

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec, Wanda Burakiewicz-Mortka

Zastosowanie metody α_s do charakterystyki struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z roztworów wodnych

Badania związane ze strukturą porowatą i chemiczną budową powierzchni węgla aktywnych przyczyniają się do usprawnienia kontroli jakości tych adsorbentów oraz do ich efektywniejszego wykorzystywania. Szczególnie przydatne są pomiary adsorpcyjne z fazy gazowej na węglach aktywnych, pozwalające na charakterystykę ich struktury mikroporowatej [1]. Na przykład adsorpcja azotu w temperaturze $-195,5^\circ\text{C}$, czy benzenu w temperaturze 20°C , jest uważana za standardową technikę służącą do określania powierzchni właściwej oraz funkcji rozkładu objętości porów węgla aktywnych.

Chociaż pomiary adsorpcyjne z fazy ciekłej, szczególnie te z rozcieńczonych roztworów wodnych, są także bardzo ważne do badania węgla aktywnych i pokrewnych adsorbentów, to jednak są one nadal bardzo rzadko stosowane do charakterystyki struktury porowatej tych adsorbentów [2]. Zasadniczą przyczyną takiej sytuacji są znacznie bardziej skomplikowane oddziaływania międzycząsteczkowe na granicy rozdziału faz ciała stałe–ciecz, w porównaniu z tymi, jakie występują na granicy faz ciała stałe–gaz. Istotną przeszkodą w wykorzystaniu pomiarów z fazy ciekłej jest także brak systematycznych (porównawczych) badań, dotyczących opisu adsorpcji z obu faz, tj. ciekłej i gazowej na węglach aktywnych.

Jak wykazano w pracy [3] izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych mogą być z powodzeniem otrzymane na podstawie izoterm adsorpcji z fazy gazowej, tj. izoterm adsorpcji par benzenu, z wykorzystaniem tzw. fazowego współczynnika podobieństwa β^* , zdefiniowanego w następujący sposób:

$$\beta^* = \frac{A_l}{A_g} \quad (1)$$

gdzie A_l i A_g są odpowiednio potencjałami adsorpcyjnymi dla układu ciało stałe–ciecz i ciało stałe–gaz. Potencjały te są zdefiniowane w następujący sposób:

$$A_l = RT \ln(c_o/c) \quad (2)$$

$$A_g = RT \ln(p_o/p) \quad (3)$$

gdzie c_o i c są odpowiednio stężeniem substancji w nasyconym roztworze i równowagowym stężeniem tej substancji, p_o i p są odpowiednio ciśnieniem pary nasyconej i ciśnieniem równowagowym adsorbentu, T jest temperaturą bezwzględną, a R uniwersalną stałą gazową. Wartość fazowego współczynnika podobieństwa (β^*) dla węgla aktywnych wynosi 0,52 [3].

Zasadniczym celem niniejszej pracy było pokazanie możliwości stosowania metody α_s do analizy danych adsorpcyjnych uzyskanych na podstawie pomiarów na granicy faz ciała stałe–ciecz. Metoda α_s , zaproponowana przez Singa [4] do analizy izoterm adsorpcji z fazy gazowej, zaliczana jest do porównawczych metod charakteryzowania struktury porowatej adsorbentów. Zasadnicza idea tej metody oparta jest na porównywaniu doświadczalnej izoterm adsorpcji dla danego ciała stałego ze standardową izotermą adsorpcji, wyznaczoną dla nieporowatego materiału odniesienia. Wykres uzyskany w wyniku tego porównania w przedziale niskich ciśnień jest nieliniowy, ponieważ proces objętościowego zapełniania najdrobniejszych porów (mikroporów) różni się od adsorpcji wielowarstwowej przebiegającej na nieporowatym adsorbencie odniesienia. Podobne odchylenia od liniowości obserwuje się dla wysokich ciśnień odpowiadających kapilarnej kondensacji w większych porach (mezoporach). Jednakże w obszarze tworzenia wielowarstwy (dla średnich ciśnień) porównawczy wykres jest liniowy, ponieważ mikropory są już zapełnione, a mechanizm adsorpcji wielowarstwowej na powierzchni mezoporów i na powierzchni odniesienia jest identyczny. W przedziale liniowości porównawczego wykresu α_s zależność adsorpcji na badanym adsorbencie porowatym od adsorpcji na adsorbencie odniesienia może być opisana za pomocą następującego równania:

$$a = a_{mi}^o + \eta \alpha_s \quad (4)$$

gdzie a jest ilością substancji zaadsorbowanej na badanym, porowatym węglu aktywnym (ilością zmierzoną doświadczalnie), zaś α_s jest zredukowaną wartością adsorpcji na adsorbencie standardowym zdefiniowaną w następujący sposób:

$$\alpha_s = \frac{a_s}{a_s(0,4)} \quad (5)$$

gdzie a_s jest wartością adsorpcji na standardowym adsorbencie odniesienia, natomiast $a_s(0,4)$ jest wartością adsorpcji na standardowym adsorbencie dla ciśnienia względnego $p/p_o=0,4$ (uważa się, że dla tej wartości ciśnienia względnego mikropory są zapełnione). W równaniu (4) a_{mi}^o jest pojemnością adsorpcyjną mikroporów, a η jest współczynnikiem proporcjonalnym do powierzchni mezoporów (S_{me}). Tak więc zgodnie z równaniem (4) prostoliniowa część wykresu α_s odcina na osi rzędnych wartość pojemności adsorpcyjnej mikroporów (a_{mi}^o), a współczynnik kierunkowy tej prostej (η), proporcjonalny do pojemności monowarstwy na powierzchni mezoporów, pomnożony przez powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę adsorbentu w monowarstwie i liczbę cząsteczek w 1 molu (liczba Avogadra) daje powierzchnię właściwą mezoporów węgla aktywnego.

Metodyka badań

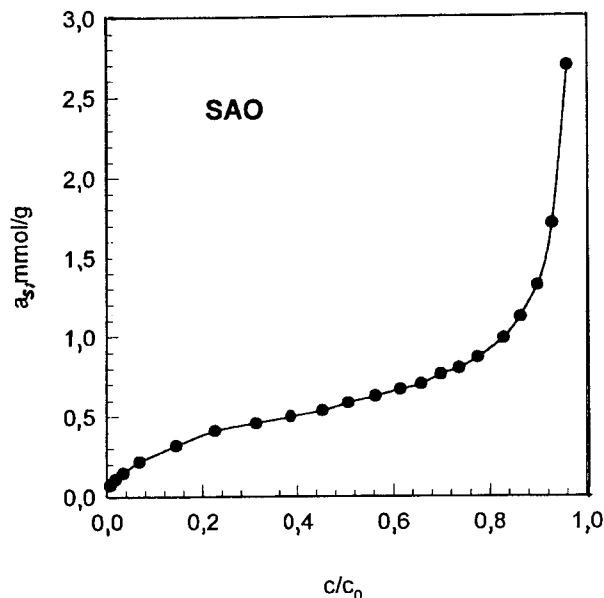
Równowagowe izotermy adsorpcji zostały wyznaczone dla czterech przemysłowych węgli aktywnych: CAL, F-200, PCB (Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pensylwania, USA) i RIAA (Norit Corporation, Amersfoort, Holandia) w temperaturze 20 °C. Krótka charakterystyka badanych węgli aktywnych jest przedstawiona w tabeli 1. Przed pomiarami adsorpcyjnymi próbki węgli aktywnych zostały wygrzane w temperaturze 110 °C, pod zmniejszonym ciśnieniem, w ciągu 3 godzin.

Izotermy adsorpcji benzenu z fazy gazowej zostały wyznaczone metodą grawimetryczną za pomocą wag sorpcyjnych McBaina-Bakra z kwarcowymi spiralami [5]. Izotermy adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych zostały wyznaczone metodą spektrofotometryczną według procedury opisanej w pracy [3].

W metodzie α_s analizy struktury porowatej węgli aktywnych wykorzystano doświadczalną izotermę adsorpcji benzenu zmierzoną dla sadzy SAO [6], będącą standardowym adsorbentem odniesienia. Izotermę tę przeliczono na izotermę adsorpcji benzenu z fazy ciekłej, wykorzystując koncepcję fazowego współczynnika podobieństwa (β^*). Tak uzyskana izoterma adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na powierzchni węglowej (rys.1), wykorzystano następnie do analizy układów ciało stałe–ciecz za pomocą porównawczej metody α_s .

Dyskusja wyników

Standardową izotermę adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na powierzchni sadzy SAO wykorzystano do sporządzenia wykresów α_s dla układów adsorpcyjnych ciało stałe–ciecz. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono cztery wykresy α_s dla węgli aktywnych CAL i RIAA oraz F-200 i PCB.



Fys. 1. Standardowa izoterma adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na sadzy SAO w temperaturze 20 °C

Wartości rzędnych początkowych oraz wartości współczynnika kierunkowego prostych na wykresach α_s pozwoliły określić pojemność adsorpcyjną mikroporów (a°_{mi}) i powierzchnię właściwą mezoporów (S_{me}), które dla badanych węgli aktywnych przedstawiono w tabeli 2. Jak widać, pojemności adsorpcyjne mikroporów i powierzchnie właściwe mezoporów, otrzymane na podstawie izoterm adsorpcji benzenu z fazy gazowej oraz z fazy ciekłej, są zbliżone.

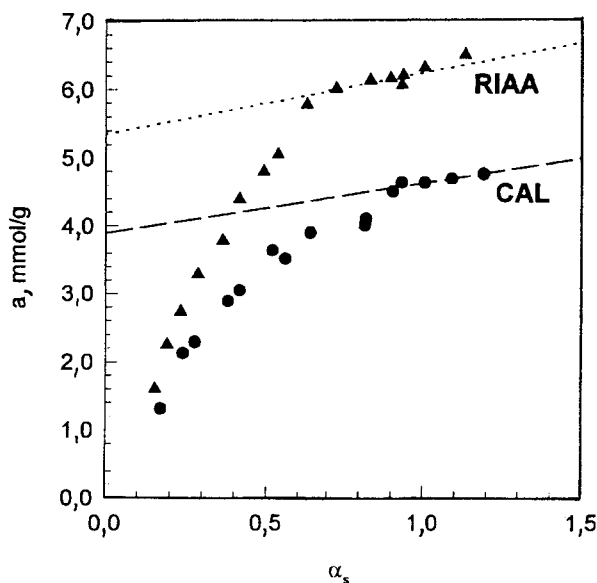
Jak się wydaje, obserwowane różnice pomiędzy odpowiednimi wartościami byłyby mniejsze, gdyby była do dyspozycji doświadczalna, standardowa izoterma adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na adsorbencie odniesienia, a nie izoterma obliczona na podstawie adsorpcji benzenu z fazy gazowej.

Tabela 1. Podstawowe informacje o badanych węglach aktywnych

Węgiel aktywny	Pochodzenie	Charakterystyka	Powierzchnia właściwa BET m^2/g
CAL	Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pensylwania, USA	Węgiel aktywny, otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do odbarwiania mieszanin ciekłych	1000
F-200	Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pensylwania, USA	Węgiel ziarnowy, otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do oczyszczania wody i do adsorpcji fenoli, detergentów i pestycydów	900
PCB	Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pensylwania, USA	Granulowany węgiel aktywny, otrzymywany ze skorup orzechów kokosowych; stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	1200
RIAA	Norit Corporation, Amersfoort, Holandia	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach granułów 0,5 mm, otrzymywany z torfu; stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	1500

Tabela 2. Porównanie pojemności adsorpcyjnej mikroporów (a°_{mi}) i powierzchni właściwej mezoporów (S_{me}) otrzymanych za pomocą metody α_s w układzie ciało stałe–gaz i ciało stałe–ciecz dla adsorpcji benzenu na węglach aktywnych

Węgiel aktywny	Adsorpcja z fazy gazowej		Adsorpcja z fazy ciekłej aktywny	
	a°_{mi} mmol/g	S_{me} m^2/g	a°_{mi} mmol/g	S_{me} m^2/g
CAL	3,96	110	3,90	130
F-200	3,68	60	3,52	100
PCB	5,04	50	4,47	80
RIAA	6,74	80	5,36	150

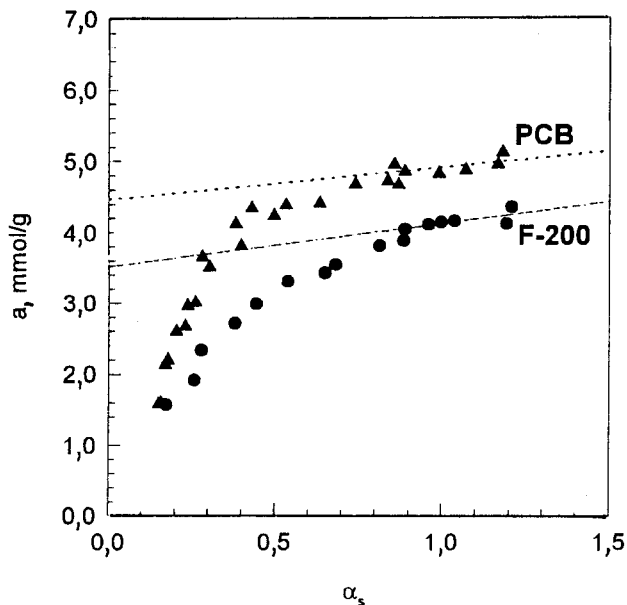


Rys. 2. Wykresy α_s dla węgla aktywnych CAL i RIAA, otrzymane na podstawie izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych w temperaturze 20 °C

Zgodność pomiędzy parametrami wyznaczonymi na podstawie adsorpcji z fazy gazowej i ciekłej byłaby jeszcze większa, gdyby izotermy adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych zawierały więcej punktów pomiarowych dla większych stężeń względnych (c/c_0). Więcej punktów pozwoliłoby na rozszerzenie przedziału liniowości wykresu α_s .

Podsumowanie

Jak wykazano, opracowanie doświadczalnych izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych za pomocą metody α_s prowadzi do zbliżonych wartości pojemności adsorpcyjnej mikroporów i powierzchni właściwej mezoporów, jakie otrzymuje się na podstawie doświadczalnych danych adsorpcji benzenu z fazy gazowej dla tych samych węgli aktywnych. W metodzie α_s dla fazy ciekłej wykorzystano standardową izotermę adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych, obliczoną na podstawie izotermi adsorpcji benzenu z fazy gazowej na nieporowatej sadzy SAO, wykorzystując fazowy współczynnik podobieństwa. Wynika stąd, że dane adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych mogą być z powodzeniem stosowane do charakterystyki struktury porowatej węgli aktywnych.



Rys. 3. Wykresy α_s dla węgla aktywnych F-200 i PCB, otrzymane na podstawie izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych w temperaturze 20 °C

LITERATURA

1. M. JARONIEC, J. CHOMA: Characterization of geometrical and energetic heterogeneities of active carbons by using sorption measurements. Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces (W. Rudziński, W.A. Steele, G. Zgrablich Eds.), Elsevier Science, pp. 715–743, Amsterdam 1997.
2. J. CHOMA, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, M. JARONIEC, R. K. GILPIN: Studies of the structural heterogeneity of microporous carbons using liquid/solid adsorption isotherms. Langmuir, 1993, Vol. 9, pp. 2555–2561.
3. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA: Charakterystyka strukturalnej i energetycznej niejednorodności mikroporowatych węgli aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej. Ochrona Środowiska, 1993, nr 1–2(48–49), ss. 19–26.
4. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption Area and Porosity. Academic Press, London 1982.
5. J. CHOMA, M. JARONIEC: Analiza strukturalnych i energetycznych właściwości mikroporowatych adsorbentów węglowych. Wiadomości Chemiczne, 1996, nr 9–10, ss. 759–788.
6. J. CHOMA, M. JARONIEC, S. ZIĘTEK: Standardowe dane adsorpcji benzenu na powierzchni adsorbentów węglowych. Biuletyn WAT, 1990, nr 9, ss. 23–33.

Characterizing the Porous Structure of Activated Carbon by the α_s -Method on the Example of Benzene Adsorption from Aqueous Solutions

Experimental isotherms of benzene adsorption from gaseous and liquid phases at 20 °C were determined for four commercial activated carbons. Their micropore capacity and mesopore surface area were established by the α_s -method. The isotherm of benzene adsorption from aqueous solutions on the SAO macroporous carbon (reference sample) was evaluated from the corresponding benzene isotherm in terms of the similarity

coefficient ($\beta^* = 0.52$). It was found that the porous structure parameters evaluated on the basis of gas phase data differed only slightly from those established on the basis of liquid phase data. This finding shows that benzene adsorption from diluted aqueous solutions provides useful data for the characterization of the porous structure of activated carbons.