

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec, Wanda Burakiewicz-Mortka

Charakterystyka strukturalnej i energetycznej niejednorodności mikroporowatych węgli aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej

Węgla aktywne, a ostatnio także aktywne włókna węglowe, mogą odgrywać podstawową rolę w oczyszczaniu powietrza i uzdatnianiu wody. Dlatego zainteresowanie badawcze i użytkowe tymi materiałami, jako specyficznymi adsorbentami węglowymi, wciąż jeszcze jest bardzo duże.

Do charakterystyki mikroporowatych struktur węgli aktywnych i aktywnych włókien węglowych najczęściej wykorzystywane są pomiary adsorpcyjne z fazy gazowej [1-5]. Zazwyczaj stopień wypełnienia przestrzeni adsorpcyjnej mikroporów θ wyrażany jest za pomocą malejącej funkcji potencjału adsorpcyjnego A (tj. swobodnej energii Gibbsa wziętej ze znakiem minus, ΔG):

$$A = -\Delta G = RT \ln (p_0/p) \quad (1)$$

gdzie p i p_0 są odpowiednio ciśnieniem równowagowym i ciśnieniem pary nasyconej adsorbentu, T jest temperaturą bezwzględną, R jest uniwersalną stałą gazową.

Dla mikroporowatych węgli aktywnych, aktywnych włókien węglowych, zeolitów i innych mikroporowatych adsorbentów charakterystyczna krzywa adsorpcji, opisywana funkcją $\theta(A)$, dość dobrze spełnia warunek temperaturowej niezależności, tzn. pochodna $(\partial A/\partial T)_\theta$ (dla stałego θ) jest równa zero.

W ciągu ostatniego dziesięciolecia ukazało się wiele prac, w których autorzy proponowali najróżniejsze metody wyznaczania funkcji rozkładu mikroporów dla adsorbentów

węglowych na podstawie doświadczalnych pomiarów adsorpcji par i gazów, ze szczególnym wyróżnieniem adsorpcji benzenu i azotu [6-10]. Duża liczba prac publikowanych w tej dziedzinie świadczy o przydatności danych adsorpcyjnych, mierzonych dla granicy faz ciało stałe-gaz, do charakterystyki strukturalnej i powierzchniowej niejednorodności adsorbentów. Chociaż adsorpcja na granicy faz ciało stałe-ciecz odgrywa równie ważną rolę w procesach przemysłowych jak i adsorpcja z fazy gazowej, to jednak pomiary adsorpcyjne z fazy ciekłej, nawet te z rozcieńczonych roztworów wodnych, rzadko znajdują zastosowanie do charakterystyki mikroporowatych struktur materiałów węglowych [11-13]. W dotychczasowej literaturze za mało jest prac traktujących o korelacji pomiędzy adsorpcją z fazy gazowej i ciekłej. Chcąc uzupełnić tę lukę podjęto próbę charakterystyki strukturalnej i energetycznej niejednorodności mikroporowatych węgli aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych. Wyniki te porównano z rezultatami uzyskanymi na podstawie adsorpcji z fazy gazowej.

Wcześniejsze badania wykazały [14,15], że adsorpcja przebiegająca na jednorodnych mikroporowatych węglach aktywnych (charakteryzujących się stosunkowo wąską funkcją rozkładu mikroporów) jest dobrze opisywana za pomocą równania Dubinina-Astachowa (DA) z wykładnikiem potęgi $n=3$:

$$\theta(A) = \exp [-(A/\beta E_0)^3] \quad (2)$$

Równanie (2) jest półempiryczną zależnością, w której potencjał adsorpcyjny A jest zdefiniowany za pomocą równania (1), a θ jest stosunkiem ilości substancji zaadsorbowanej w mikroporach pod ciśnieniem względnym adsorbentu p/p_0 i w temperaturze T do pojemności adsorpcyjnej mikroporów (tj. $\theta(A) = a/a_0$), zaś E_0 jest charakterystyczną energią adsorpcji standardowego adsorbentu (zazwyczaj jest

nim benzen) [1]. Współczynnik podobieństwa β określa różnicę pomiędzy charakterystycznymi krzywymi adsorpcji dla badanego adsorbentu i adsorbentu standardowego (benzen) i jest zdefiniowany jako stosunek charakterystycznych energii adsorpcji danego adsorbentu i adsorbentu standardowego E_0 :

$$\beta = E/E_0 \quad (3)$$

Dubinina [7] zaproponował, by wartość β dla benzenu przyjmować jako równą jedności ($\beta=1,0$). Doświadczalnie stwierdzono [11], że równanie Dubinina–Astachowa (2) może być też stosowane do opisu adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na jednorodnych węglach aktywnych. W tym przypadku jednak potencjał adsorpcyjny A^* jest zdefiniowany następująco:

$$A^* = RT \ln (c_0/c) \quad (4)$$

gdzie c_0 i c są odpowiednio stężeniem substancji w nasyconym roztworze i równowagowym stężeniem tej substancji. Ponieważ potencjały adsorpcyjne w układach ciało stałe–gaz (1) i ciało stałe–ciecz (4) zostały zdefiniowane względem różnych stanów odniesienia, więc logicznymi wydają się różne wartości charakterystycznych energii adsorpcji dla obu tych układów.

Zdecydowana większość węgli aktywnych zawiera w swej strukturze niejednorodne mikropory, tj. mikropory charakteryzujące się stosunkowo szeroką funkcją rozkładu. Wyniki doświadczeń wskazują, że objętościowe zapełnianie niejednorodnych mikroporowatych węgli aktywnych może być opisane za pomocą następującego równania całkowego:

$$\theta(A) = \int_0^\infty \exp[-(zA/\beta)^3] F(z) dz \quad (5)$$

gdzie $z=1/E_0$ oraz $F(z)$ jest funkcją rozkładu parametru energetycznego z , przy czym zmienna z jest związana z wymiarem liniowym mikroporów x ; w przypadku węgli aktywnych x jest połową szerokości płaskiej mikroporowatej szczeliny dla szczelinowego modelu mikroporów.

Zależności funkcyjne dla adsorpcji na niejednorodnych mikroporowatych węglach aktywnych, jakie uzyskuje się na podstawie równania całkowego (5), w głównej mierze są zdeterminowane postacią funkcji rozkładu $F(z)$. Chociaż taka procedura otrzymywania równań globalnej izoterm adsorpcji wydaje się stosunkowo prosta, to jednak często pojawiają się trudności wynikające z niezbyt pewnego, doświadczonego uzasadnienia dla założonej funkcji rozkładu $F(z)$. Przegląd prac wykorzystujących najróżniejsze funkcje rozkładu $F(z)$ [16] wydaje się wskazywać, że dobrą reprezentacją rozkładu mikroporów węgli aktywnych jest funkcja rozkładu gamma, która daje proste wyrażenie dla $\theta(A)$ oraz dla innych funkcji termodynamicznych. Funkcja ta może być zapisana w następujący sposób:

$$F(z) = 3p^v/\Gamma(v/3) z^{v-1} \exp[-(pz)^3] \quad (6)$$

gdzie $v > -1$ i $p > 0$ są parametrami funkcji rozkładu $F(z)$, mającymi prosty związek ze średnią wartością $\bar{z}$ i dyspersją σ_z [17].

Równanie całkowite (5), po uwzględnieniu funkcji rozkładu $F(z)$ (6), prowadzi do następującego równania izoterm adsorpcji:

$$\theta(A) = [1 + (A/\beta p)^3]^{-v/3} \quad (7)$$

Równanie (7) jest zależnością analogiczną do równania Jaronieca–Chomy (JC) [6], tylko wykładnik potęgi w tym równaniu $n=3$, zamiast $n=2$, jak to ma miejsce w równaniu JC. Różnica ta wynika z wykorzystania nieco innego równania dla lokalnej izoterm adsorpcji w całkowym równaniu (5). W przypadku równania JC zastosowano równanie izoterm Dubinina–Raduszkiewicza z $n=2$, natomiast w przypadku równania (7) — zależność Dubinina–Astachowa z $n=3$. Obszerne eksperymentalne badania z zastosowaniem adsorbentów, których cząsteczki istotnie różnią się swoimi wymiarami wykazały, że równanie Dubinina–Astachowa jest lepszą zależnością do opisu lokalnej izoterm adsorpcji w jednorodnych mikroporach, natomiast równanie Dubinina–Raduszkiewicza jest odpowiedniejsze dla materiałów posiadających niewielką strukturalną niejednorodność. Poprzednie badania wykazały [5], że równanie JC jest dobrą matematyczną reprezentacją dla doświadczalnych izoterm adsorpcji różnych par i gazów (np. argonu, azotu, n-butanu, benzenu, dwutlenku węgla) na węglach aktywnych, ze szczególnym uwzględnieniem przemysłowych adsorbentów zawierających bardzo niejednorodne mikropory. Podobne wnioski można było wyciągnąć stosując równanie JC do opisu adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na mikroporowatych adsorbentach węglowych [18].

Zasadniczym celem niniejszej pracy było porównanie opisu izoterm adsorpcji benzenu z fazy gazowej i z rozcieńczonych roztworów wodnych dla serii mikroporowatych węgli aktywnych różniących się strukturą porowatą. W badaniach wykorzystano benzen, gdyż jest on często stosowany jako substancja standardowa do wyznaczania parametrów struktury porowatej węgli aktywnych. Wyniki pomiarów izoterm adsorpcji na granicy faz ciało stałe–gaz i ciało stałe–ciecz zostały wykorzystane do przeprowadzenia porównawczej charakterystyki mikroporowatości węgli aktywnych.

Metodyka badań

Równowagowe izoterm adsorpcji benzenu z fazy gazowej i z rozcieńczonych roztworów wodnych zmierzono w temperaturze 293 K dla ośmiu przemysłowych węgli aktywnych otrzymanych z następujących firm: Calgon Carbon (Pittsburgh, Pensylwania, USA), Barnebey–Cheney (Columbus, Ohio, USA) i Norit (Amersfoort, Holandia). Krótką charakterystykę tych adsorbentów przedstawiono w tabeli 1. Przed pomiarem izoterm adsorpcji próbki węgli zostały odgazowane pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 383 K w ciągu 3 godzin. Izoterm z fazy gazowej zostały zmierzone metodą grawimetryczną za pomocą wag sorpcyjnych McBaina–Bakra z kwarcowymi spiralami.

TABELA 1. PODSTAWOWE INFORMACJE O BADANYCH WĘGLACH AKTYWNYCH

Symbol węgla aktywnego	Powierzchnia BET m ² /g	Pochodzenie węgla	Charakterystyka węgla aktywnego
CAL	1.000	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do odbarwiania mieszanin cieklek
F-200	900	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do oczyszczania wody pitnej i do adsorpcji fenoli, detergentów i pestycydów
GW	900	Calgon Carbon Corp. Pittsburgh, PA, USA	Otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do oczyszczania wody pitnej
MI	1430	Bamebey–Cheney Comp., Columbus, Ohio, USA	Węgiel ziemowy; stosowany do adsorpcji z fazy gazowej
PC	980	Bamebey–Cheney Comp., Columbus, Ohio, USA	Węgiel ziemowy; stosowany do adsorpcji z fazy cieklej
RIAA	1.500	Norit Comp., Amersfoort, Holandia	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach ziaren 0,5 mm; stosowany do adsorpcji z fazy cieklej
RIB	1.150	Norit Comp., Amersfoort, Holandia	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach ziaren 0,5 mm; stosowany do adsorpcji z fazy cieklej
RIC	980	Norit Comp., Amersfoort, Holandia	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach ziaren 0,5 mm; stosowany do adsorpcji z fazy cieklej

Pomiary adsorpcyjne z fazy cieklej zostały wykonane według następującej procedury. Rozcieńczone roztwory benzenu w wodzie, o różnych stężeniach, otrzymywano z nasyconego roztworu benzenu w wodzie poprzez jego rozcieńczanie. Do przygotowania nasyconego roztworu benzenu w wodzie wykorzystano metodę Bohona i Clausena [19]. Stężenia przygotowanych wodnych roztworów benzenu oznaczano metodą spektrofotometryczną dla $\lambda = 254,5$ nm za pomocą spektrofotometru Zeiss–Jena model VSU-2P. Do serii roztworów o objętości 200 cm³ o ściśle określonych stężeniach benzenu w wodzie, umieszczonych w okrągłodennych kolbach, szczelnie zamkniętych korkami teflonowymi, wsypywano próbki węgla aktywnych o dokładnie znanej masie (ok. 0,2 g). Tak przygotowane mieszaniny umieszczano w mechanicznej wytrząsarce termostatowanej wodą i wytrząsano w temperaturze 293 K przez 3 doby (czas ustalania się równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej w badanych układach określono doświadczalnie). Następnie w badanych roztworach mierzono równowagowe stężenie benzenu. Ilość benzenu zaadsorbowanego na węglu aktywnym — a (w mmol/g) — określano z różnicy stężeń benzenu w roztworze wodnym przed (c_i) i po (c) adsorpcji korzystając z zależności:

$$a = V(c_i - c)/m \quad (8)$$

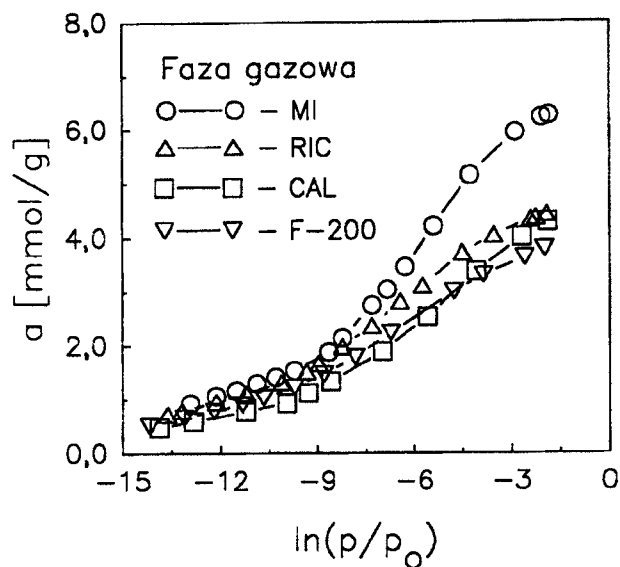
gdzie V jest objętością wodnego roztworu benzenu w dm³, zaś m jest masą próbki węgla aktywnego w g.

Dyskusja wyników

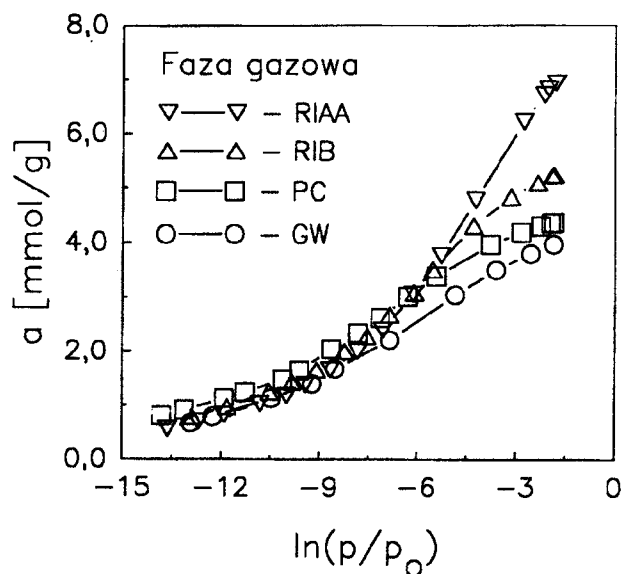
Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono eksperymentalne zależności ilości zaadsorbowanego benzenu w funkcji logarytmu naturalnego z ciśnienia względnego p/p_0 , natomiast na rysunkach 3 i 4 zaprezentowano wyniki pomiarów ilości zaadsorbowanego benzenu z roztworów wodnych w funkcji logarytmu naturalnego ze stężenia względnego c/c_0 .

Doświadczalne izotermie adsorpcji benzenu z fazy gazowej w przedziale p/p_0 od około $1 \cdot 10^{-6}$ do 0,2 oraz doświadczalne izotermie adsorpcji benzenu z fazy cieklej w przedziale c/c_0 od około $1 \cdot 10^{-3}$ do 0,3 opisano za pomocą równania (7). Wyniki obliczeń parametrów struktury mikroporowatej (a_0 , ρ , v) przedstawiono w tabeli 2. Węgłe uporządkowano biorąc za podstawę wartość ich pojemności adsorpcyjnej a_0 . Wartości parametrów struktury mikroporowatej węgla aktywnych wskazują, że różnią się one znacznie stopniem rozwinięcia tej struktury. Największą pojemnością adsorpcyjną charakteryzuje się węgiel aktywny RIAA (7,17 mmol/g — wartość odpowiadająca adsorpcji benzenu z fazy gazowej i 6,8 mmol/g — wartość odpowiadająca adsorpcji benzenu z fazy cieklej), a najmniejszą węgiel aktywny F-200 (3,81 mmol/g — wartość odpowiadająca adsorpcji benzenu z fazy gazowej i 4,1 mmol/g — wartość odpowiadająca adsorpcji benzenu z fazy cieklej).

Porównując odpowiednie wartości pojemności adsorpcyjnej mikroporów wyznaczonych na podstawie adsorpcji benzenu z fazy gazowej i cieklej można stwierdzić, że są one zbliżone, i dla określonego węgla aktywnego błąd względny pomiędzy tymi wartościami nie przekracza 10 % (taką wartość może osiągnąć błąd względny w pomiarach izoterm z fazy cieklej). Z pozostałych dwóch parametrów struktury mikroporowatej ρ i v , opisujących funkcję rozkładu mikroporów węgla aktywnych, niemalże identyczne wartości (dla adsorpcji z fazy gazowej i cieklej) dla określonego węgla aktywnego przyjmuje parametr v , natomiast istotnie różne wartości przyjmuje parametr ρ . Na przykład dla węgla aktywnego MI parametr v funkcji rozkładu opisanej zależnością (6) równa się 2,64 dla adsorpcji z fazy gazowej i 2,70 dla adsorpcji z fazy cieklej, natomiast parametr ρ wynosi odpowiednio 15,1 kJ/mol i 12,1 kJ/mol. Wartość parametru ρ jest zależna od rodzaju fazy, w której



Rys. 1. Doświadczalne izoterm adsorpcji benzenu z fazy gazowej na węglach aktywnych MI, RIC, CAL i F-200 w temp. 293 K



Rys. 2. Doświadczalne izoterm adsorpcji benzenu z fazy gazowej na węglach aktywnych RIAA, RIB, PC i GW w temp. 293 K

mierzona była izoterma adsorpcji, gdyż jest to wartość związana z wartością potencjału adsorpcyjnego.

Zgodnie z metodą przybliżenia kondensacyjnego, równaniu izoterm adsorpcji (7) odpowiada następująca funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego:

$$X(A) = -d\theta/dA = v(\beta p)^{-3} A^2 [1 + (A/\beta p)^3]^{v/3-1} \quad (9)$$

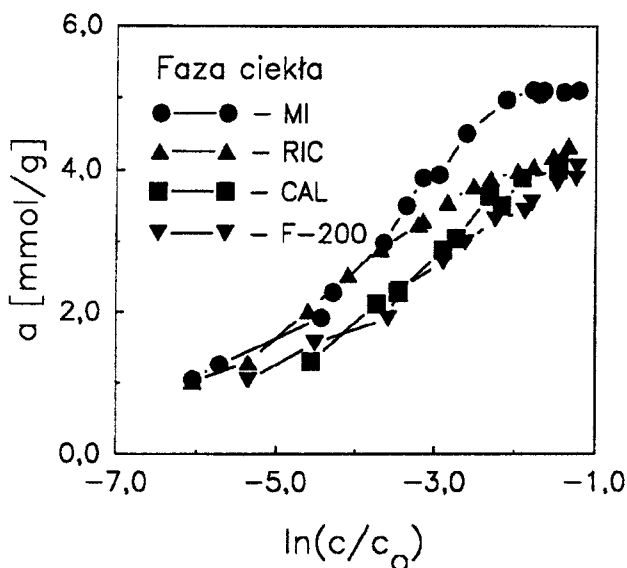
Średni potencjał adsorpcyjny $\bar{A}$ funkcji rozkładu $X(A)$ jest wyrażony następującą zależnością:

$$\bar{A} = \beta p / 3 \Gamma(1/3) \cdot \Gamma[(v-1/3)] / \Gamma(v/3) \quad (10)$$

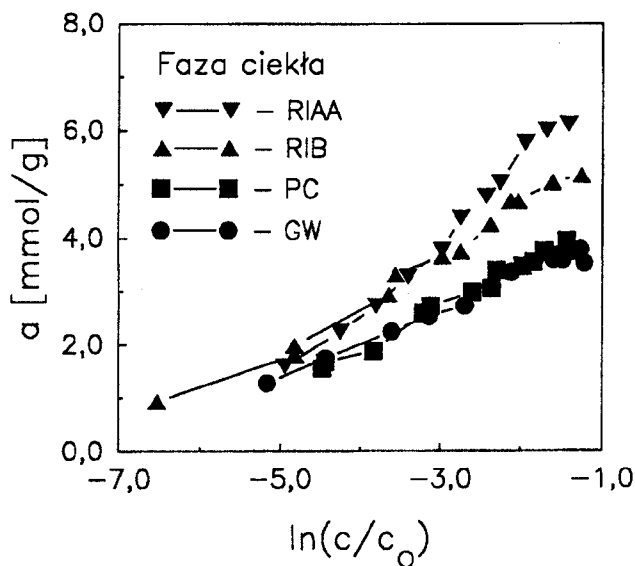
Z teoretycznego punktu widzenia, doświadczalne dane adsorpcji na granicy faz ciecz–ciało stałe powinny generować takie same wartości parametrów struktury mikroporowatej, jakie otrzymuje się na podstawie izoterm adsorpcji z fazy gazowej. Jeśli hipoteza ta jest prawdziwa, to stosunek:

$$\beta^* = \bar{A}^* / \bar{A} \quad (11)$$

powinien być stały dla danego adsorbentu odniesienia i różnych mikroporowatych węgli aktywnych. Wielkość β^* może być przyjmowana jako "fazowy" współczynnik podobieństwa charakteryzujący korelację pomiędzy adsorpcją na granicy faz ciecz–ciało stałe i gaz–ciało stałe,



Rys. 3. Doświadczalne izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych MI, RIC, CAL i F-200 w temp. 293 K



Rys. 4. Doświadczalne izoterm adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych RIAA, RIB, PC i GW w temp. 293 K

TABELA 2. PARAMETRY STRUKTURY MIKROPOROWATEJ BADANYCH WĘGLI AKTYWNYCH (a_0 , ρ i v) WYZNACZONE NA PODSTAWIE POMIARÓW ADSORPCJI BENZENU W TEMPERATURZE 293 K

Symbol węgla aktywnego	Adsorpcja z fazy gazowej			Adsorpcja z fazy ciekłej		
	a_0 mmol/g	ρ kJ/mol	v	a_0 mmol/g	ρ kJ/mol	v
RIAA	7,17	11,7	2,30	6,8	7,9	2,40
MI	6,45	15,1	2,64	6,0	12,1	2,70
RIB	5,32	15,6	2,60	5,4	9,2	2,77
RIC	4,49	17,6	2,71	4,3	16,8	2,80
PC	4,39	18,9	2,70	4,0	8,9	2,70
CAL	4,38	13,6	2,36	4,5	11,2	2,50
GW	3,97	16,3	2,44	3,8	8,3	2,10
F-200	3,81	17,2	2,62	4,1	7,9	2,70

natomiast A^* i $\bar{A}$ są średnimi wartościami potencjału adsorpcyjnego odpowiednio dla adsorpcji z fazy ciekłej i fazy gazowej. Koncepcja "fazowego" podobieństwa, zdefiniowana za pomocą współczynnika podobieństwa β^* , pozwala na porównanie charakterystycznych krzywych adsorpcji, które dla tego samego układu adsorbent-adsorbat powinny, niezależnie od adsorpcji z fazy gazowej czy ciekłej, mieć taki sam przebieg.

Na podstawie wartości parametrów ρ i v przedstawionych w tabeli 2 obliczono średnie wartości potencjału adsorpcyjnego $\bar{A}$ dla adsorpcji z fazy gazowej i A^* dla adsorpcji z fazy ciekłej, a następnie korzystając z równania (11) — wartości "fazowego" współczynnika podobieństwa β^* (tab. 3). Zmieniają się one w stosunkowo wąskim przedziale od $\beta^*=0,47$ dla węgla aktywnego PC do $\beta^*=0,56$ dla węgla aktywnego RIAA. Średnia wartość β^* wynosi 0,52 i taką przyjęto do dalszych rozważań.

W przypadku adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych, po uwzględnieniu "fazowego" współczynnika podobieństwa β^* , równanie izoterm adsorpcji (7) przyjmuje następującą postać:

$$\theta(A) = [1 + (A^*/\beta^*\rho)^3]^{-v/3} \quad (12)$$

gdzie potencjał adsorpcyjny A^* jest zdefiniowany za pomocą równania (4).

TABELA 3. PARAMETRY STRUKTURY MIKROPOROWATEJ (a_0 , ρ i v) WYZNACZONE NA PODSTAWIE POMIARÓW ADSORPCJI BENZENU W TEMPERATURZE 293 K Z ROZTWORÓW WODNYCH Z UWZGLĘDNIENIEM "FAZOWEGO" WSPÓŁCZYNNIKA PODOBIENSTWA β^*

Symbol węgla aktywnego	β^*	Adsorpcja z fazy ciekłej		
		a_0 mmol/g	ρ kJ/mol	v
RIAA	0,56	6,8	12,9	2,40
MI	0,52	6,0	15,0	2,70
RIB	0,55	5,4	17,7	2,77
CAL	0,48	4,5	14,0	2,50
RIC	0,50	4,3	18,3	2,80
F-200	0,51	4,1	15,1	2,70
PC	0,47	4,0	17,2	2,70
GW	0,58	3,8	15,9	2,10

Nowe równanie izoterm adsorpcji (12) może być przedstawione w następujących dwóch liniowych postaciach:

$$a^{-3/v} = a_0^{-3/v} + \rho^3 a^{-3/v} (A/\beta^*\rho)^3 \quad (13)$$

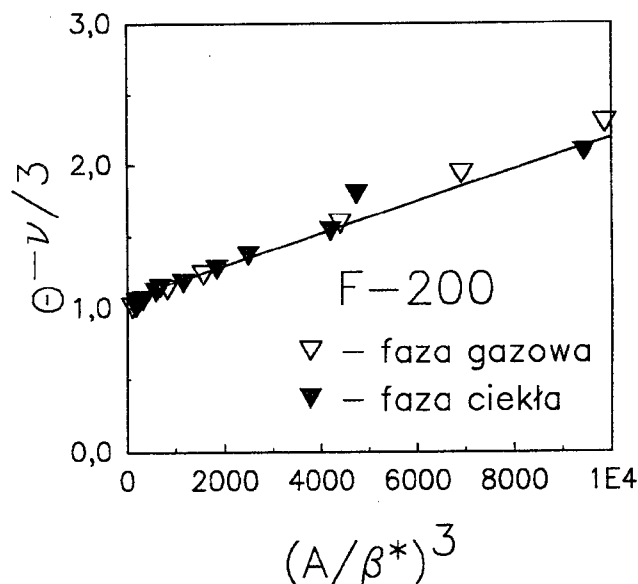
lub

$$\theta^{-3/v} = 1 + \rho^3 (A/\beta^*\rho)^3 \quad (14)$$

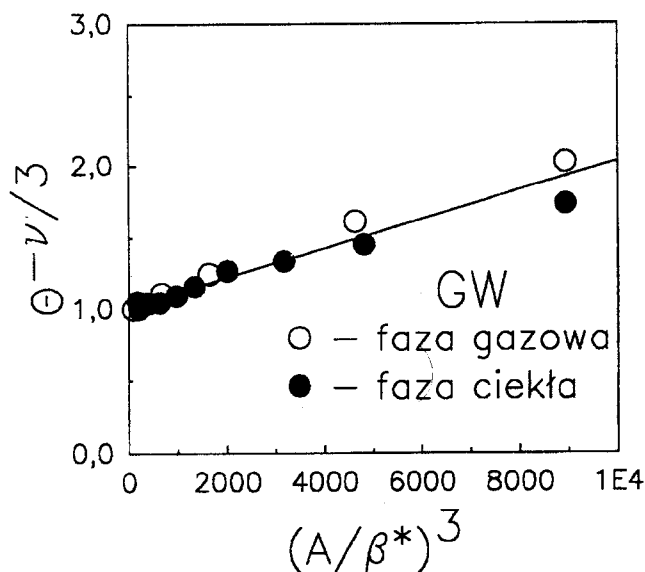
Ponieważ współczynnik podobieństwa β dla benzenu równa się 1,0 i z definicji "fazowy" współczynnik podobieństwa dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej β^* także równa się 1,0 (układ odniesienia), to nieznane są tylko trzy parametry równania (12) — pojemność adsorpcyjna mikroporów a_0 i dwa parametry funkcji rozkładu $F(z)$ — ρ i v . W przypadku adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych wyznaczona wartość "fazowego" współczynnika podobieństwa $\beta^*=0,52$. Dla ilustracji liniowej zależności $\theta^{-3/v}$ w funkcji $(A/\beta^*\rho)^3$ — równanie (14) — na rysunkach 5 i 6 przedstawiono eksperymentalne dane adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej na węglu aktywnym F-200 i GW. Jak wynika z tych rysunków, punkty doświadczalne dobrze układają się na prostej wykreślonej zgodnie z równaniem (14).

Uwzględniając wartość "fazowego" współczynnika podobieństwa $\beta^*=0,52$ wyznaczono powtórnie parametry struktury mikroporowatej węgli aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z fazy ciekłej. Wartości parametrów a_0 , ρ i v przedstawiono w tabeli 3. Porównując parametry wyznaczone na podstawie adsorpcji z fazy gazowej (tab. 2) i adsorpcji z fazy ciekłej (tab. 3) można stwierdzić, że są one sobie bardzo bliskie. Efekt taki jest potwierdzeniem przydatności "fazowego" współczynnika podobieństwa β^* do wzajemnej korelacji danych doświadczalnych zmierzonych dla układu ciało stałe-gaz i ciało stałe-ciecz. Stosunkowo małe różnice pomiędzy wartościami pojemności adsorpcyjnej mikroporów a_0 , uzyskanymi dla adsorpcji z fazy gazowej i z fazy ciekłej, są potwierdzeniem jednokowej dostępności mikroporowatych struktur węgli aktywnych dla cząsteczek benzenu, niezależnie od rodzaju fazy, z której są adsorbowane.

Znajomość parametrów struktury mikroporowatej węgli aktywnych pozwala na wyznaczenie ich funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego. Funkcja rozkładu potencjału ad-



Rys. 5. Liniowa zależność $\Theta^{-3\nu}$ od $(A/\beta^*)^3$ dla benzenu adsorbowanego na węglu aktywnym F-200



Rys. 6. Liniowa zależność $\Theta^{-3\nu}$ od $(A/\beta^*)^3$ dla benzenu adsorbowanego na węglu aktywnym GW

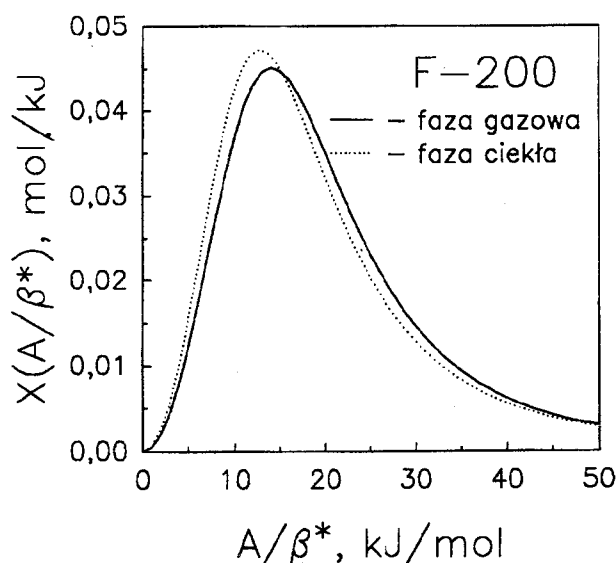
sorpcyjnego odpowiadająca równaniu izotermu adsorpcji (12), po uwzględnieniu "fazowego" współczynnika podobieństwa β^* , opisana jest następującą zależnością:

$$X^*(A) = \nu(\beta\beta^*)^{-3} A^2 [1 + (A/\beta\beta^*)^3]^{\nu/3-1} \quad (15)$$

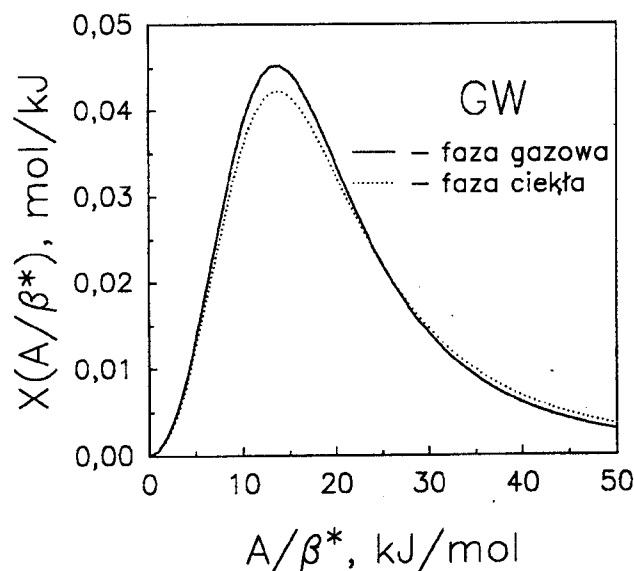
Przebieg funkcji rozkładu $X^*(A)$ zależy od natury wykorzystywanego adsorbentu (poprzez współczynnik podobieństwa β) i od rodzaju fazy, z której wyznaczona została izoterma adsorpcji (poprzez "fazowy" współczynnik podobieństwa β^*). Aby móc porównywać funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego wyznaczone dla różnych faz trzeba wykorzystać następującą zależność:

$$X(A/\beta^*) = -d\theta/d(A/\beta^*) = \beta^* X^*(A) \quad (16)$$

Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A/\beta^*)$, obliczone za pomocą równań (15) i (16), z wykorzystaniem parametrów ρ i ν przedstawionych w tabeli 2 (dla adsorpcji z fazy gazowej) i w tabeli 3 (dla adsorpcji z fazy ciekłej). Zbieżność krzywych $X(A/\beta^*)$ wyznaczonych dla układu ciało stałe–gaz i ciało stałe–ciecz jest bardzo dobra. Funkcje rozkładu są asymetrycznymi pikami rozciągniętymi w kierunku dużych wartości A/β^* . Ponieważ "fazowy" współczynnik podobieństwa β^* dla adsorpcji z fazy gazowej z definicji jest równy jedności, więc funkcja $X(A/\beta^*)$ jest identyczna



Rys. 7. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A/\beta^*)$ dla węgla aktywnego F-200, obliczone na podstawie zależności (15) i (16), z wykorzystaniem parametrów ρ i ν dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej (tab.2) i z fazy ciekłej (tab.3)



Rys. 8. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A/\beta^*)$ dla węgla aktywnego GW, obliczone na podstawie zależności (15) i (16), z wykorzystaniem parametrów ρ i ν dla adsorpcji benzenu z fazy gazowej (tab.2) i z fazy ciekłej (tab.3)

z funkcją $X^*(A)$. W przypadku adsorpcji benzenu z rozcieńczonych roztworów funkcja $X^*(A)$ jest blisko połowę razy większa, dla każdej wartości A/β^* , od funkcji $X(A/\beta^*)$, jako że wartość "fazowego" współczynnika podobieństwa $\beta^*=0,52$.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano bezpośredni związek pomiędzy adsorpcją na granicy faz ciało stałe–gaz oraz ciało stałe–ciecz. "Fazowy" współczynnik podobieństwa β^* charakteryzuje stopień podobieństwa pomiędzy charakterystycznymi krzywymi adsorpcji $\theta(A)$ dla tego samego adsorbentu i dwóch różnych typów granicy faz. W przypadku adsorpcji benzenu z wodnych roztworów "fazowy" współczynnik podobieństwa $\beta^*=0,52$. Jego wartość wyznaczono na podstawie pomiarów eksperymentalnych dla ośmiu węgli aktywnych istotnie różniących się strukturalną i energetyczną niejednorodnością. Wykorzystując tę wartość stwierdzono, że funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A/\beta^*)$ mikroporowatych węgli aktywnych wyznaczone na podstawie pomiarów izoterm adsorpcji z fazy gazowej są prawie identyczne z funkcjami rozkładu uzyskanymi na podstawie pomiarów z fazy ciekłej. W związku z tym stwierdzono, że dane adsorpcyjne z rozcieńczonych roztworów wodnych mogą być stosowane do charakterystyki strukturalnej i energetycznej niejednorodności mikroporowatych węgli aktywnych z równie dobrym powodzeniem, jak dane adsorpcyjne z fazy gazowej.

Niniejsza praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego KBN nr 2–P–0300404.

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. M. Dekker, New York 1988.
3. M. JARONIEC, R. MADEY: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier, Amsterdam 1988.
4. F. RODRIGUEZ-REINOSO, A. LINARES-SOLANO: Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. Chemistry and Physics of Carbon, Ed. P.A. Thrower, M. Dekker, New York 1988, Vol. 21, pp. 1–120.
5. M. J. ARONIEC, J. CHOMA: Theory of gas adsorption on structurally heterogeneous solids and its application for characterizing activated carbons. Chemistry and Physics of Carbon, Ed. P.A. Thrower, M. Dekker, New York 1989, Vol. 22, pp. 197–243.
6. M. JARONIEC, J. CHOMA: Characterization of heterogeneity of activated carbons by utilizing the benzene adsorption data. Mater. Chem. Phys., 1986, Vol. 15, pp. 521–536.
7. M. M. DUBININ, H. F. STOECKLI: Homogeneous and heterogeneous micropores structures in carbonaceous adsorbents. J. Colloid Interface Sci., 1980, Vol. 75, pp. 34–42.
8. R. WOJSZ, M. ROZWADOWSKI: The micropore structure of active carbons. Carbon, 1989, Vol. 27, pp. 135–139.
9. N. A. SEATON, J. P. R. B. WALTON, N. QUIRKE: A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. Carbon, 1989, Vol. 27, pp. 853–861.
10. B. McENANEY, T. J. MAYS: Characterization of Porous Solids II, Eds. F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Elsevier, Amsterdam 1991.
11. A. M. STADNIK, J. ELTEKOV: K rascietu differencialnoj swobodnoj energii adsorpcji iz židkoj fazy na mikroporistych aktiwiruwannych ugljach. Žur. Fiz. Chim., 1975, Vol. 49, s. 191–193; Rasciety naczalnych uczastkow izotiermy adsorpcii organiczeskich wieszczestw iz wodnych rastworow z pomoszczu urawnienia teorii obiemnogo zapołnienia mikropor. Žur. Fiz. Chim. 1978, Vol. 52, s. 2100–2101.
12. M. JARONIEC, R. MADEY, A. DĄBROWSKI: Assessment of microporosity in porous adsorbents by comparing the liquid-solid adsorption isotherms. Langmuir, 1989, Vol. 5, pp. 987–990.
13. M. JARONIEC, J. CHOMA, W. BURAKIEWICZ-MORTKA: Correlation between adsorption of benzene from dilute aqueous solutions and benzene vapor adsorption on microporous active carbons. Carbon, 1991, Vol. 29, pp. 1294–1296.
14. H. F. STOECKLI: On the description of micropore distribution by various mathematical models. Carbon, 1989, Vol. 27, pp. 962–964.
15. R. W. INNES, J. F. RYER, H. F. STOECKLI: On the correlation between micropore distribution obtained from molecular probes and from high resolution electron microscopy. Carbon, 1989, Vol. 27, pp. 71–76.
16. M. JARONIEC, R. MADEY: A comprehensive theoretical description of physical adsorption of vapor on heterogeneous

microporous solids. J. Phys. Chem., 1989, Vol. 93, pp. 5225–5230

17. M. JARONIEC, X. LU, R. MADEY; Physical adsorption of gases and vapors on structurally heterogeneous microporous solids. Chem. Scripta, 1988, Vol. 28, pp. 369–374.

18. J. CHOMA, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, M. JARONIEC: Studies of the structural heterogeneity of microporous

carbons on the basis of the liquid/solid adsorption isotherms. International Symposium "Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids", Kazimierz Dolny, 1992, pp. 63–64..

19. R. L. BOHON, W. F. CLAUSSEN: The solubility of aromatic hydrocarbons in water. J. Am. Chem. Soc., 1951, Vol. 73, pp. 1571–1578.

CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL AND ENERGETIC HETEROGENEITY OF MICROPOROUS ACTIVE CARBONS BY MAKING USE OF THE DATA ON BENZENE ADSORPTION FROM GAS AND LIQUID PHASES

Comparative studies of benzene adsorption from gas and liquid phases on active carbons of different porous structures were carried out. An "interface" similarity coefficient was introduced to

study the correlation between the adsorption at the gas-solid interface and that at the liquid-solid interface. Using the concept of the "interface" similarity coefficient, a general equation was proposed to describe adsorption from gas and liquid phases. The studies have shown that the parameters of this equation, obtained from the gas-solid and liquid-solid adsorption isotherms, provide essentially the same information about structural and energetic heterogeneity of active carbons.