

Jerzy Choma, Jan A. Zdenkowski

Adsorpcja benzenu i chloroformu z fazy gazowej na adsorbentach mineralnych i węglowych

Możliwości wykorzystania adsorbentów mineralnych, takich jak np. zwietrzelnina bazaltowa, do adsorpcyjnego oczyszczania powietrza, wody i ścieków omówiono w pracy [1]. Wykazano, że adsorbenty te mają rozwiniętą – choć tylko mezoporowatą – strukturę porów, tj. porów o liniowych wymiarach w zakresie 2+50 nm. Całkowita powierzchnia właściwa tych chemicznie modyfikowanych mineralnych adsorbentów w stosunku do azotu wynosi ok. 200+300 m²/g, natomiast ich całkowita pojemność adsorpcyjna dla ciśnienia względnego bliskiego jedności wynosi ok. 0,5 cm³/g. Parametry struktury porowatej wskazują więc, jak się wydaje, na możliwość usuwania przez modyfikowane adsorbenty mineralne rozmaitych substancji organicznych z fazy gazowej i z roztworów wodnych.

W niniejszej pracy podjęto próbę oceny właściwości tych adsorbentów w stosunku do takich znanych adsorbatów, jak benzen czy chloroform. Celem badań eksperymentalnych było uzyskanie odpowiedzi na pytanie: na ile skuteczne w usuwaniu benzenu i chloroformu z fazy gazowej są modyfikowane adsorbenty mineralne pochodzenia naturalnego? W celach porównawczych razem z adsorbentami mineralnymi zbadano właściwości adsorpcyjne wybranych węgli aktywnych.

Część doświadczalna

Jako adsorbenty mineralne zastosowano:

– zwietrzelninę bazaltową z miejscowości Dunino (koło Legnicy), rozdrobioną do frakcji 0,25+0,60 mm, poddaną aktywacji chemicznej 20% roztworem H₂SO₄ w temperaturze 100 °C w ciągu 1 godz. oraz 60% roztworem H₂SO₄ w temperaturze 200 °C w ciągu 1 godz., a następnie wygrzaną w temperaturze 400 °C w ciągu 4 godz. (adsorbent oznaczony symbolem D-H₂SO₄),

– zwietrzelninę bazaltową z miejscowości Dunino (koło Legnicy), rozdrobioną do frakcji 0,25+0,60 mm, poddaną aktywacji chemicznej za pomocą 40% roztworu KOH w temperaturze 100 °C w ciągu 1 godz., a następnie wielokrotnie przemytą wodą destylowaną aż do uzyskania pH przesącza 8,0+8,5 i wygrzaną w atmosferze powietrza w temperaturze 100 °C w ciągu 4 godz. (adsorbent oznaczony symbolem D-KOH),

– adsorbent mineralny pochodzący ze Stanów Zjednoczonych (oznaczony symbolem SA).

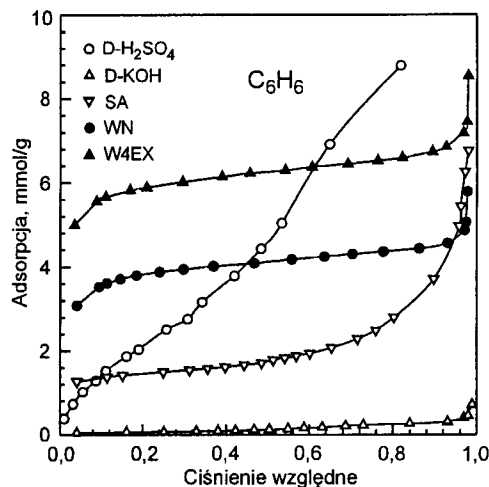
Jako adsorbenty porównawcze zastosowano:

– węgiel aktywny WN, otrzymywany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej w firmie Gryf-Skand (Hajnówka, Polska),

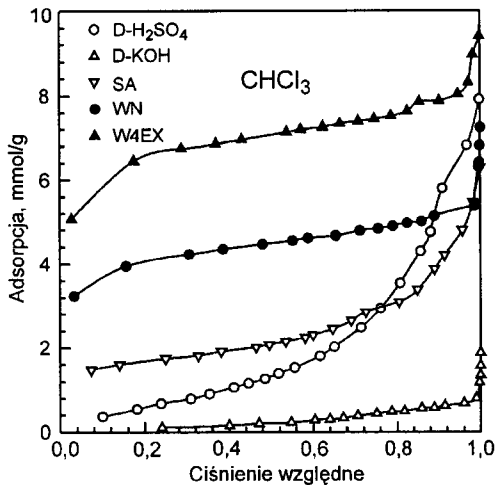
– węgiel aktywny W4EX, otrzymywany z torfu w procesie aktywacji parowo-gazowej w firmie Norit (Amersfoort, Holandia).

Dla wytypowanych i tak przygotowanych adsorbentów mineralnych i węglowych wyznaczono doświadczalne izotermy adsorpcji benzenu i chloroformu w temperaturze 25 °C w przedziale równowagowych ciśnień względnych od ok. 0,01 do ok. 1,0. Do pomiarów wykorzystano adsorpcyjne mikrobiuretki cieczkowe, należące do grupy objętościowych aparatów adsorpcyjnych [2,3]. Doświadczalne izotermy adsorpcji benzenu, wyrażone w milimolach adsorbentu na gram adsorbentu mineralnego lub węglowego, w funkcji równowagowego ciśnienia względnego przedstawiono na rysunku 1, natomiast doświadczalne izotermy adsorpcji chloroformu w funkcji równowagowego ciśnienia względnego przedstawiono na rysunku 2.

Jakościowa ocena przebiegu tych izoterm na adsorbentach mineralnych i węglach aktywnych wykazała, że izotermy te różniły się nie tylko ilością adsorbentu zaadsorbowanego na danym adsorbencie ale – jak się wydaje – także mechanizmem adsorpcji wynikającym ze struktury porowatej adsorbentu. Węgla aktywne (oznaczone na rysunkach 1 i 2 czarnymi symbolami) miały zdecydowanie lepsze właściwości adsorpcyjne od adsorbentów mineralnych, zarówno w stosunku do benzenu jak i chloroformu, w obszarze niskich i średnich ciśnień względnych. Znacznie większa adsorpcja benzenu i chloroformu w obszarze niskich ciśnień względnych dla węgli aktywnych niż dla adsorbentów mineralnych wskazuje,



Rys. 1. Izotermy adsorpcji benzenu w temperaturze 25 °C na adsorbentach mineralnych i węglach aktywnych



Rys. 2. Izotermy adsorpcji chloroformu w temperaturze 25 °C na adsorbentach mineralnych i węglach aktywnych

że węgle aktywne miały w swej strukturze drobne mikropory, które zapełniały się objętościowo adsorbentem właśnie dla tych stosunkowo niskich ciśnień względnych, mniejszych od 0,1, natomiast adsorbenty mineralne nie zawierające mikroporów, co wykazano na przykładzie adsorpcji azotu [1], wykazały stosunkowo małą adsorpcję benzenu i chloroformu dla niskich równowagowych ciśnień względnych do ok. 0,1. Tak więc w tym obszarze ciśnień względnych wystąpiło objętościowe zapełnianie mikroporów węgla aktywnych i adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni mezoporów, w wypadku adsorbentów mineralnych. Dla najwyższych ciśnień względnych (ponad 0,9) adsorpcja benzenu i chloroformu na adsorbentach mineralnych dorównywała adsorpcji tych adsorbatów na węglach aktywnych, co może wskazywać, że całkowita objętość mikro- i mezoporów węgla aktywnych była równa całkowitej objętości mezoporów adsorbentów mineralnych.

Dyskusja wyników

Ponieważ adsorbenty mineralne i węgle aktywne charakteryzują się zróżnicowaną jakościowo strukturą porowatą, więc do ich opisu należało wytypować taką metodę adsorpcyjną, która poprawnie opisuje proces adsorpcyjny zarówno podczas zapełniania mikroporów, jak również wówczas, kiedy adsorpcja biegnie w obszarze zapełniania mezoporów. Jak wiadomo, dobrze to zadanie spełnia teoria wielowarstwowej adsorpcji par i gazów Brunauera, Emmetta i Tellera (BET). Szczegółowy opis tej teorii w języku polskim znaleźć można w monografii [4]. Podstawowym założeniem teorii BET jest możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej tworzącej się warstwy adsorpcyjnej. Zgodnie z tą teorią, przy adsorpcji pary lub gazu, cząsteczka trafiająca na zajęte miejsce powierzchni adsorbentu (miejsce aktywne) nie opuszcza go natychmiast, lecz tworzy krótkotrwały aktywny kompleks adsorpcyjny. Wraz ze wzrostem ciśnienia pary (gazu), gdy wartość ciśnienia (p) zbliża się do ciśnienia pary nasyconej (p_0), liczba wolnych miejsc adsorpcyjnych na powierzchni zbliża się do zera. Mała jest też liczba miejsc aktywnych zajętych przez jedną cząsteczkę adsorbentu, ponieważ tworzą się podwójne, potrójne itd. kompleksy adsorpcyjne. Brunauer, Emmett i Teller na podstawie tak przyjętego modelu wyprowadzili równanie izotermy adsorpcji wielowarstwowej, określające ilość zaadsorbowanego adsorbentu (a) w funkcji ciśnienia względnego (p/p_0):

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (1)$$

gdzie a_m jest pojemnością monowarstwy adsorpcyjnej, a C jest stałą związaną z różnicą między ciepłem adsorpcji pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji adsorbentu.

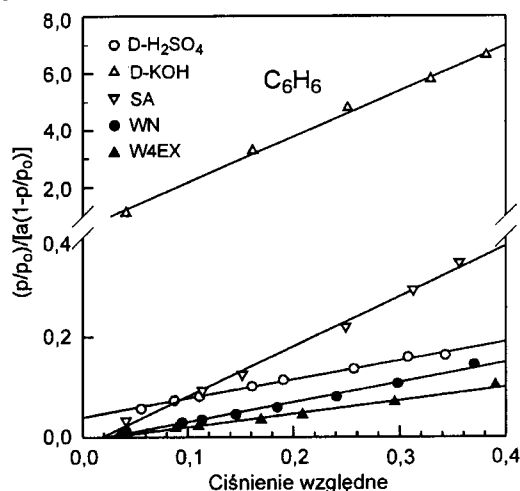
Równanie BET (1) wypełniło dotkliwą lukę w interpretacji izotermy adsorpcji. Przyjęte zostało ono także jako ogólna metoda wyznaczania powierzchni adsorbentów na podstawie danych adsorpcyjnych. Równanie (1) można bowiem zapisać w postaci liniowej:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

i wówczas przedstawiając izotermę adsorpcji w układzie współrzędnych $(p/p_0)/[a(1-p/p_0)]$ i p/p_0 można stałe a_m i C wyznaczyć z nachylenia prostej i punktu jej przecięcia z osią rzędną. Tak właśnie postąpiono w wypadku adsorpcji benzenu i chloroformu na adsorbentach mineralnych i węglach aktywnych. Na rysunku 3 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji benzenu na adsorbentach mineralnych i węglach aktywnych we współrzędnych prostoliniowego równania BET, natomiast na rysunku 4 zamieszczono doświadczalne izotermy adsorpcji chloroformu. Przedziały ciśnień względnych (p/p_0), w których równanie BET jest dobrze spełnione, przedstawiono w tabeli 1. Wskazują one, że izotermy adsorpcji benzenu na mineralnych i węglowych adsorbentach opisywano za pomocą równania BET w przedziale ciśnień względnych od ok. 0,05 do ok. 0,4, natomiast izotermy adsorpcji chloroformu w nieco szerszym przedziale ciśnień względnych, tj. od ok. 0,05 do ok. 0,6. W tabeli 1 przedstawiono także wartości pojemności monowarstwy (a_m) benzenu i chloroformu. Znając wartość a_m można za pomocą równania:

$$S_{BET} = a_m N_A \omega \quad (3)$$

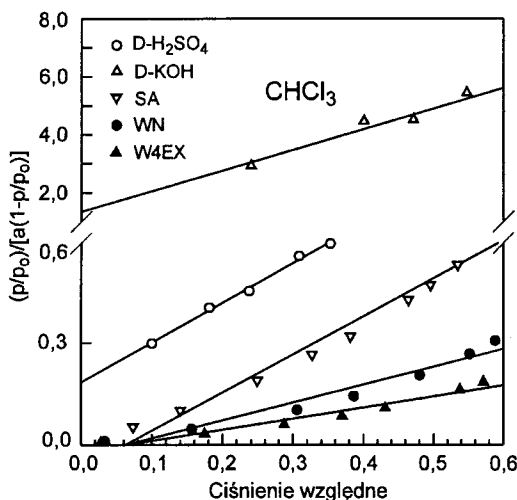
gdzie N_A jest liczbą Avogadra, ω jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu w monowarstwie, tzw. powierzchnią siadania (dla benzenu $\omega=0,41 \text{ nm}^2$, dla



Rys. 3. Doświadczalne izotermy adsorpcji benzenu w temperaturze 25 °C we współrzędnych prostoliniowego równania BET na adsorbentach mineralnych i węglach aktywnych

Tabela 1. Parametry struktury porowatej adsorbentów mineralnych i węgla aktywnych wyznaczone za pomocą równania BET i wartości adsorpcji dla $p/p_0=0,98$ na podstawie izoterm adsorpcji benzenu i chloroformu w temperaturze 25 °C

Symbol adsorbentu	Adsorpcja benzenu				Adsorpcja chloroformu			
	p/p_0	a_m mmol/g	S_{BET} m ² /g	V_s cm ³ /g	p/p_0	a_m mmol/g	S_{BET} m ² /g	V_s cm ³ /g
D-H ₂ SO ₄	0,05+0,30	2,38	590	0,79	0,10+0,35	0,73	145	0,64
D-KOH	0,04+0,38	0,06	14	0,06	0,24+0,60	0,12	24	0,15
SA	0,04+0,35	1,02	251	0,60	0,07+0,60	0,94	187	0,51
WN	0,04+0,37	2,57	634	0,52	0,03+0,60	2,02	400	0,58
W4EX	0,03+0,39	3,80	937	0,76	0,03+0,57	3,24	644	0,82



Rys. 4. Doświadczone izoterm adsorpcji chloroformu w temperaturze 25 °C we współrzędnych prostoliniowego równania BET na adsorbentach mineralnych i węglach aktywnych

chloroformu $\omega=0,33$ nm²), obliczyć powierzchnię właściwą badanego adsorbentu (S_{BET}). Wartości powierzchni właściwych badanych adsorbentów mineralnych i porównawczo węgla aktywnych przedstawiono w tabeli 1. Wskazują one, że powierzchnia właściwa węgla aktywnych, wyznaczona zarówno za pomocą adsorpcji benzenu jak i chloroformu, była około 2+3-krotnie większa od odpowiedniej powierzchni wyznaczonej dla adsorbentów mineralnych. Świadczy to więc o tym, że w obszarze niskich i średnich ciśnień względnych lepsze właściwości adsorpcyjne w stosunku do benzenu i chloroformu miały węgle aktywne. Tym niemniej, pomimo względnie gorszych właściwości adsorpcyjnych adsorbentów mineralnych w porównaniu z węglami aktywnymi, właściwości adsorbowania benzenu i chloroformu były na tyle dobre, że – jak się wydaje – mogą być one z powodzeniem stosowane w praktyce. Uwaga ta dotyczy zarówno polskiego adsorbentu o symbolu D-H₂SO₄, jak i adsorbentu amerykańskiego – SA, natomiast adsorbent o symbolu D-KOH miał zbyt słabe właściwości adsorpcyjne i nie może być wykorzystywany w tym celu.

Oznacza to więc, że zwiertzelinę bazaltową z miejscowości Dunino, poddaną aktywacji chemicznej roztworami kwasu siarkowego można stosować do adsorpcji substancji organicznych, co wykazano na podstawie adsorpcji benzenu i chloroformu, natomiast ta sama zwiertzelina, poddana aktywacji chemicznej za pomocą roztworu KOH miała zbyt małą powierzchnię właściwą i w związku z tym bardzo słabe właściwości adsorpcyjne w stosunku do benzenu i chloroformu. Tak więc adsorbenty mineralne, w celu uzyskania odpowiednich właściwości adsorpcyjnych, wymagają kwasowej modyfikacji chemicznej za pomocą kwasu siarkowego.

Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji benzenu i chloroformu, dla dostatecznie dużych wartości ciśnień względnych, można wyznaczyć sumaryczną objętość mikro- i mezoporów (V_c), zarówno dla adsorbentów mineralnych jak i węgla aktywnych. Parametr ten oblicza się mnożąc wartość adsorpcji benzenu lub chloroformu (w mmol/g) dla ciśnienia względnego $p/p_0=0,98$ przez objętość molową benzenu ($V_m=0,08938$ cm³/mmol) lub odpowiednio chloroformu ($V_m=0,08066$ cm³/mmol) w temperaturze 25 °C. Wartości V_c przedstawione w tabeli 1 wskazują, że wartości sumarycznej objętości mikro- i mezoporów były jakościowo zgodne przy ich określaniu za pomocą adsorpcji benzenu i chloroformu, zarówno dla węgla aktywnych jak i odpowiednio dla adsorbentów mineralnych, oraz że sumaryczne objętości tych porów dla najlepszych adsorbentów mineralnych (D-H₂SO₄ i SA) były porównywalne z sumaryczną objętością porów dla węgla aktywnych (WN i W4EX). Oznacza to więc, że całkowita pojemność adsorpcyjna adsorbentów mineralnych była bardzo zbliżona do całkowitej pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnych, co dobrze rokuje w praktycznych zastosowaniach adsorbentów mineralnych aktywowanych chemicznie kwasem siarkowym.

Podsumowanie

Pomimo nieco gorszych właściwości adsorpcyjnych adsorbentów mineralnych, w porównaniu z węglami aktywnymi w obszarze niskich i średnich ciśnień względnych, wywołanych brakiem najdrobniejszych porów (mikroporów) w strukturze porowatej adsorbentów mineralnych, otrzymane w badaniach rezultaty wskazują na to, że adsorbenty te można wykorzystywać do usuwania substancji organicznych z fazy gazowej. Szczególnie uwaga ta dotyczy mineralnych adsorbentów modyfikowanych chemicznie za pomocą kwasu siarkowego. Taki proces modyfikacji pozwala na rozwinięcie struktury mezoporowatej adsorbentów o wymiarach porów zawartych w przedziale 2+50 nm, która odgrywa istotną rolę w procesie adsorpcyjnym w przedziale średnich i wysokich ciśnień względnych. Nie udało się natomiast otrzymać dobrych adsorbentów mineralnych o rozwiniętej strukturze porowatej w wypadku modyfikacji zasadowej.

Stosunkowo dobre właściwości adsorpcyjne adsorbentów mineralnych względem benzenu i chloroformu z fazy gazowej rodzą następujące pytanie: na ile skuteczne będą tego typu modyfikowane adsorbenty względem tych adsorbentów w procesie adsorpcji z fazy ciekłej, a w szczególności z roztworów wodnych? Odpowiedź na tak postawione pytanie będzie tematem kolejnej pracy.

Niniejszą pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr PBW/WAT/2002.

LITERATURA

1. J. CHOMA, J. A. ZDENKOWSKI: Strukturalne i powierzchniowe właściwości wybranych adsorbentów mineralnych. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 4(83), ss. 5–8.
2. M. LASON, M. ŻYŁA: Aparatura do wyznaczania izoterm sorpcji i desorpcji par metodą mikrobiuretek. *Chemia Analityczna*, 1963, t. 8, ss. 279–287.
3. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: *Active Carbon*. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
4. J. OŚCIK: *Adsorpcja*. PWN, Warszawa 1979.

Benzene and Chloroform Adsorption from Gas Phase on Mineral and Carbon Adsorbents

The adsorption properties of mineral adsorbents modified with sulfuric acid and potassium hydroxide were studied and compared to those of active carbons by using benzene and chloroform vapors. Experimental adsorption isotherms of benzene and chloroform at 25 °C were measured using the volumetric method of liquid microburetes. It is shown that due to the lack of fine pores (micropores) the adsorption on mineral adsorbents in the range of low relative pressures is from one-half to one-third that on active carbons. However, both types of adsorbents show similar adsorption at relative pressures close to unity. Mineral adsorbents which are lacking in micropores possess mainly mesopores, i.e., pores of sizes between 2 nm and

50 nm. Therefore, these adsorbents show quite good adsorption properties in the range of moderate and high relative pressures. The total volume of micro- and mesopores in active carbons is close to the volume of mesopores in mineral adsorbents. It is shown that an effective method for modifying the mesoporous structure of mineral adsorbents is their chemical treatment with sulfuric acid. However, the basic treatment of the aforementioned mineral adsorbents does not lead to significant improvements of their porous structure. It seems that mineral adsorbents may be useful for the removal of organic compounds from the gas phase.