 g/m³, uważanego za bezpieczne. Ishazaki i Cookson [41] wybrali 4 typowe związki organiczne do badań adsorpcyjnych na węglu aktywnym Filtrasorb z roztworów

typowe substancje, jak fenol, p-nitrofenol czy nitrobenzen. Odgazowanie węgla Filtrasorb w temp. 900 °C spowodowało wzrost jego pojemności adsorpcyjnej wobec merkaptanu, n-butyli i disiarczku butylu, natomiast utlenianie powierzchni węgla obniżało adsorpcję p-hydroksybenzaldehydu.

Wyniki przytoczonych prac dotyczących praktycznego usuwania pojedynczych substancji organicznych z roztworów wodnych za pomocą węgla aktywnego całkowicie potwierdzają tezę, że adsorpcja przebiegająca w takich układach adsorpcyjnych jest procesem niezwykle złożonym.

Zasadniczym celem niniejszej pracy, oprócz przedstawienia literaturowych danych dotyczących adsorpcji pojedynczych substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych, było zaprezentowanie adsorpcji nitrometanu z roztworów wodnych na węglach aktywnych o zróżnicowanych parametrach struktury porowatej.

Część doświadczalna

Do badania adsorpcji nitrometanu z rozcieńczonych roztworów wodnych wytypowano trzy węgle aktywne oznaczone symbolami: CAL, CWZ-3 i PCB, których krótką charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Informacje o badanych węglach aktywnych

Symbol węgla aktywnego	Pochodzenie węgla	Krótki opis i zastosowanie	Powierzchnia BET m ² /g
CAL	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych, stosowany do odbarwiania mieszanin ciekłych	1.000
CWZ-3	Zakłady Elektrod Węglowych Racibórz, Polska	Węgiel ziarnowy otrzymywany z wybranych gatunków drzew liściastych, stosowany głównie do adsorpcji z fazy ciekłej	950
PCB	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Węgiel ziarnowy otrzymywany ze skorup orzechów kokosowych, stosowany głównie do adsorpcji z fazy gazowej	1.200

wodnych. Merkaptan n-butyli oraz disiarczki butylu nadają wodzie nieprzyjemny zapach, dekan reprezentuje niepolarnie parafinowe cząsteczki, a p-hydroksybenzaldehyd reprezentuje produkty powstałe w wyniku rozkładu większych cząsteczek organicznych, wpływających na zaburzenie wody. Badania kinetyki adsorpcji wykazały różny wpływ takich czynników, jak obecność powierzchniowych grup funkcyjnych oraz odgazowanie i temperatura odgazowania na szybkość adsorpcji wymienionych związków organicznych. Dla disiarczku butylu szybkość adsorpcji pozostaje niezmienną, gdy węgiel był odgazowywany do temperatury 700 °C. Natomiast maleje po odgazowaniu powyżej temperatury 900 °C, najprawdopodobniej na skutek równoczesnego usuwania zanieczyszczeń metalicznych, takich jak miedź i żelazo. W przypadku niepolarnego dekanu, a więc związku adsorbującego się preferencyjnie na niepolarną powierzchnię węglową, obecność tlenków powierzchniowych ma decydujący wpływ na szybkość adsorpcji. Adsorpcja przebiega szybciej, gdy tenki powierzchniowe zostają usunięte, natomiast maleje po utlenieniu węgla. Dla p-hydroksybenzaldehydu ani utlenianie, ani odgazowanie powierzchni węgla nie mają wpływu na kinetykę adsorpcji. Tak więc dyfuzja w porach limituje szybkość adsorpcji. Natomiast wyniki badań zdolności adsorpcji wymienionych związków organicznych zdają się potwierdzać tezę, że dla większości tego rodzaju substancji tlenowe grupy powierzchniowe obniżają wielkość adsorpcji. Podobne wyniki uzyskano badając

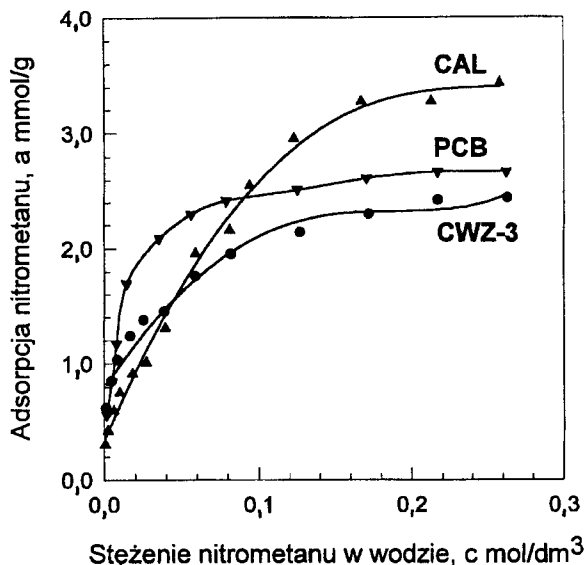
Izotermi adsorpcji nitrometanu z roztworów wodnych na badanych węglach aktywnych wyznaczano w temperaturze 20 °C. Na wstępie próbki węgla aktywnych suszono w temperaturze 110 °C w ciągu 3 godzin i przechowywano w eksykatorze próżniowym. Wodne roztwory nitrometanu o różnych stężeniach przygotowywano poprzez rozcieńczanie nasyconego roztworu nitrometanu w wodzie w temperaturze 20 °C. Stężenia wodnych roztworów nitrometanu przed i po adsorpcji oznaczano metodą spektrofotometryczną [42], wykorzystując w tym celu barwną reakcję sprzęgania nitrometanu z kwasem p-diazobenzosulfonowym w ściśle określonych warunkach (roztwór o pH=4,3). Absorbancję roztworu mierzono dla długości fali równej 440 nm.

Do serii roztworów o objętości 100 cm³ i ściśle określonych stężeniach nitrometanu w wodzie, umieszczonych w okrągłodenych kolbach, szczelnie zamkniętych korkami teflonowymi, wsypanyo próbki węgla aktywnych o dokładnie znanej masie (ok. 0,5 g). Tak przygotowane mieszaniny umieszczano w wytrząsarce termostatowanej wodą i wytrząsano w temperaturze 20 °C przez 30 godz. (czas ustalania się równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej w badanych układach określano doświadczalnie). Następnie w roztworach mierzono równowagowe stężenie nitrometanu (c). Ilość nitrometanu zaadsorbowanego na węglu aktywnym (a w mmol/g) określano z różnicy stężeń nitrometanu przed i po adsorpcji korzystając z zależności:

$$a = V(c_0 - c)/m \quad (2)$$

gdzie c_0 jest stężeniem molowym nitrometanu w wodzie przed adsorpcją, V jest objętością wodnego roztworu nitrometanu w dm^3 , zaś m jest masą węgla aktywnego w gramach.

Wyniki pomiarów adsorpcji dla trzech badanych węgla aktywnych w postaci izoterm adsorpcji przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Izoterm adsorpcji nitrometanu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych CAL, CWZ-3 i PCB w temp. 20 °C

Izoterm wskazują na dość zróżnicowane zachowanie się węgla aktywnych. Największą adsorpcją maksymalną charakteryzuje się węgiel aktywny CAL, który, jak informuje producent, jest głównie stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej. Natomiast w obszarze stosunkowo niskich stężeń nitrometanu w wodzie (poniżej $0,1 \text{ mol/dm}^3$) najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi charakteryzuje się węgiel aktywny PCB. Węgiel ten ma niewątpliwie bardzo dobrze rozwiniętą strukturę mikroporową.

Dyskusja wyników

Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji nitrometanu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych (rys.4) dokonano ilościowej charakterystyki badanych układów adsorpcyjnych. W tym celu posłużono się równaniem izoterm adsorpcji Jarońca-Chomy, które, jak wykazano w pracy [43], jest odpowiednim równaniem do opisu adsorpcji pojedynczych substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych. Wykorzystano następującą postać tego równania:

$$a = a^0 \left[1 + \left(\frac{\epsilon}{p} \right)^3 \right]^{-1/3} \quad (3)$$

gdzie a jest ilością substancji zaadsorbowanej na węglu aktywnym dla stężenia równowagowego adsorbentu c i w temperaturze bezwzględnej T , a^0 jest pojemnością adsorpcyjną adsorbentu względem danego adsorbentu, p i v są parametrami funkcji rozkładu gamma porów adsorbentu [43], natomiast ϵ jest potencjałem adsorpcyjnym definiowanym analogicznie jak w adsorpcji z fazy gazowej:

$$\epsilon = RT \ln(c_0/c) \quad (4)$$

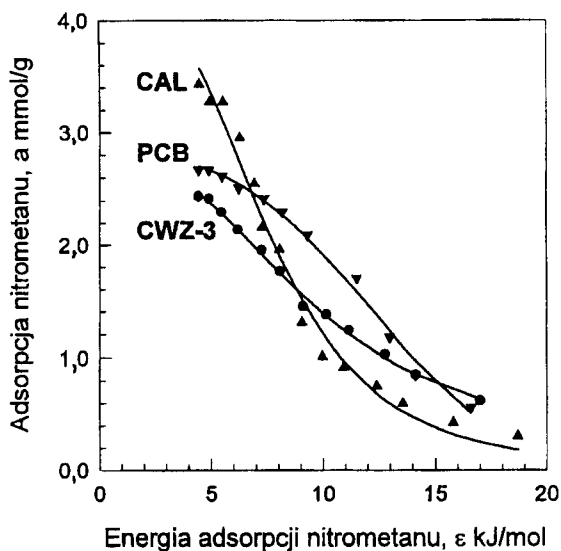
gdzie c_0 jest stężeniem adsorbentu w roztworze nasyconym, R jest uniwersalną stałą gazową.

Parametrami równania Jarońca-Chomy (3), a równocześnie parametrami charakteryzującymi układ adsorpcyjny: węgiel aktywny – nitrometan są: pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego względem nitrometanu (a^0) oraz parametry funkcji rozkładu porów węgla aktywnego (p, v). Wyniki obliczeń tych parametrów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry charakteryzujące układ adsorpcyjny: węgiel aktywny – nitrometan, wyznaczone na podstawie równania Jarońca-Chomy

Symbol węgla aktywnego	a^0 mmol/g	p kJ/mol	v	SKO
CAL	4,30	8,30	3,80	0,51
CWZ-3	2,73	7,83	1,80	0,12
PCB	2,79	5,61	1,99	0,20

W ostatniej kolumnie tej tabeli przedstawiono wartości sumy kwadratów odchyleń (SKO) obliczone między doświadczalnie mierzonymi wartościami adsorpcji oraz wartościami określonymi na podstawie równania (3). Wartości SKO charakteryzują dokładność aproksymacji, którą dla badanych układów należy uznać za zadowalającą. Parametry badanych układów adsorpcyjnych (tab.2) wskazują, że najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi charakteryzuje się węgiel aktywny CAL, a najgorszymi węgiel aktywny CWZ-3. Węgiel aktywny CAL jest w stanie adsorbować nitrometan w ilości do około 26 % własnej masy, podczas gdy węgiel CWZ-3 tylko do około 17 %. Uzyskane wyniki sugerują, że nitrometan dość trudno adsorbuje się z rozcieńczonych roztworów wodnych. Na rysunku 5 zilustrowano dopasowanie danych doświadczalnych adsorpcji nitrometanu na węglach aktywnych (punkty) za pomocą równania Jarońca-Chomy (linie ciągłe).



Rys. 5. Charakterystyczne krzywe adsorpcji nitrometanu dla węgla aktywnych CAL, CWZ-3 i PCB (punkty oznaczają dane doświadczalne, linie ciągłe – krzywe teoretyczne wyznaczone za pomocą równania Jarońca-Chomy)

Rysunek ten potwierdza zadowalający teoretyczny opis badanych układów za pomocą równania JC, choć w przypadku węgla aktywnego CAL stwierdzono znaczny rozrzut punktów doświadczalnych wokół krzywej teoretycznej. Natomiast bardzo dobry opis uzyskano dla adsorpcji na węglu aktywnym CWZ-3.

Podsumowanie

Stosowanie węgla aktywnych do adsorpcji związków organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych dla złożonych układów adsorpcyjnych wymaga prowadzenia, w początkowym etapie, prostych eksperymentów zmierzających do opisu adsorpcji pojedynczych substancji organicznych. W pracy stwierdzono możliwość usuwania nitrometanu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych. Ilość zaadsorbowanego nitrometanu należy określić jako średnią w stosunku do innych adsorbentów. Do opisu doświadczalnych danych adsorpcyjnych rekomendowane jest równanie izotermy adsorpcji dla niejednorodnych porowatych adsorbentów, które, w szerokim przedziale stężeń adsorbentu, dobrze charakteryzuje układ adsorpcyjny: węgiel aktywny – nitrometan. Parametry tego równania mogą być pomocne do oceny właściwości adsorpcyjnych badanych węgla aktywnych w konkretnych zastosowaniach praktycznych.

Praca została sfinansowana przez Komitet Badań Naukowych, grant nr 2 P303 004 04.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Horwood Ellis, Chichester 1991.
2. R.C. BANSAL, J.B. DONNET, H.F. STOECKLI: Active Carbon. New York, Marcel Dekker, 1988.
3. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1979.
4. A. DERYŁO-MARCZEWSKA, M. JARONIEC: Adsorption of organic solutes from dilute solutions on solid. Surface and Colloid Sci., E. Matijević (Ed.) Plenum, New York 1987, Vol. 19, pp. 301-379.
5. J. PAPROWICZ: Porównanie adsorpcji błękitu metylenowego z roztworów wodnych na węglach aktywnych w warunkach statycznych i dynamicznych. Przem. Chem., 1987, tom 66, nr 8, s. 387-390.
6. M. MIODUSKA, T. ŻMIJEWSKI: Adsorpcja bromku tertapentyloamoniowego z roztworów wodnych na węglach aktywnych. Przem. Chem., 1986, tom 65, nr 2, s. 92-94.
7. K.S. AL-BAHRANI, R.J. MARTIN: Adsorption studies using gas-liquid chromatography. I. Effect of molecular structure. Water Res., 1976, Vol. 10, No. 8, pp. 731-736.
8. T.M. ROVINSKAYA, A.M. KOGANOVSKII: Dependence of adsorption from aqueous solutions on the structure of dissolved substances. II. Decrease of free energy of adsorption by carbon of benzene derivatives from aqueous solutions. Kolloid. Zhur., 1962, Vol. 24, No. 1, pp. 67-74.
9. T.M. ROVINSKAYA: Dependence of adsorption from aqueous solutions on the structure of dissolved substances. III. Change of free energy of adsorption from aqueous solutions as measure of the adsorption selectivity under dynamic conditions. Kolloid. Zhur., 1962, Vol. 24, No. 2, pp. 215-219.
10. W.J. WEBER, J.C. MORRIS: Adsorption in heterogeneous aqueous solutions. Journal AWWA, 1964, Vol. 56, No. 4, pp. 447-456.
11. V.Y. AKHMADEEV, E.L. IPATOVA, I.A. SHEVCZUK: Effect of polarity, solubility, and molecular weight of organic impurities on their adsorption from aqueous solutions. Khim. Tekhnol. Vody, 1981, Vol. 3, No. 5, pp. 405-407.
12. M.A. EL-DIB, M.J. BADAWEY: Adsorption of soluble aromatic hydrocarbons on granular activated carbon. Water Res., 1979, Vol. 13, No. 3, pp. 255-258.
13. I. ABE, K. HAYASHI, M. KITAGAWA, T. URAHATA: Adsorptive mechanism on activated carbon in the liquid phase. III. The relationship between the physical constants of organic compounds and their adsorptivities on activated carbon from aqueous solutions. Bull. Chem. Soc. Japan., 1980, Vol. 53, No. 5, pp. 1199-1205.
14. B.R. PURI, S.K. SHARMA, I.S. DOSANJH, D.L. GANDHI: Interaction of carbon blacks with hydroquinone in aqueous solution. J. Indian Chem. Soc., 1976, Vol. 53, No. 5, pp. 486-489.
15. V. Yu. GLUSHENKO, T.G. LEVAGINA, A. A. PERSHKO: Effect of the nature of the carbon body surface on the adsorption of aromatic nitro compounds from an aqueous-salt solution. Kolloidn. Zhur., 1975, Vol. 35, No. 1, pp. 134-136.
16. H. ODA, M. KISHIDA, CH. YOKOKAWA: Adsorption of benzoic acid and phenol from aqueous solution by activated carbons. Effect of surface acidity. Carbon, 1981, Vol. 19, No. 4, pp. 243-248.
17. H. NOGAMI, T. NAGAI, E. FUKUOKA, H. UCHIDA: Powdered preparations. XXI. Physicochemical approach to biopharmaceutical phenomena. 1. Adsorption of tryptophan from aqueous solutions. Chem. Pharm. Bull., 1968, Vol. 16, No. 11, pp. 2248-2256.
18. J.J. KIPLING: Adsorption from solutions of non-electrolytes. Academic Press, New York 1963.
19. L.K. WANG, R.P. LEONARD, MU HAO WANG, D.W. GOUPIL: Adsorption of dissolved organics from industrial effluents onto activated carbon. J. Appl. Chem. Biotechnol., 1975, Vol. 25, No. 7, pp. 491-502.
20. A.M. KOGANOVSKII, T.M. LEVCHENKO: Adsorption of aliphatic acids and alcohols from aqueous onto charcoal. Ukr. Khim. Zhur., 1968, Vol. 34, No. 2, pp. 201-203.
21. A.M. KOGANOVSKII, T.M. LEVCHENKO: Structure of the adsorption layer and reduction in free energy on adsorption of aliphatic chloro derivatives. Ukr. Khim. Zhur., 1966, Vol. 32, No. 6, pp. 579-583.
22. A.M. KOGANOVSKII, T.M. LEVCHENKO: Change of free energy with displacement of water from the surface of activated carbon by benzene adsorbing from aqueous solutions. Kolloidn. Zhur., 1966, Vol. 28, No. 2, pp. 225-228.
23. A.A. PERSHKO, V. Yu. GLUSHCHENKO: Differential heats and entropies of adsorption of certain benzene derivatives from their aqueous solutions on graphite. Zhur. Fiz. Khim., 1976, Vol. 50, No. 8, pp. 2080-2083.
24. S.G. KOZLOW, V. Yu. GLUSHCHENKO: Study by liquid chromatography of the temperature dependence of the adsorption of water-salt nitrophenol solutions on graphite. Kolloidn. Zhur., 1976, Vol. 38, No. 3, pp. 577-579.
25. A.M. KOGANOVSKII, T.M. LEVCHENKO, T.M. KIRICHENKO: Adsorption of heterocyclic compounds from aqueous solutions onto carbonaceous adsorbents. Ukr. Khim. Zhur., 1970, Vol. 36, No. 4, pp. 339-342.
26. R.J. MARTIN, K.S. AL-BAHRANI: Adsorption studies using gas-liquid chromatography. III. Experimental factors influencing adsorption. Water Res., 1978, Vol. 12, No. 10, pp. 879-888.
27. B.R. PURI, D.D. SINGH, U. GUPTA: Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solution by carbons in relation to surface area. Indian J. Technol., 1979, Vol. 17, No. 12, pp. 458-460.
28. T.G. LAMOND, C.R. PRICE: Size of carbon black micropores deduced from nitrogen and dye adsorption. J. Colloid Interface Sci., 1969, Vol. 31, No. 1, pp. 104-110.
29. J.J. KIPLING, R.B. WILSON: Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas. J. Appl. Chem., 1960, No. 10, pp. 109-113.
30. C.H. GILES: Adsorption. XIX. Measurement of external specific surface of fibers by solution adsorption. J. Appl. Chem., 1964, Vol. 14, No. 5, pp. 183-195.
31. D.H. EVERETT: Adsorption at the solid/liquid interface. Nonaqueous systems. Colloid Sci., 1973, Vol. 1, pp. 49-102.
32. P.C. SINGER, C. YEN: Adsorption of alkylphenols by activated carbon. Act. Carbon Adsorption Org. Aqueous Phase, Editet by J.H. SUFFET,

- M.J. McGUIRE, Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor Mich., 1980, No. 1, pp. 167-189.
33. B.R. PURI, S.S. BHARDWAJ, U.J. GUPTA: Adsorption of phenol from aqueous solutions by carbons in relation to their specific surface areas. J. Indian Chem. Soc., 1976, Vol. 53, No. 11, pp. 1059-1098.
 34. R.W. COUGHLIN, F.S. EZRA, R.N. TAN: Influence of chemisorbed oxygen in adsorption onto carbon from aqueous solution. J. Colloid Interface Sci., 1968, Vol. 28, No. 3-4, pp. 383-396.
 35. H. MARSH, H.G. CAMPBELL: Characterization of microporous carbons by adsorption from liquid and vapour phases. Carbon, 1971, Vol. 9, No. 4, pp. 489-498.
 36. M. YOUSSEFI, S.D. FAUST: Adsorption and formation of light halogenated hydrocarbons and humic acid in water by granular activated carbon. Act. Carbon Adsorption Org. Aqueous Phase, Edited by J.H. SUFFET, M.J. McGUIRE, Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor Mich., 1981, Vol. 1, pp. 133-143.
 37. R.L. MULLINS, J.S. ZOGORSKI, S.A. HUBBS, G.D. ALLGEIER: The effectiveness of several brands of granular activated carbon for the removal of trihalomethanes from drinking water. Act. Carbon Adsorption Org. Aqueous Phase, Edited by J.H. SUFFET, M.J. McGUIRE, Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor Mich., 1980, No. 1, pp. 273-307.
 38. C. ISZIZAKI, J. MARTI, M. RUIZ: Effect of surface characteristics of activated carbon on the adsorption of chloroform from aqueous solution. Adv. Chem. Ser. (Treat. Water Granular Act. Carbon), Edited by J.H. SUFFET, M.J. McGUIRE, 1983, No. 202, pp. 95-106.
 39. J. BORNEFF: Elimination of carcinogenes (exluding haloforms) by activated carbons. Act. Carbon Adsorption Org. Aqueous Phase, Edited by J.H. SUFFET, M.J. McGUIRE, Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor Mich., 1980, No. 1, pp. 145-156.
 40. E.G. FOCHTMAN, R.A. DOBBS: Adsorption of carcinogenic compounds by activated carbons. Act. Carbon Adsorption Org. Aqueous Phase, Edited by J.H. SUFFET, M.J. McGUIRE, Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor Mich., 1981, No. 1, pp. 157-165.
 41. C. ISZIZAKI, J.T.Jr. COOKSON: Influence of surface oxides on adsorption and catalysis with activated carbon. Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution Symposium, Dallas, Edited by A.J. RUBIN, Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor Mich., 1974, pp. 201-231.
 42. I.R. COHEN, A.P. ALTSHULLER: Spectrophotometric determination of primary nitroparaffins by coupling with p-diazobenzenesulfonic acid. Anal. Chem., 1959, Vol. 31, pp. 1638.
 43. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, M. GWIZDALSKI: Charakterystyka strukturalnej i energetycznej niejednorodności mikroporowatych węgla aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej. Ochrona Środowiska, 1993, nr 1-2 (48-49), s. 19-26.

Adsorption of Organic Compounds from Aqueous Solutions on Activated Carbon

The paper gives a brief account of literature references to the adsorption of organics from aqueous solutions on activated carbons differing in porosity and in the chemical structure of their surfaces. Presented are also some major factors affecting the adsorption of single organic substances. In the study reported, particular consideration was given to the adsorption of nitromet-

hane from aqueous solutions on various activated carbons at 20 °C. The activated carbons under study showed a poor adsorbability with respect to nitromethane. The investigated adsorption systems were described in terms of the Jaroniec-Choma equation which was found to be useful, enabling characterization of relevant adsorption isotherms.