

Jerzy Choma
Mieczysław Jaroniec

ZASTOSOWANIE RÓWNANIA LANGMUIRA-FREUNDLICH A DO OCENY STRUKTURY MIKROPOROWATEJ WĘGLI AKTYWNYCH

Coraz znaczącą rolę w rozwiązywaniu współczesnych problemów ochrony środowiska naturalnego odgrywają węgle aktywne [1, 2]. Ich praktyczne stosowanie jest bezpośrednio związane z efektywnością procesu adsorpcyjnego, biegnącego na powierzchni granicy faz: ciało stałe — gaz (ciecz).

Efektywność tego procesu zależy przede wszystkim od parametrów struktury porowatej węgla aktywnych. Znajomość tej struktury jest niezwykle ważna przy modelowaniu i optymalizacji procesów adsorpcyjnych na większą skalę. Dlatego interesującym wydaje się poszukiwanie nowych metod opisu struktury porowatej węgla aktywnych, które pozwalają scharakteryzować ich właściwości adsorpcyjne. Większość praktycznych zastosowań węgla aktywnych wymaga, aby te adsorbenty wykazywały dużą zawartość bardzo drobnych porów, zwanych mikroporami. Zgodnie z IUPAC-owską klasyfikacją porów, mikropory są definiowane jako pory o promieniu nieprzekraczającym 2 nm, podczas gdy mezo- i makropory mają promienie większe od 2 nm. Obecność mikroporów w adsorbencie istotnie zmienia jego właściwości adsorpcyjne. Nakładanie się pól sił adsorpcyjnych, generowanych przez naprzeciwległe ścianki mikroporów, prowadzi do istotnego wzrostu potencjału adsorpcyjnego wewnątrz tych porów [3]. W konsekwencji wartość adsorpcji w mikroporach jest znacznie większa, w porównaniu z wartością adsorpcji na powierzchni makroporów, która jest pomijalnie mała, w porównaniu z dwoma pierwszymi typami porów.

Niezwykle ważnym problemem w procesie adsorpcji na mikroporowatych ciałach stałych jest teoretyczny opis objętościowego zapełniania mikroporów, pozwalający ocenić parametry charakteryzujące ten proces. Jedną z fundamentalnych zależności teorii adsorpcji na adsorbentach mikroporowatych jest półempiryczne równanie zaproponowane przez Dubinina i Raduszkiewicza [4]. Równanie to jest często stosowane do charakteryzacji układów adsorpcyjnych z adsorbentami mikroporowatymi. Oprócz ogromnej ilości prac wykorzystujących to równanie, w literaturze znaleźć można również przykłady jego modyfikacji [5—8]. Istotnym osiągnięciem w teoretycznych badaniach objętościowego zapełniania mikroporów było uogólnienie równania Dubinina-Raduszkiewicza (DR) do opisu adsorpcji na niejednorodnych adsorbentach mikroporowatych.

Pomimo tych osiągnięć teoretyczny opis objętościowego zapełniania mikroporów jest jeszcze daleki od kompletnego. Opis ten ma jedną zasadniczą wadę, mianowicie oparty jest na półempirycznym równaniu DR. Dlatego też w niniejszej pracy do opisu mikroporowatej struktury węgla aktywnych zastosowano równanie Langmuira-Freundlicha (LF). Równanie to jest logicznym rozwinięciem równania Langmuira, które ma uzasadnienie termodynamiczne. Porównanie równania Langmuira-Freundlicha z równaniem Dubinina-Raduszkiewicza dostarcza nowych teoretycznych argumentów, uzasadniających poprawność stosowania równania DR i jego zmodyfikowanych postaci do opisu adsorpcji na mikroporowatych ciałach stałych.

Adsorpcja na węglach aktywnych zawierających mikropory

W ogólnym przypadku węgiel aktywny może zawierać trzy rodzaje porów: mikro-, mezo- i makropory, których rola w sumarycznym procesie pochłaniania par i gazów jest różna, jak różny jest mechanizm ich zapełniania adsorbentem.

Adsorpcja (a), odpowiadająca ciśnieniu względnemu p/p_0 , jest sumą wartości adsorpcji w mikroporach (a_{mi}) oraz wartości adsorpcji na powierzchni mezo- (a_{me}) i makroporów (a_{ma}):

$$a = a_{mi} + a_{me} + a_{ma} \quad (1)$$

Ze względu na bardzo małą powierzchnię właściwą makroporów (kilka m^2 na gram węgla aktywnego), w porównaniu z powierzchnią właściwą mikro- i mezoporów, udział adsorpcji w makroporach można przyjąć jako równy zeru:

$$a_{ma} = 0 \quad (2)$$

Wówczas adsorpcja globalna jest równa:

$$a = a_{mi} + a_{me} \quad (3)$$

Do określenia rzeczywistych wartości parametrów mikroporowatej struktury adsorbentu niezbędne jest uwzględnienie adsorpcji przebiegającej na powierzchni mezoporów. Od globalnej, doświadczalnej izotermy adsorpcji, należy odjąć adsorpcję w mezoporach. Adsorpcja w mezoporach może być wyrażona za pomocą następującej zależności:

$$a_{me} = \gamma \cdot S_{me} \quad (4)$$

gdzie γ [mmol/m²] oznacza adsorpcję gazu lub pary w danej temperaturze na jednostkowej powierzchni adsorbentu, a S_{me} jest powierzchnią właściwą mezoporów [m²/g].

Funkcja γ może być określona na podstawie doświadczalnych danych adsorpcji dla specjalnie przygotowanej nieporowatej sadzy. Dubinin [9] na podstawie pomiarów adsorpcji benzenu na sadzy-950 zaproponował następujące równanie do opisu standardowej izotermy γ :

$$\gamma = \gamma^0 \exp\left(-\frac{A}{6,35}\right) \quad (5)$$

gdzie: $\gamma^0 = 9,16 \cdot 10^{-3}$ mmol/m², natomiast A oznacza potencjał adsorpcyjny opisany wzorem:

$$A = RT \ln(p_0/p) \quad (6)$$

w którym R jest uniwersalną stałą gazową, T temperaturą bezwzględną, natomiast p/p_0 jest równowagowym ciśnieniem względnym. Równanie (5) może być stosowane w przedziale ciśnień względnych od $\sim 10^{-5}$ do $\sim 0,3$.

Do obliczeń poprawionej izotermy adsorpcji, odpowiadającej objętościowemu zapelnianiu mikroporów, można posługiwać się zależnością:

$$a_{mi} = a - \gamma \cdot S_{me} \quad (7)$$

Stosowanie poprawki na adsorpcję w mezoporach wymaga zgodnie z zależnością (7) znajomości powierzchni właściwej mezoporów (S_{me}), określonej na podstawie danych adsorpcyjnych. Istnieje kilka metod obliczania tej powierzchni. Niektóre z nich przedstawiono i porównano ze sobą w pracy [10].

W niniejszej pracy do wyznaczania powierzchni właściwej mezoporów węgla aktywnych wykorzystano metodę a_s , zaproponowaną po raz pierwszy przez Singa [11]. Zasadnicza idea tej metody sprowadza się do tego, że określoną izotermę dla badanego węgla aktywnego porównuje się ze standardową izotermą dla nieporowatego adsorbentu, stanowiącego układ odniesienia. W metodzie a_s wartości adsorpcji dla analizowanego adsorbentu przedstawiane są w funkcji zredukowanej adsorpcji standardowej a_s , która jest definiowana dla nieporowatego adsorbentu jako stosunek wartości adsorpcji, odpowiadającej danemu ciśnieniu względnemu (p/p_0), do wartości adsorpcji dla $p/p_0 = 0,4$. Stąd:

$$a_s = \frac{a}{a_s(0,4)} \quad (8)$$

gdzie a_s jest wartością adsorpcji na standardowym adsorbencie dla ciśnienia względnego p/p_0 , natomiast $a_s(0,4)$ jest wartością adsorpcji na standardowym adsorbencie dla ciśnienia względnego $p/p_0 = 0,4$.

Dla wartości ciśnień względnych p/p_0 , większych od ciśnienia niebędącego do zapelnienia mikroporów, zależność pomiędzy adsorpcją (a) i zredukowaną adsorpcją standardową (a_s) jest następująca:

$$a = a_0^a + \kappa a_s \quad (9)$$

gdzie: a_0^a oznacza maksymalną wartość adsorpcji w mikroporach, oraz:

$$\kappa = \frac{a_0^{me} a_s(0,4)}{a_s^0} \quad (10)$$

gdzie a_0^{me} jest pojemnością monowarstwy na powierzchni mezoporów badanego adsorbentu, natomiast a_s^0 oznacza pojemność monowarstwy, określoną na podstawie standardowej izotermy adsorpcji.

Równanie (9) pozwala obliczyć objętość mikroporów (V_{mi}):

$$V_{mi} = a_0^a \cdot V_m \quad (11)$$

oraz powierzchnię właściwą mezoporów (S_{me}):

$$S_{me} = a_0^{me} \cdot N \cdot \omega \quad (12)$$

gdzie V_m jest objętością molową adsorbentu w temperaturze pomiaru, N oznacza liczbę Avogadra, a ω jest powierzchnią zajmowaną przez cząsteczkę w monowarstwie.

Zależność pomiędzy parametrami równań DR i LF

Klasyczne równanie DR, stosowane do opisu adsorpcji gazów i par na adsorbentach mikroporowatych, może być zapisane w następującej postaci:

$$a_{mi} = a_0^{DR} \exp(-BA^2) \quad (13)$$

gdzie a_{mi} jest wartością adsorpcji w mikroporach, odpowiadającą liczbie mmoli adsorbentu przypadających na jednostkę masy adsorbentu; a_0^{DR} jest graniczną wartością adsorpcji; A jest potencjałem adsorpcyjnym zdefiniowanym za pomocą zależności (6); B jest parametrem strukturalnym odzwierciedlającym właściwości mikroporowatej struktury adsorbentu, jak również charakter chemiczny adsorbentu.

Czasami wartość adsorpcji a_{mi} jest wyrażona w jednostkach objętości adsorbentu (jako cieczy), przypadającej na jednostkę masy adsorbentu i wówczas tę wartość adsorpcji identyfikuje się z objętością mikroporów adsorbentu. Równanie (13) jest fundamentalną zależnością teorii objętościowego zapelnienia mikroporów (TOZM).

Dwadzieścia lat przed pierwszym sformułowaniem równania DR (13) Chakravarti i Dhar [12] zaproponowali równanie doświadczalne, które okazało się dobrą zależnością do opisu eksperymentalnych izoterm adsorpcji, szczególnie izoterm adsorpcji zmierzonych dla węgla aktywnych. Równanie to można zapisać w następującej postaci:

$$a_{mi} = a_0^{LF} \frac{(\overline{Kp})^m}{1 + (\overline{Kp})^m} \quad (14)$$

Ponieważ równanie (14) można rozpatrywać jako kombinację równań Langmuira i Freundlicha, jest ono znane jako równanie Langmuira-Freundlicha (LF) [13]. W równaniu (14) a_0^{LF} jest pojemnością adsorpcyjną, K jest parametrem analogicznym do stałej Langmuira, natomiast m jest parametrem z przedziału (0, 1), określającym odchylenie równania (14) od idealnego przebiegu równania Langmuira.

Ważnym zagadnieniem poznawczym było ustalenie zależności pomiędzy parametrami równania DR (13) i równania LF (14). Problem ten został rozwiązany przez Jarońca i Marczewskiego [14]. Zaproponowali oni ogólne zależności pomiędzy parametrami równań DR i LF i udowodnili, że równania te wykazują podobny przebieg w szerokim zakresie ciśnień. Na przekór wynikom tych teoretycznych badań, równanie (14) nie jest szeroko stosowane do opisu adsorpcji na adsorbentach mikroporowatych. Jednym z powodów jest to, że nie zostało ono sformułowane w sposób analogiczny do równania DR. W odróżnieniu od równania DR, które ma charakter półempiryczny, równanie LF (14) redukuje się do równania Langmuira i ma ścisły charakter termodynamiczny. Dlatego równanie to jest szczególnie atrakcyjne do opisu zjawisk adsorpcyjnych na adsorbentach mikroporowatych.

W równaniu (14) parametr m jest funkcją temperatury i może być wyrażony za pomocą następującej zależności [15]:

$$m = \zeta RT \quad (15)$$

gdzie ζ jest stałą niezależną od temperatury.

Wykorzystując teoretyczne rozważania Jarońca i Marczewskiego [14] można zapisać następujące zależności pomiędzy parametrami równania DR (13) i równania LF (14):

$$B = \frac{m^2}{8(RT)^2} \quad (16)$$

$$a_0^{DR} = 0,824 \cdot a_0^{LF} \quad (17)$$

Wyprowadzenie zależności (16) i (17) było możliwe, ponieważ izotermy DR i LF pokrywają się w szerokim przedziale ciśnień. Zależność (16) jest bardzo ważna, ponieważ pozwala na wyprowadzenie związku pomiędzy parametrem m równania LF (14) a liniowym wymiarem mikroporów x . Warto podkreślić, że parametr x jest połową szerokości płaskich szczelin znajdujących się w jednorodnych mikroporowatych adsorbentach węglowych. Eksperymentalne badania Dubinina [9] wykazały, że parametr strukturalny B jest proporcjonalny do x^2 :

$$B = \frac{c}{\beta^2} \cdot x^2 \quad (18)$$

gdzie β jest współczynnikiem podobieństwa, zależnym od natury adsorbentu, a c jest stałą. Dla adsorpcji benzenu ($\beta=1$) na węglach aktywnych stała c jest równa 0,00694 (mol/kJ·nm)².

Kombinacja równań (16) i (18) pozwala otrzymać następującą zależność:

$$m = \varrho T x \quad (19)$$

gdzie $\varrho = 2R/\sqrt{2c} = 1,959 \cdot 10^{-3}$ (K·nm)⁻¹, wiążącą parametr m równania LF z wymiarem mikroporów x w nm, dla adsorpcji benzenu na węglach aktywnych. Z zależności (19) wynika, że parametr m jest wprost proporcjonalny do wymiaru x szczelinowych mikroporów i może w efekcie końcowym służyć do jego obliczania.

Zastosowanie równań DR i LF do opisu struktur węgla aktywnych

W celu porównania dwóch omawianych w niniejszej pracy metod oceny struktury mikroporowatej węgla aktywnych, wykorzystano eksperymentalne izotermy adsorpcji benzenu w temperaturze 20°C dla dziesięciu różnych węgla aktywnych. Krótką charakterystykę tych węgla oraz prace literaturowe, w których węgle te omawiano w innym kontekście, przedstawiono w tabeli 1.

Na początku izotermy te analizowano za pomocą metody a_s . Do obliczeń zredukowanej adsorpcji standardowej a_s (zależność (8)) stosowano izotermę adsorpcji benzenu w temperaturze 20°C, zmierzoną na aktywnej sadzy piecowej. Otrzymano ją w Podkarpackich Zakładach Rafineryjnych w Jasle, a następnie wygrzewano w temperaturze 900°C w atmosfere

Tabela 1
CHARAKTERYSTYKA BADANYCH WĘGLI AKTYWNYCH

Nr	Symbol węgla aktywnego	Dane o adsorbencie	Lit.
1	AG5	HPSDD Hajnówka otrzymany z węgla kamiennego i smoly drzewnej; aktywowany parą wodną; frakcja sitowa ok. 1 mm	16
2	AC12	ZSRR, laboratoryjny węgiel aktywny otrzymany w pracowni Dubinina przez Ciepurnego	17
3	T	Węgiel aktywny otrzymany z torfu; aktywowany chlorkiem cynku	16
4	CWZ3	Zakłady Elektrod Węglowych w Raciborzu; otrzymany z drewna w dwustopniowej aktywacji; powierzchnia zasadowa	16
5	A2	HPSDD Hajnówka; otrzymany taką samą metodą jak węgiel aktywny AG5; frakcja sitowa ok 0,1 mm	16
6	NSW	HPSDD Hajnówka; otrzymany z drewna grabowego i brzoźowego, półprodukt do otrzymywania węgla medycznego	16
7	BH	Handlowy produkt szwajcarskiej firmy Dr Bender-Hobein AG, Zurich	18
8	HS43	Morawskie Zakłady Chemiczne, CSRS; węgiel drzewny aktywowany chlorkiem cynku	16
9	MERCK	Handlowy węgiel aktywny firmy Merck, RFN	19
10	RKD4	Handlowy węgiel aktywny firmy Norit, Holandia	20

rze argonu [21]. Parametry równania BET, odpowiadające standardowej izotermie benzenowej, wyznaczone w przedziale ciśnień względnych od 0,06 do 0,35 są następujące: $a^0_s=0,32$ mmol/g, $C_{BET}=38,9$, $S_{BET}=79$ m²/g. Dla $p/p_0=0,4$ wartość adsorpcji $a_s(0,4)=0,49$ mmol/g. Wartość a_o^α i κ obliczono według zależności (9)

z liniowego odcinka krzywej a_s . Powierzchnię właściwą mezoporów (S^α_{me}) obliczono mnożąc wartość a^0_{me} , zdefiniowaną za pomocą równania (10), przez liczbę Avogadra (N) i powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę benzenu w monowarstwie ($\omega=0,41$ nm²). Wartości parametrów a^α_o i S^α_{me} przedstawione są w tabeli 2.

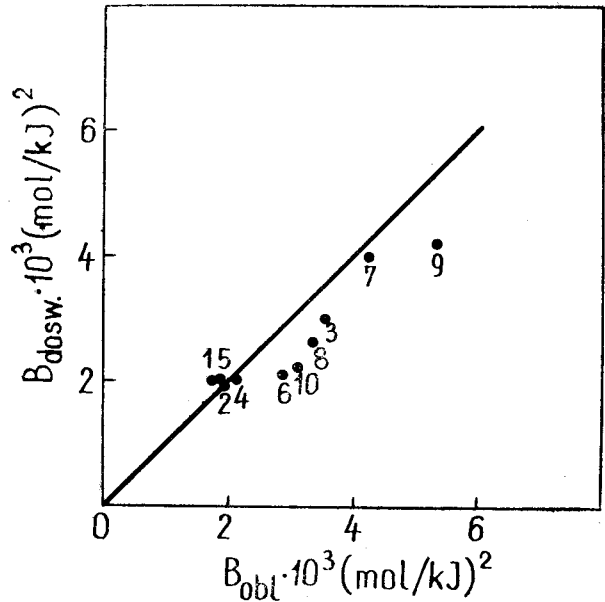
Tabela 2

PORÓWNANIE PARAMETRÓW RÓWNAŃ DR (13) I LF (14), ORAZ PARAMETRÓW WYZNACZONYCH ZA POMOCĄ METODY α_s DLA ADSORPCJI BENZENU NA RÓŻNYCH WĘGLACH AKTYWNYCH

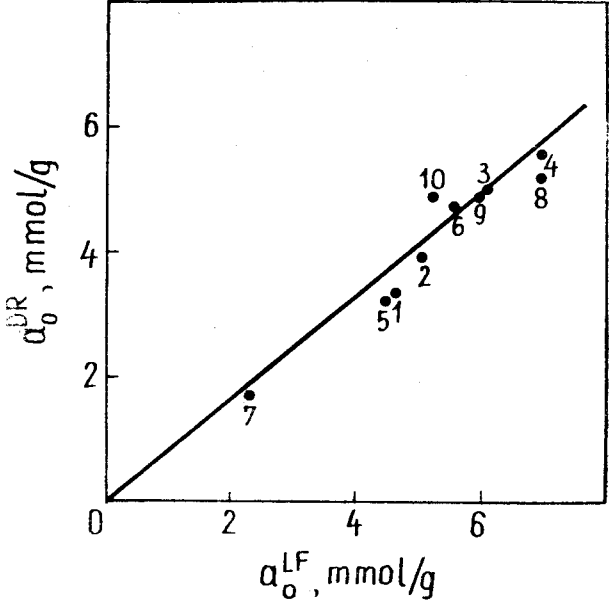
Symbol węgla aktywnego	Parametry dla metody α_s		Parametry równania DR (13)			Parametry równania LF (14)			
	a^α_o	S^α_{me}	DR a_o	$B \cdot 10^3$	SD	LF a^α_o	$\overline{K}$	m	SD
	mmol/g	m ² /g	mmol/g	(mol/kJ) ²		mmol/g	1/mmHg		
AG5	3,92	84	3,33	2,03	0,161	4,70	2,60	0,29	0,061
AC12	4,20	130	3,90	1,93	0,143	5,04	6,37	0,31	0,087
T	5,64	40	4,99	2,94	0,287	6,10	3,16	0,41	0,231
CWZ3	6,30	166	5,55	1,98	0,204	6,99	7,22	0,32	0,107
A2	3,72	127	3,20	2,03	0,147	4,49	2,79	0,29	0,058
NSW	4,78	135	4,75	2,04	0,063	5,07	20,80	0,37	0,043
BH	3,11	383	1,65	3,94	0,147	2,30	0,85	0,45	0,104
HS43	6,72	34	5,12	2,57	0,544	6,92	3,25	0,40	0,376
MERCK	5,67	145	4,84	4,02	0,373	5,99	1,54	0,51	0,290
RKD4	4,53	142	4,89	2,19	0,098	5,20	16,49	0,39	0,032

Do obliczeń parametrów równań DR i LF stosowano poprawione izoterm adsorpcji benzenu, uwzględniające tylko adsorpcję w mikroporach. Od globalnej izotermy (a) odjęto wartość adsorpcji w mezoporach, według zależności (7). Do określenia S_{me} wykorzystano wartości powierzchni właściwej mezoporów (S^α_{me}) wyznaczone według metody α_s , a funkcję γ obliczono według zależności (5). Na podstawie poprawionych izoterm adsorpcji $a_{mi}(p/p_0)$ wyznaczono parametry równań Du-

binina-Raduszkiewicza (13) i Langmuira-Freundlicha (14). Tabela 2 zawiera parametry tych równań i wartości odchyłeń standardowych (SD) izoterm teoretycznych, w stosunku do izoterm doświadczalnych. Porównanie tych wartości wskazuje, że w każdym przypadku równanie LF lepiej opisuje dane doświadczalne niż równanie DR. Na rysunku 1 przedstawiona jest zależność parametru strukturalnego B_{dosw} , odpowiadającego równaniu DR, w funkcji parametru B_{obl} ,



Rys. 1. Zależność parametru strukturalnego B_{dosw} , odpowiadającego równaniu Dubinina-Raduszkiewicza (13), od parametru B_{obl} , obliczonego na podstawie zależności (16), gdzie m jest parametrem równania Langmuira-Freundlicha (14). Cyfry odpowiadają węglom aktywnym przedstawionym w tabeli 1.



Rys. 2. Zależność granicznej wartości adsorpcji w mikroporach (a_o^{DR}) — parametru równania Dubinina-Raduszkiewicza (13) od pojemności adsorpcyjnej mikroporów (a_o^{LF}) — parametru równania Langmuira-Freundlicha (14). Cyfry odpowiadają węglom aktywnym przedstawionym w tabeli 1.

obliczonego na podstawie zależności (16), gdzie m jest parametrem równania LF. Linia prosta odpowiada korelacji teoretycznej. Numery punktów doświadczalnych odpowiadają węglom przedstawionym w tabeli 1. Prezentowane dane doświadczalne w sposób zadowalający potwierdzają poprawność teoretycznej zależności pomiędzy parametrem B równania DR i parametrem m równania LF, opisanej równaniem (16).

Na rysunku 2 przedstawiona jest zależność granicznej wartości adsorpcji w mikroporach (a_0^{DR} — parametru równania DR) w funkcji pojemności adsorpcyjnej mikroporów (a_0^{LF} — parametru równania LF). Punkty doświadczalne, odpowiadające kolejnym węglom aktywnym, potwierdzają poprawność teoretycznego równania (17), układając się w sposób zadowalający wokół linii prostej. Oba rysunki stanowią doświadczalną ilustrację istnienia prostych zależności pomiędzy parametrami obu analizowanych równań.

Podsumowanie

W niniejszej pracy wykazano, że równanie Langmuira-Freundlicha może być brane pod uwagę jako alternatywna zależność w stosunku do równania Dubinina-Raduszkiewicza. Oba równania wykazują podobny przebieg w szerokim zakresie ciśnień względnych z małymi błędami aproksymacji izoterm doświadczalnych. Niższe wartości odchylenia standardowego uzyskano we wszystkich przypadkach dla równania LF.

Zbieżność równań DR i LF pozwoliła na wyrowadzenie zależności pomiędzy strukturalnymi parametrami obu tych równań. Zależności te zweryfikowano na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji par benzenu na węglach aktywnych. Jedną z tych zależności jest funkcja pomiędzy parametrem niejednorodności (m) równania LF a liniowym wymiarem (x) mikroporów. Funkcja ta jest obiecująca do sformułowania równania, służącego do opisu adsorpcji na niejednorodnych adsorbentach mikroporowatych.

Ponieważ równanie LF można sprowadzić do równania Langmuira (kiedy adsorbent staje się energetycznie jednorodny), więc równanie LF ma ściśle podstawy termodynamiczne. Porównanie równania LF z równaniem DR dostarcza nowych teoretycznych argumentów odnośnie fizycznej interpretacji równania DR i jego stosowalności do opisu adsorpcji na mikroporowatych ciałach stałych.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. SWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Węgiel aktywny, WNT Warszawa 1985.
2. A. L. KOWAL: O adsorpcji. Ochrona Środowiska, 1987, nr 2—3/(32—33), s. 5—7.
3. D. H. EVERETT, J. C. POWL: Adsorption in slit-like cylindrical micropores in the Henry's law region. J. Chem. Soc. Trans. Faraday I, 1976, Vol. 72, p. 619—636.
4. M. M. DUBININ: Adsorption in micropores. J. Colloid Interface Sci., 1967, Vol. 23, p. 487—499.
5. M. M. DUBININ, W. A. ASTACHOW: Rozwicie przedstawień ob objemnom zapolnieniu mikropor pri adsorbции gazow i parow mikroporistymi adsorbentami. 1. Uglerodnyje adsorbenty. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim., 1971, T. 71, s. 5—11.
6. M. JARONIEC, J. A. JARONIEC: On the characterization of microporous adsorbents. Carbon, 1977, Vol. 15, p. 107—111.
7. M. JARONIEC, J. CHOMA: Characterization of heterogeneity of activated carbons by utilizing the benzene adsorption data. Materials Chem. Phys., 1986, Vol. 15, p. 521—536.
8. M. ROZWADOWSKI, R. WOJSZ: An attempt of determination of the structural heterogeneity of microporous adsorbents. Carbon, 1984, Vol. 22, p. 363—367.
9. M. M. DUBININ: Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. Carbon, 1985, Vol. 23, p. 373—380.
10. J. CHOMA, M. JARONIEC, J. PIOTROWSKA: On the mesopore correction of adsorption data used for characterizing microporous structure of activated carbons. Materials Chem. Phys., 1987, Vol. 18, p. 409—421.
11. K. S. W. Sing: Surface Area Determination (Ed. D. H. EVERETT). Butterworths, London 1970.
12. D. N. CHAKRAVARTI, N. R. DHAR: Adsorption of gases on solid surfaces. Kolloid Z., 1927, Vol. 43, p. 377—381.
13. M. M. DUBININ: Physical adsorption of gases and vapours in micropores. Progress in Surface and Membrane Sci., 1975, Vol. 9, p. 1—70.
14. M. JARONIEC, A. W. MARCZEWSKI: Relationships defining dependence between adsorption parameters of Dubinin-Astakhov and generalized Langmuir equations. J. Colloid Interface Sci., 1984, Vol. 101, p. 280—281.
15. M. M. DUBININ, T. S. JAKUBOW: Srawnitielnyj analiz opisania adsorbционных равновесий уравнениями теории объемного заполнения микropop i osmotičeskoj teorii adsorbции. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim., 1977, T. 77, s. 2428—2438.
16. J. CHOMA, M. JARONIEC, J. PIOTROWSKA: Distribution functions characterizing structural heterogeneity of activated carbons. Carbon, 1988, Vol. 26, p. 1—6.
17. M. M. DUBININ: Inhomogeneous microporous structures of carbonaceous adsorbents. Carbon, 1981, Vol. 19, p. 321—324.
18. M. JARONIEC, J. CHOMA: Characterization of activated carbons by distribution functions of adsorption potential and micropore dimension. Materials Chem. Phys., 1987, Vol. 18, p. 103—117.
19. J. CHOMA, H. JANKOWSKA, J. PIOTROWSKA, M. JARONIEC: A simple isotherm equation for describing gas adsorption on heterogeneous microporous solids. Monatsh. Chem., 1987, Vol. 118, p. 315—321.
20. M. JARONIEC, J. CHOMA: On the characterization of structural heterogeneity of microporous solids by discrete and continuous micropore distribution functions. Materials Chem. Phys., 1988, Vol. 19, p. 267—289.
21. H. JANKOWSKA, A. SWIĄTKOWSKI, S. ZIĘTEK: Otrzymywanie węgla o powierzchni zmodyfikowanej siarką metodą fluidalną. Biuletyn WAT, 1977, T. 26, s. 131—137.

APPLICATION OF THE LANGMUIR-FREUNDLICH EQUATION FOR CHARACTERIZING THE MICROPOROUS STRUCTURE OF ACTIVATED CARBONS

Application of the Dubinin-Radushkevich (DR) and Langmuir-Freundlich (LF) equations for describing adsorption on microporous solids is presented on the basis of the experimental isotherms of benzene adsorption on activated carbons of various porous structure. The α_s -method is used for extracting adsorption in the micropores from the global adsorption

isotherm. Simple analytical dependences between the parameters of the DR and LF equations are studied. It is shown that the LF equation is useful for describing the volume filling of the micropores. The existence of the correlation between the parameters of the thermodynamical LF equation and the semi-empirical DR equation confirms the utility of the DR equation for describing adsorption in the micropores. This correlation permits definition of the dependence between the LF heterogeneity parameter and the micropore dimension, which is useful for characterizing the microporous structure of activated carbons.