

Jerzy Choma
Mieczysław Jaroniec
Wanda Burakiewicz-Mortka

BADANIA STRUKTURY POROWATEJ WĘGLI AKTYWNYCH NA PODSTAWIE ADSORPCJI BENZENU Z FAZY GAZOWEJ I CIEKŁEJ

Poszukiwanie metod precyzyjnego opisu struktury porowatej węgla aktywnych ma już dziś swoją historię, a mimo to ciągle jeszcze jest przedmiotem badań. Wynika to niewątpliwie z faktu bardzo różnorodnego stosowania węgla aktywnego, a także z konieczności optymalnego jego wykorzystywania [1]. Racjonalne wykorzystanie węgla aktywnego wymaga znajomości jego struktury porowatej oraz umiejętności ilościowego opisu tej struktury. W badaniach struktury porowatej różnych adsorbentów szeroko stosowane są metody adsorpcyjne; w tym z fazy gazowej [2] i ciekłej [3—6]. W badaniach adsorpcyjnych z fazy gazowej zazwyczaj benzen przyjmowany jest za substancję standardową, dobrze charakteryzującą właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego. Natomiast w przypadku adsorpcji z roztworów wodnych brak jest zgodności w wytypowaniu takiej substancji.

W niniejszej pracy porównano rezultaty opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie pomiarów adsorpcji benzenu z fazy gazowej i z wodnych roztworów, wykorzystując najnowsze osiągnięcia teorii adsorpcji na niejednorodnych adsorbentach mikroporowatych. Wiadomo, że podczas adsorpcji z jednoskładnikowej fazy gazowej cała objętość porów zostaje zapełniona cząsteczkami tego składnika. Podczas adsorpcji z roztworu benzen-woda, będącego układem dwuskładnikowym, energia adsorpcyjnego oddziaływania cząsteczek substancji organicznej z atomami węgla w węglu aktywnym jest znacznie większa od energii oddziaływania tych atomów z cząsteczkami wody. W wyniku tego, w procesie objętościowego zapełniania mikroporów cząsteczki wody będą wypierane i przemieszczane do środkowej części objętości poru, podczas gdy cząsteczki substancji organicznej — benzenu — będą lokowały się w pobliżu ścianek mikroporów, jak najbliższej atomów węgla [7]. W związku z tym powstaje pytanie: w jaki sposób na wyznaczenie parametrów struktury porowatej węgla aktywnego wpływa tak różny mechanizm procesów adsorpcyjnych z fazy gazowej i ciekłej? Odpowiedź na to pytanie była głównym celem niniejszej pracy.

Metodyka badań

Do badań wytypowano trzy granulowane (0,5 mm) węgle aktywne oznaczone symbolami RIAA, RIB i RIC, produkowane w holenderskiej firmie Norit

i przeznaczone do oczyszczania powietrza i wody. Izotermy adsorpcji benzenu z fazy gazowej zmierzono w temp. 20°C metodą grawimetryczną za pomocą wag sorpcyjnych McBaina-Bakra, a wyniki tych pomiarów przedstawiono w pracy [8]. Izotermy adsorpcji benzenu z roztworów wodnych na węglach aktywnych zmierzono w temp. 20°C według następującego sposobu:

Próbki badanych węgla aktywnych suszono w temp. 110°C w ciągu 3h i przechowywano w eksykatorze próżniowym. Wodne roztwory benzenu o różnych stężeniach przygotowywano poprzez rozcieńczanie nasyconego roztworu benzenu w wodzie w temp. 20°C. Do przygotowania nasyconego roztworu benzenu w wodzie wykorzystano metodę Bohona i Claussena [9]. Stężenia przygotowanych wodnych roztworów benzenu oznaczano metodą spektrofotometryczną dla $\lambda = 254,5$ nm za pomocą spektrofotometru Zeissa VSU-2P, stosując kuwety o różnej grubości, w celu uniknięcia rozcieńczania roztworów podczas pomiarów spektrofotometrycznych. Stężenie roztworu obliczano ze wzoru Beera-Waltera:

$$c = A/\epsilon l \quad (1)$$

gdzie: c jest stężeniem benzenu w wodzie w mol/dm³; A — absorbancją ϵ — molowym współczynnikiem absorpcji w dm³/cm·mol; l jest grubością warstwy absorbującej w cm.

Na podstawie doniesień literaturowych [10—12] wartość molowego współczynnika absorpcji przyjęto jako równą 200 dm³/cm·mol.

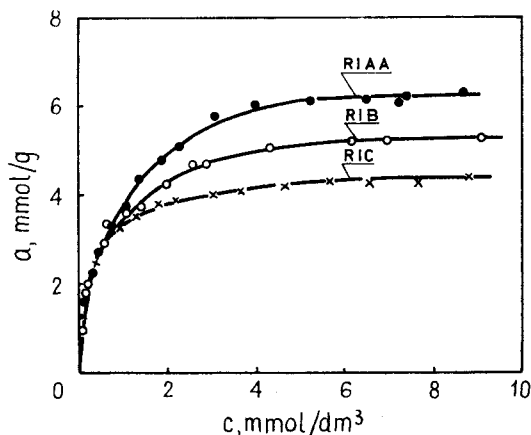
Do serii roztworów o objętości 200 cm³ o ściśle określonych stężeniach benzenu w wodzie, umieszczonych w okrągłodennych kolbach, szczelnie zamkniętych korkami teflonowymi, wprowadzano próbki badanych węgla aktywnych o masie ok. 0,2 g. Tak przygotowane mieszaniny umieszczano w wytrząsarce termostатовanej wodą i wytrząsano w temp. 20°C przez trzy doby (czas ustalania się równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej w badanych układach określony doświadczalnie). Następnie w badanych roztworach mierzono równowagowe stężenie benzenu (c). Równolegle, również po trzech dobach, oznaczano stężenie benzenu w roztworze w „ślepych” próbkach — bez węgla aktywnego. Ilość benzenu zaadsorbowanego na węglu aktywnym (w mmol/g) określano z różnicy stężeń benzenu w roztworze wodnym przed i po adsorpcji korzystając z zależności:

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

Doc. dr hab. inż. J. Choma, dr W. Burakiewicz-Mortka; Instytut Chemii Wojskowej Akademii Technicznej, ul. S. Kaliskiego 217, 00-908 Warszawa.
Prof. dr hab. M. Jaroniec; Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M.C.-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

gdzie: c_0 jest stężeniem molowym benzenu w wodzie przed adsorpcją, V jest objętością wodnego roztworu benzenu w dm^3 , m — masą węgla aktywnego w g.

Wyniki pomiarów dla trzech badanych węgli aktywnych są przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Doświadczalne izotermy adsorpcji benzenu z roztworów wodnych na węglu aktywnym w temp. 20°C.

Dyskusja wyników badań

W 1986 r. Jaroniec i Choma [13] zaproponowali proste równanie izotermy do opisu adsorpcji par i gazów na bardzo niejednorodnych mikroporowatych ciałach stałych. Równanie to wyprowadzono wykorzystując do opisu adsorpcji w jednorodnych mikroporach równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR) i stosując funkcję rozkładu gamma do reprezentacji strukturalnej niejednorodności mikroporów. Intensywne teoretyczne i eksperymentalne badania (praca [2] i literatura tam cytowana) pokazały dużą przydatność tego równania izotermy adsorpcji do charakterystyki strukturalnej i energetycznej niejednorodności mikroporowatych węgli aktywnych. W późniejszych teoretycznych badaniach nad opisem adsorpcji gazów na niejednorodnych mikroporowatych ciałach stałych zaproponowano bardziej ogólną postać równania izotermy Jarońca-Chomy (JC) [14]. Ogólna postać równania JC została otrzymana poprzez wykorzystanie równania izotermy adsorpcji Dubinina-Astachowa (DA) do reprezentacji adsorpcji par i gazów w jednorodnych mikroporach. W niniejszej pracy wykorzystano osiągnięcia teorii adsorpcji na niejednorodnych adsorbentach do opisu adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej na węglach aktywnych. Ogólna postać równania izotermy adsorpcji JC może być przedstawiona w następującej formie:

$$a = a^0 [1 + (A/\beta p)^n]^{-1/n} \quad (3)$$

gdzie: a jest ilością zaadsorbowanej substancji dla ciśnienia p (lub stężenia c) w temperaturze bezwzględnej T , a^0 jest graniczną wartością adsorpcji, β — współczynnikiem podobieństwa charakteryzującym rodzaj adsorbentu (dla benzenu $\beta = 1$), ρ i v są parametrami funkcji rozkładu, n jest wykładni-

kiem potęgi w równaniu DA (w naszych rozważaniach $n = 3$), A jest potencjałem adsorpcyjnym wyrażonym następującymi wzorami:

— w przypadku adsorpcji z fazy gazowej:

$$A = RT \ln(p_0/p) \quad (4)$$

gdzie: p_0 jest ciśnieniem pary nasyconej, a R — uniwersalną stałą gazową;

— w przypadku adsorpcji z fazy ciekłej:

$$A = RT \ln(c_0/c) \quad (5)$$

gdzie: c jest stężeniem substancji rozpuszczonej, c_0 — stężeniem substancji rozpuszczonej w nasyconym roztworze.

W celu wyznaczenia parametrów struktury porowatej badanych węgli aktywnych izotermy adsorpcji benzenu z fazy gazowej i z roztworów wodnych na tych węglach aktywnych opisano za pomocą równania JC (3). W opisie tym założono, że cała ilość adsorbentu wypełnia mikropory. Nie brano pod uwagę adsorpcji na powierzchni mezoporów, gdyż nie mając standardowej izotermy adsorpcji benzenu z roztworów wodnych na nieporowatym materiale węglowym nie można było uwzględnić adsorpcji w mezoporach tych węgli. Doświadczalne punkty izotermy adsorpcji benzenu z fazy gazowej opisano równaniem JC (3) dla wartości $p/p_0 < 0,2$, a dla adsorpcji benzenu z fazy ciekłej dla wartości $c/c_0 < 0,25$.

Tabela 1

Parametry struktury porowatej węgli aktywnych wyznaczone na podstawie opisu izotermy adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej za pomocą równania Jarońca-Chomy (3)

Węgiel aktywny	a^0 mmol/g	ρ kJ/mol	v
faza gazowa			
RIAA	7,169	11,67	2,30
RIB	5,324	15,63	2,60
RIC	4,487	17,64	2,71
faza ciekła			
RIAA	6,768	7,94	2,88
RIB	5,407	9,88	3,01
RIC	4,351	19,15	11,47

Parametry równania JC (3): a^0 , ρ i v przedstawione są w tabeli 1. Wartości te wskazują, że po pierwsze — węgle te znacznie różnią się właściwościami adsorpcyjnymi (najlepsze właściwości ma węgiel aktywny RIAA, a najgorsze węgiel RIC), po drugie — jeśli chodzi o graniczną adsorpcję a^0 , odpowiadającą danemu węglowi aktywnemu, to wartość wyznaczona na podstawie adsorpcji benzenu z fazy gazowej niewiele różni się od wartości wyznaczonej na podstawie adsorpcji z fazy ciekłej i po trzecie — pozostałe dwa parametry równania JC (3), opisujące funkcję rozkładu mikroporów ρ i v , różnią się znacznie dla adsorpcji z obu faz.

Równanie Jarońca-Chomy (3) jest obowiązujące dla funkcji rozkładu mikroporów, będącej funkcją gamma o następującej postaci:

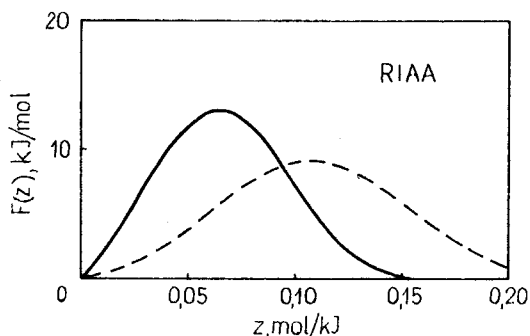
$$F(z) = \frac{n\rho^v}{\Gamma(v/n)} z^{v-1} \exp[-(\rho z)^n] \quad (6)$$

gdzie: z jest odwrotnością charakterystycznej energii adsorpcji E_0 ($z \equiv 1/E_0$) i jest proporcjonalne do połowy szerokości płaskiej mikroporowatej szczeliny x , a Γ jest funkcją specjalną gamma.

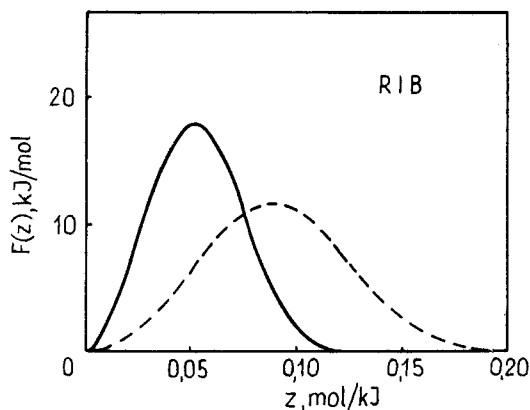
W przypadku adsorpcji z fazy gazowej E_0 charakteryzuje układ węgiel aktywny — benzen, podczas gdy w przypadku adsorpcji z fazy ciekłej E_0 charakteryzuje układ węgiel aktywny — roztwór benzenu w wodzie, w którym cząsteczki benzenu konkurują z cząsteczkami wody o miejsce adsorpcyjne na powierzchni węgla. Należy tu zwrócić uwagę, że E_0 wyznaczone dla danych adsorpcji z fazy gazowej różni się od tego wyznaczonego dla danych adsorpcji z fazy ciekłej.

Na rysunkach 2—4 przedstawione są funkcje $F(z)$ obliczone na podstawie zależności (6) i parametrów ρ i v zamieszczonych w tabeli 1 dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej na badanych węglach aktywnych. Funkcje rozkładu gamma mikroporów $F(z)$ dla przypadku adsorpcji benzenu z fazy ciekłej przesunięte są w kierunku większych wartości z . Może wskazywać to na trudniejszy dostęp cząsteczek benzenu do mikroporów zawierających także cząsteczki wody w przypadku adsorpcji z fazy ciekłej.

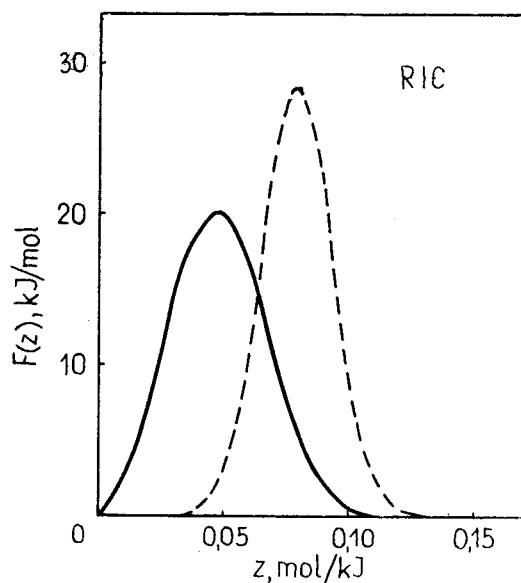
W przypadku adsorpcji z fazy gazowej znane są doświadczalne zależności pomiędzy E_0 oraz połową szerokości płaskich mikroporowatych szczelin x [15].



Rys. 2. Funkcje rozkładu mikroporów $F(z)$ obliczone na podstawie zależności (6) dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej (linia ciągła) i z roztworów wodnych (linia przerywana) na węglu aktywnym RIAA



Rys. 3. Funkcje rozkładu mikroporów $F(z)$ obliczone na podstawie zależności (6) dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej (linia ciągła) i z roztworów wodnych (linia przerywana) na węglu aktywnym RIB



Rys. 4. Funkcje rozkładu mikroporów $F(z)$ obliczone na podstawie zależności (6) dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej (linia ciągła) i z roztworów wodnych (linia przerywana) na węglu aktywnym RIC

Wówczas można funkcję rozkładu mikroporów $F(z)$ przetransformować na funkcję rozkładu mikroporów $J(x)$. Jak dotychczas nie ma takiej relacji dla adsorpcji z fazy ciekłej i w tym przypadku przeliczenie funkcji $F(z)$ na funkcję $J(x)$ jest obecnie niemożliwe. Dla adsorpcji z fazy gazowej zależność pomiędzy $z = 1/E_0$ i połową szerokości płaskiej mikroporowatej szczeliny x może być najprościej wyrażona w następujący sposób [15]:

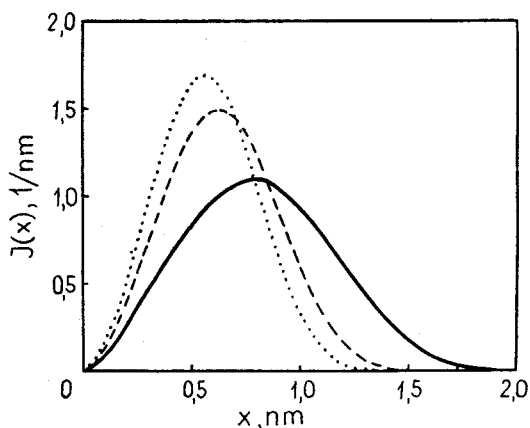
$$z = 1/E_0 = x/k \quad (7)$$

gdzie: k jest stałą równą $12 \text{ kJ} \cdot \text{nm/mol}$.

Zależność (7) daje następujące równanie dla funkcji rozkładu mikroporów względem ich wymiaru liniowego:

$$J(x) = \frac{n\xi}{\Gamma(v/n)} x^{v-1} \exp[-(\xi x)^n] \quad (8)$$

gdzie: $\xi = \rho/k$ a v są parametrami funkcji rozkładu $J(x)$.



Rys. 5. Porównanie funkcji rozkładu mikroporów $J(x)$ obliczonych na podstawie zależności (8) dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej na węglach RIAA (linia ciągła), RIB (linia przerywana) oraz RIC (linia kropkowana)

Na rysunku 5 porównano funkcje rozkładu $J(x)$ obliczone na podstawie zależności (8) dla parametrów $\varrho(\xi)$ i v , zamieszczonych w tabeli 1 dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej na badanych węglach aktywnych. Funkcje rozkładu $J(x)$ podobnie jak funkcje $F(z)$ charakteryzują strukturalną niejednorodność mikroporów węgla aktywnych.

Podsumowanie

Porównawcze badania adsorpcji benzenu z fazy gazowej i z roztworów wodnych na węglach aktywnych o zróżnicowanej strukturze porowatej wskazują na istotne różnice w mechanizmie procesu adsorpcyjnego dla obu faz. Ma to wyraźny wpływ na uzyskiwane wartości parametrów struktury porowatej węgla aktywnych, a tym samym na ich funkcje rozkładu $F(z)$, charakteryzujące niejednorodność strukturalną. Jedynie zbliżone, w przypadku adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej, są wartości granicznej adsorpcji opisujące w sposób globalny właściwości adsorpcyjne danego węgla aktywnego. Uzyskane wyniki wskazują na konieczność zachowania daleko idącej ostrożności w interpretacji danych adsorpcyjnych, szczególnie w przypadku adsorpcji z fazy ciekłej, gdzie konkurencyjny charakter tej adsorpcji powoduje otrzymanie parametrów istotnie różniących się od tych dla adsorpcji z fazy gazowej, gdzie mamy do czynienia tylko z układem powierzchnia węgla — cząsteczki benzenu, które nie muszą konkurować z innymi cząsteczkami o zajęcie miejsc adsorpcyjnych.

Praca została w części sfinansowana z funduszy Resortowego Programu Badań Podstawowych RP. I.08.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. WNT Warszawa, Ellis Horwood Ltd, Chichester 1990 (w druku).
2. 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. THROWER), Marcel Dekker, New York, 1989, Vol. 22, p. 197—243.
3. A. ŚWIĄTKOWSKI, J. GOWOREK: Studies on the adsorption equilibrium in the system benzene-methanol/deoxidized active carbon. Carbon, 1987, Vol. 25, p. 333—336.
4. P. MAGNE, P. L. WALKER, Jr.: Phenol adsorption on activated carbons: application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol. Carbon, 1986, Vol. 24, p. 101—107.
5. H. ODA, CH. YOKOKAWA: Adsorption of aromatic amines and o-substituted derivatives of phenol from organic solutions by activated carbons — effect of surface acidity. Carbon, 1983, Vol. 21, p. 484—489.
6. M. M. SELIM, TH. A. EL-NABARAWY, T. M. GHAZY, T. FARID: The relation between the adsorption characteristic of polar organic compounds (alcohols and acids) and their orientation polarization on activated carbon. Carbon, 1981, Vol. 19, p. 161—165.
7. T. M. LEWCZENKO, T. N. KAKAULINA, A. M. KOGANOWSKI: Srovnieniye metodov opredeleniya parametrov poristoy struktury uglerodnykh adsorbentov. Zhurnal fizicheskoy khimii, 1978, t. 50, s. 664—667.
8. J. CHOMA, M. JARONIEC, S. ZIĘTEK: Adsorpcja benzenu na węglach aktywnych. Ochrona Środowiska, 1989, nr 2(39), s. 5—9.
9. R. L. BOHON, W. F. CLAUSSEN: The solubility of aromatic hydrocarbons in water. J. Am. Chem. Soc., 1951, Vol. 73, p. 1571—1578.
10. D. E. METZLER, E. E. SNELL: Spectra and ionization constants of the vitamin B₆ group and related 3-hydroxypyridine derivatives. J. Am. Chem. Soc., 1955, Vol. 77, p. 2431—2437.
11. N. S. BAYLISS, L. HULME: Solvent effects in the spectra of benzene, toluene and chlorobenzene at 2600 and 2000 Å. Australian J. Chem., 1953, Vol. 6, p. 257—277.
12. T. NOWICKA-JANKOWSKA, E. WIETESKA, K. GORCZYŃSKA, A. MICHALIK: Spektrometria UV/VIS w analizie chemicznej. PWN, Warszawa 1988.
13. 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.
14. J. CHOMA, M. JARONIEC, S. ZIĘTEK: Application of the generalized Jaroniec-Choma isotherm equation for describing benzene adsorption on activated carbons. Materials Chem. Phys., 1990, Vol. 25, p. 323—330.
15. M. JARONIEC, X. LU, R. MADEY, J. CHOMA: Evaluation of structural heterogeneities and surface irregularities of microporous solids. Materials Chem. Phys., 1990, Vol. 26, p. 87—97.

INVESTIGATING THE POROUS STRUCTURES OF ACTIVATED CARBONS BY BENZENE ADSORPTION FROM GAS AND LIQUID PHASES

The porous structure of activated carbons was investigated by benzene adsorption from gas and liquid phases. The experimental adsorption isotherms for three activated carbons (Norit) were established in terms of the Jaroniec-Choma equation, which describes adsorption on heterogeneous microporous solids. The parameters of the equation

and relevant distribution functions $F(z)$ were calculated. Comparison of results for adsorption from gas phase and liquid phase has revealed similar values of the limiting adsorption and different values of the structural parameters ϱ and v . The distribution functions $F(z)$ obtained from liquid phase adsorption data are shifted towards higher values of z , as compared to the distribution functions for gas phase adsorption. This finding calls for a careful interpretation of the experimental adsorption isotherms, specifically those established in terms of liquid phase adsorption data.