

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec

Energetyczna niejednorodność węgla aktywnych

Adsorpcja gazów na ciałach stałych przebiega dzięki istnieniu sił przyciągających na granicy faz ciało stałe – gaz lub ciało stałe – ciecz. Energia oddziaływania pomiędzy ciałem stałym i adsorbowanym atomem (bądź cząsteczką) nazywana jest energią adsorpcji (ϵ). Pomiary adsorpcyjne są więc bardzo dobrym źródłem informacji o takich właśnie oddziaływaniach [1]. Zazwyczaj przyjmuje się, że rzeczywiste niejednorodne ciało stałe są z dobrym przybliżeniem charakteryzowane za pomocą ciągłej funkcji rozkładu energii adsorpcji, $F(\epsilon)$, natomiast idealne jednorodne powierzchnie są opisywane za pomocą pojedynczej wartości energii. Funkcja rozkładu energii adsorpcji, $F(\epsilon)$, jest powszechnie akceptowaną funkcją stosowaną do charakterystyki globalnej niejednorodności energetycznej węgla aktywnych [2].

Na całkowitą niejednorodność energetyczną węgla aktywnego składa się niejednorodność strukturalna, wynikająca ze złożonej struktury porowatej tego adsorbentu (mikro-, mezo- i makropory) oraz niejednorodność powierzchniowa, odzwierciedlająca nieregularność powierzchni węglowej, a także istnienie silnie związanych zanieczyszczeń i różnego rodzaju grup funkcyjnych na tej powierzchni [3]. Funkcja rozkładu energii adsorpcji, $F(\epsilon)$, opisuje tzw. niejednorodność względna, tj. niejednorodność węgla aktywnego względem określonego adsorbentu (np. azotu). Funkcja ta dostarcza informacji o rozkładzie liczby miejsc adsorpcyjnych względem energii adsorpcji (ϵ).

Fundamentalną zależnością pomiędzy zmierzoną izotermą adsorpcji $\theta(p)$ i nieznaną funkcją rozkładu energii adsorpcji $F(\epsilon)$ jest następujące całkowite równanie adsorpcji:

$$\theta(p) = \int_{\Delta} \theta_1(p, \epsilon) F(\epsilon) d\epsilon \quad (1)$$

gdzie $\theta(p)$ jest doświadczalną, globalną izotermą adsorpcji, p jest równowagowym ciśnieniem adsorbentu, $\theta_1(p, \epsilon)$ jest równaniem tzw. lokalnej izoterm adsorpcji, tj. równaniem opisującym adsorpcję na miejscach adsorpcyjnych o energii adsorpcji ϵ , $F(\epsilon)$ jest funkcją rozkładu energii adsorpcji, Δ jest przedziałem całkowania. Funkcja rozkładu energii adsorpcji jest znormalizowana do jedności.

Do reprezentacji lokalnej adsorpcji na energetycznie niejednorodnych miejscach aktywnych dość często wykorzystuje się bardzo popularny i niezbyt skomplikowany model zaproponowany przez Langmuira [4]. Model ten opisuje zlokalizowaną monowarstwową adsorpcję nie uwzględniającą bocznych przyciągających oddziaływań atomów (bądź cząsteczek) między sobą w warstwie powierzchniowej i jest on opisywany następującym równaniem:

$$\theta_1(p, \epsilon) = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \quad (2)$$

gdzie K_1 jest stałą Langmuira.

Ponieważ funkcja rozkładu $F(\epsilon)$ służy do ilościowej charakterystyki energetycznej niejednorodności ciała stałego, w tym w szczególności do opisu porowatych adsorbentów (np. węgla aktywnych), opracowano wiele metod rozwiązywania równania całkowitego (1) względem $F(\epsilon)$. Przegląd istniejących metod wyznaczania funkcji rozkładu energii adsorpcji można znaleźć we wcześniejszych monografiach Jarońca i Madey'a [2] oraz Rudzińskiego i Everetta [5]. W monografiach tych położono szczególny nacisk na matematyczne aspekty rozwiązania równania (1). Wydaje się, z praktycznego punktu widzenia, że wszystkie istniejące metody można podzielić na dwie duże grupy: metody rozwiązań przybliżonych z ich prostotą i łatwością wykorzystania oraz metody numeryczne z ich dużą dokładnością, lecz i trudnościami aplikacyjnymi. Jedną z najważniejszych metod numerycznych jest metoda regularyzacji, która została wykorzystana w niniejszej pracy.

Zasadniczym celem prezentowanej pracy jest charakterystyka energetycznej niejednorodności węgla aktywnych za pomocą funkcji rozkładu energii adsorpcji, $F(\epsilon)$, które zostały wyznaczone numeryczną metodą regularyzacji. Metodę tę można określić jako dobry wariant opisu niejednorodności węgla aktywnych na podstawie doświadczalnych danych adsorpcyjnych. Przy okazji przedstawiony zostanie sposób postępowania opisujący metodę regularyzacji. Wreszcie zaprezentowane zostaną funkcje rozkładu energii adsorpcji dla węgla aktywnych różniących się właściwościami strukturalnymi i powierzchniowymi. Przedstawione zostaną również różnice i podobieństwa funkcji rozkładu energii adsorpcji węgla aktywnych, uzyskanych w procesie adsorpcji azotu i argonu.

Metodyka badań

Podstawę do wyznaczenia funkcji rozkładu energii adsorpcji dla dziesięciu różnych węgla aktywnych stanowiły niskotemperaturowe (-196°C) izoterm adsorpcji azotu zmierzonych za pomocą manostatów sorpcyjnych [3]. Azot jest jednym z najchętniej stosowanych adsorbentów w klasycznych badaniach adsorpcyjnych. Izoterm adsorpcji zostały zmierzone w szerokim zakresie ciśnień względnych (p/p_0) od około 10^{-4} do około 0,5 z tym, że do obliczeń funkcji rozkładu wykorzystano tylko część izoterm, o czym będzie mowa w dalszej części pracy. Podstawową charakterystykę badanych węgla aktywnych, tj. pochodzenie, powierzchnia właściwa BET, pojemność adsorpcyjna mikroporów i powierzchnia właściwa mezoporów (dwie ostatnie wielkości wyznaczono za pomocą metody α_s [6]) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe informacje o badanych węglach aktywnych

Symbol węgla aktywnego	Pochodzenie	Charakterystyka	Powierzchnia właściwa BET S_{BET} , m ² /g	Metoda α_s	
				Poj. adsorpcyjna mikroporów a_{mi} , mmol/g	Pow. właściwa mezoporów S_{me} , m ² /g
AG-5	Zakłady Sucheł Destylacji Drewna, Hajnówka, Polska	Węgiel otrzymany z węgla kamiennego, granulowany o średnicy granul 1 mm, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	1.050	12,40	120
CAL	Calgon Carbon Co., Pittsburgh, PA, USA	Węgiel otrzymany z wybranych węgli bitumicznych, stosowany do odbarwiania mieszanin ciekłych	880	9,31	120
CWZ-3	Zakłady Elektrod Węglowych, Racibórz Polska	Węgiel otrzymany z wybranych gatunków drzew liściastych, stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej i gazowej	900	9,86	75
F-200	Calgon Carbon Co., Pittsburgh, PA, USA	Węgiel otrzymany z wybranych węgli bitumicznych, stosowany do odbarwiania mieszanin ciekłych	880	9,26	100
GW	Calgon Carbon Co., Pittsburgh, PA, USA	Węgiel otrzymany z wybranych węgli bitumicznych, stosowany do oczyszczania wody	970	10,28	125
PA	Barnebey-Cheney Co., Columbus, OH, USA	Węgiel ziarnowy, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	710	7,70	45
PC	Barnebey-Cheney Co., Columbus, OH, USA	Węgiel ziarnowy, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	850	11,54	55
PCB	Calgon Carbon Co., Pittsburgh, PA, USA	Węgiel granulowany, otrzymany z pestek kokosów, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	1.140	12,22	85
PE	Barnebey-Cheney Co., Columbus, OH, USA	Węgiel ziarnowy, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	910	10,70	70
WAB	Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, Warszawa, Polska	Węgiel ziarnowy, otrzymany z pestek owoców, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	1.240	12,93	200

Węgłe aktywne w sposób istotny różnią się swoimi właściwościami adsorpcyjnymi. Największą powierzchnią właściwą (S_{BET}), wyznaczoną metodą BET i równą 1.240 m²/g, charakteryzował się węgiel aktywny WAB, natomiast najmniejszą, równą 710 m²/g, węgiel aktywny PA. Węgłe aktywne różniły się także znacznie stopniem rozwinięcia struktur mikroporowatych. Mikropory są porami o liniowych wymiarach mniejszych od 2 nm. Największą pojemnością adsorpcyjną mikroporów (a_{mi}^0), równą 12,93 mmol/g, charakteryzował się węgiel aktywny WAB, a najmniejszą, równą 7,70 mmol/g, węgiel aktywny PA. Pewne zróżnicowanie obserwuje się także dla struktur mezoporowatych. Mezoporami nazywamy pory o liniowych wymiarach zawartych w przedziale od 2 do 50 nm. Największą powierzchnią właściwą mezoporów (S_{me}), równą 200 m²/g, charakteryzował się również węgiel aktywny WAB, zaś najmniejszą, równą 45 m²/g, węgiel aktywny PA.

Dalsza część pracy będzie dotyczyła odpowiedzi na pytanie: jakimi funkcjami rozkładu energii adsorpcji charakteryzują się badane węgle aktywne?

Dyskusja wyników

Z matematycznego punktu widzenia równanie (1) jest liniowym równaniem całkowym Fredholma pierwszego rodzaju, które może być zapisane w bardziej ogólnej, następującej postaci:

$$g(y) = \int_a^b K(x,y)f(x)dx \quad (3)$$

Całkowe jądro $K(x,y)$ przedstawia równanie lokalnej izotermy adsorpcji $\theta_i(p,\epsilon)$, dla modelu fizykochemicznej adsorpcji Langmuira, na miejscach aktywnych o tej samej energii (równanie (2)), $g(y)$ jest doświadczalnie zmierzoną izotermą

adsorpcji $\theta(p)$, natomiast $f(x) \equiv F(\epsilon)$ oznacza funkcję rozkładu energii adsorpcji ϵ .

Pierwszym krokiem prowadzącym do numerycznego rozwiązania równania całkowego (3) metodą regularyzacji jest dyskretyzacja równania całkowego przez kwadraturę. Tak więc równanie całkowe (3) trzeba przekształcić w układ następujących równań liniowych:

$$g = Af \quad (4)$$

gdzie g i f są jednowymiarowymi macierzami reprezentującymi odpowiednio funkcje $g(y)$ i $f(x)$, natomiast A jest dwuwymiarową macierzą reprezentującą całkowe jądro $K(x,y)$.

Fundamentalną ideą numerycznej regularyzacji jest zastąpienie średniokwadratowej minimalizacji $\|Af - g\|^2$ przez bardziej złożoną, która wygładza obliczoną funkcję rozkładu. Można to osiągnąć przez dodanie drugiego minimalizującego członu do wyrażenia $\|Af - g\|^2$:

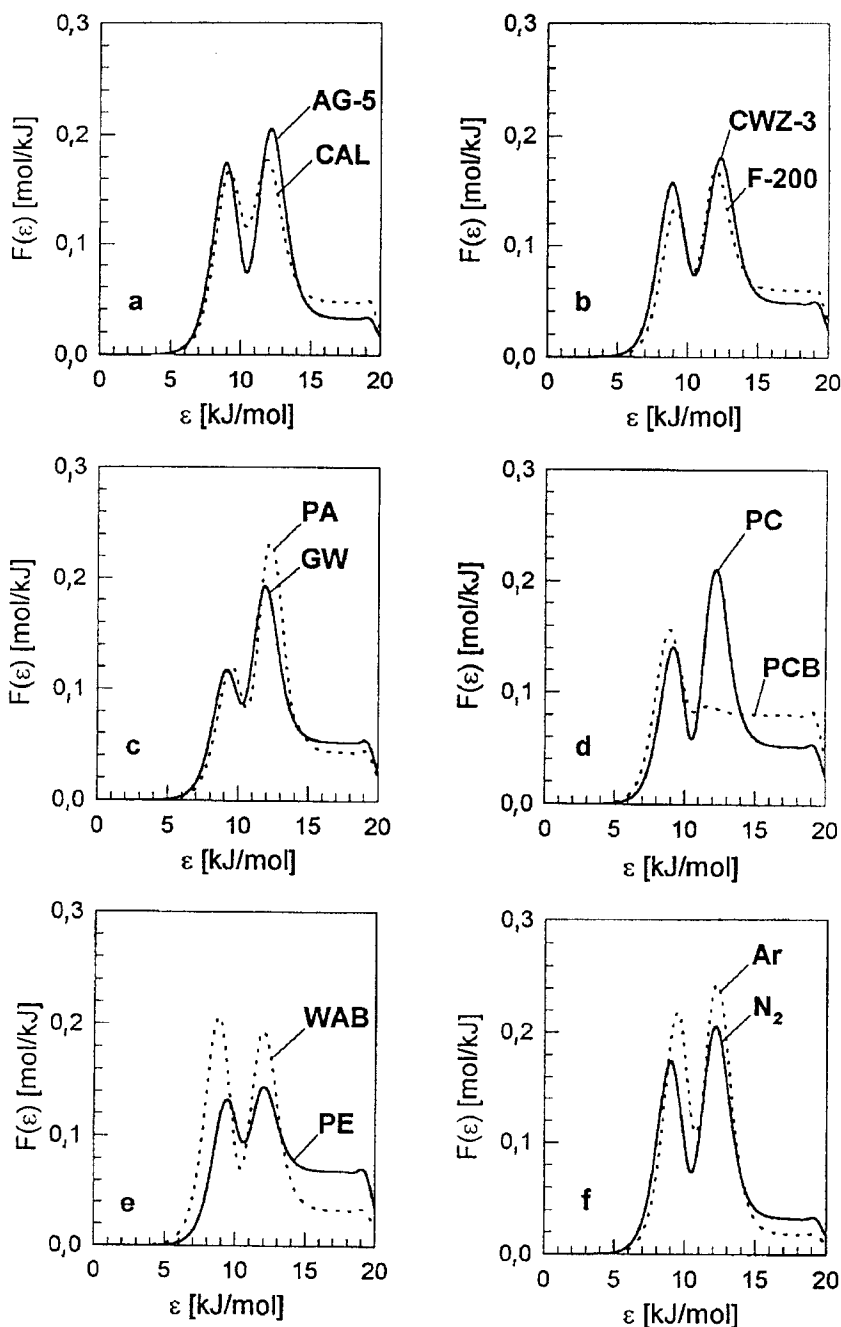
$$\min = \|Af - g\|^2 + \gamma \|W(f)\|^2 \quad (5)$$

Parametr regularyzacji (γ) wpływa na wagę każdego z obu członów, przy czym $\|W(f)\|^2$ jest zdefiniowane w następujący sposób:

$$\|W(f)\|^2 \approx \int_a^b f^2(x)dx \quad (6)$$

Przez wprowadzenie drugiego członu w równaniu (5) oscylacje obliczonej funkcji rozkładu $F(\epsilon)$ mogą być tłumione. Kluczowym problemem tej metody jest regularyzacja parametru γ z równania (5) poprzez uwzględnienie dwóch strategicznych warunków:

– minimalizację sumy kwadratów odchyleń doświadczalnych wartości adsorpcji od obliczonych wartości adsorpcji,



Rys. 1. Funkcje rozkładu energii $F(\epsilon)$ (a-e – dla adsorpcji azotu na różnych węglach aktywnych, obliczone dla modelu lokalnej izoterm adsorpcji Langmuira i $\gamma=0,01$, f – dla adsorpcji azotu i argonu na węglu aktywnym AG-5, obliczone dla modelu lokalnej izoterm adsorpcji Langmuira i $\gamma=0,01$)

– maksymalizację wygładzania otrzymanego rozwiązania.

Parametr regularyzacji jest zazwyczaj dobierany na podstawie serii obliczeń oraz rozsądnej oceny dotyczącej uzyskiwanych rozwiązań. Szczegółowy opis strategii znajdowania optymalnej wartości γ dla zastosowań adsorpcyjnych jest przedstawiony w pracy [7].

Najczęściej jako punkt startowy wybierana jest duża wartość parametru regularyzacji, np. $\gamma=1,0$, która to wartość prowadzi do bardzo wygładzonej funkcji rozkładu oraz zmniejsza rolę członu $\|Af - g\|^2$ w wyrażeniu (5). Następnie γ jest sukcesywnie zmniejszane sposobem iteracyjnym, aż osiągnięta zostanie doświadczalna dokładność aproksymacji danych doświadczalnych. Po analizie uzyskanych funkcji rozkładu energii adsorpcji $F(\epsilon)$ przyjęto do dalszych rozważań wartość parametru regularyzacji $\gamma=0,01$.

Tabela 2. Informacja o badanych układach adsorpcyjnych

Węgiel aktywny	$p_{\min}$ mm Hg	$p_{\max}$ mm Hg	Liczba punktów doświadczalnych	Błąd względny aproksymacji δ , %
AG-5	0,0417	19,11	12	0,84
CAL	0,0679	13,08	9	0,96
CWZ-3	0,0362	19,11	12	0,74
F-200	0,0667	15,26	11	0,55
GW	0,0782	18,80	12	0,69
PA	0,0507	9,53	10	1,20
PC	0,0513	13,70	11	0,83
PCB	0,0354	18,80	12	0,46
PE	0,0696	10,76	10	0,50
WAB	0,0470	18,80	12	0,84

Zasadniczym celem pracy była charakterystyka energetycznej niejednorodności węgla aktywnych za pomocą funkcji rozkładu energii adsorpcji $F(\epsilon)$ wyznaczonych metodą regularyzacji. Do obliczeń funkcji rozkładu $F(\epsilon)$ tą metodą wykorzystano program numeryczny INTEG napisany przez Szombathelya [7]. Funkcje rozkładu energii adsorpcji obliczono dla wszystkich punktów doświadczalnej izotermy adsorpcji, odpowiadających zapełnieniu monowarstwy dla lokalnej izotermy adsorpcji Langmuira i parametru regularyzacji $\gamma=0,01$. W tabeli 2 przedstawiono dane adsorpcyjne, na podstawie których wyznaczano funkcje rozkładu $F(\epsilon)$, tj. najmniejszą i największą wartość ciśnienia, liczbę punktów doświadczalnej izotermy, uzyskany błąd względny aproksymacji dla modelu Langmuira oraz parametru regularyzacji $\gamma=0,01$.

Wartość ciśnienia maksymalnego $p_{\max}$ odpowiada utworzeniu monowarstwy azotu na powierzchni węgla aktywnego. Monowarstwowe pokrycie zostało określone za pomocą metody BET. Na rysunku 1 przedstawiono funkcje rozkładu energii adsorpcji $F(\epsilon)$ dla badanych węgla aktywnych. W przeważającej większości przypadków (rys. 1a, 1b, 1e) uzyskano dwupikowe funkcje rozkładu. Funkcje takie w sposób jednoznaczny wskazują na biporową (w obszarze mikroporów) strukturę węgla aktywnych AG-5, CAL, CWZ-3, F-200, PC, PE i WAB. Taką strukturą, składającą się z mniejszych mikroporów właściwych (maksimum rozkładu położone dla $\epsilon \approx 12$ kJ/mol) i większych supermikroporów (maksimum rozkładu położone dla $\epsilon \approx 9$ kJ/mol), charakteryzują się przemysłowe węgle aktywne.

Zupełnie inną strukturą mikroporową charakteryzują się węgle aktywne GW, PA i PCB (rys. 1c, 1d). Węgle te mają zdecydowanie znacznie zredukowaną strukturę większych mikroporów (supermikroporów). Pik odpowiadający tej strukturze (maksimum położone dla $\epsilon \approx 8-9$ kJ/mol) jest zdecydowanie mniejszy od drugiego pików odpowiadającego mniejszym mikroporom (mikroporom właściwym). Wskazuje to w sposób jednoznaczny na monoporową strukturę tych węgla aktywnych. Natomiast węgiel aktywny PCB (rys. 1d) ma bardzo znacznie zredukowaną strukturę mniejszych mikroporów (mikroporów właściwych), przy dobrze rozwiniętej strukturze supermikroporów.

Podsumowując można stwierdzić, że węgle aktywne AG-5, CAL, CWZ-3, F-200, PC, PE i WAB charakteryzują się niejednorodną strukturą mikroporową, natomiast węgle aktywne GW, PA i PCB mają tę strukturę jednorodną. W związku z tym węgle aktywne o niejednorodnej strukturze

mikroporowej mogą być stosowane do adsorpcji z fazy gazowej i ciekłej substancji o zróżnicowanych wymiarach cząsteczkowych, podczas gdy węgle aktywne GW i PA tylko do adsorpcji substancji o małych wymiarach cząsteczkowych.

Na rysunku 1f porównano funkcje rozkładu energii adsorpcji $F(\epsilon)$ uzyskane dla dwóch różnych adsorbatów (azotu i argonu) dla tego samego węgla aktywnego AG-5. Charakterystyczną cechą tego porównania jest to, że dwupikowe funkcje rozkładu $F(\epsilon)$ są bardzo podobne dla obu adsorbatów. Maksima obu pików dla azotu i argonu położone są dla tych samych wartości energii adsorpcji ϵ . Uzyskane wyniki wskazują na silniejsze oddziaływanie argonu w stosunku do azotu z mikroporowymi strukturami węgla AG-5.

Podsumowując przedstawione rozważania można stwierdzić, że charakterystyka energetycznej niejednorodności węgla aktywnych za pomocą funkcji rozkładu energii adsorpcji $F(\epsilon)$, wyznaczonych metodą regularyzacji, dostarcza nowych informacji dotyczących oddziaływań adsorpcyjnych adsorbent-adsorbat w badanym układzie adsorpcyjnym.

Praca została sfinansowana przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. M. JARONIEC, J. CHOMA: Theory of gas adsorption on structurally heterogeneous solids and its application for characterizing activated carbons. *Chemistry and Physics of Carbon*, 1989, Vol. 22, pp. 197-243.
2. M. JARONIEC, R. MADEY: *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*. Elsevier, Amsterdam 1988.
3. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: *Active Carbon*. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
4. A. W. ADAMSON: *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, New York 1990.
5. W. RUDZIŃSKI, D. H. EVERETT: *Adsorption Gases on Heterogeneous Surfaces*. Academic Press, London 1991.
6. J. CHOMA, M. JARONIEC: Adsorpcyjne metody opisu mikroporowej struktury węgla aktywnych. *Przemysł Chemiczny*, 1988, T. 67, nr 11, ss. 499-503.
7. M. v. SZOMBATHELY, P. BRÄUER, M. JARONIEC: The solution of adsorption integral equations by means of the regularization method. *Journal of Computational Chemistry*, 1992., Vol. 13, No. 1, pp. 17-32.

Energetic Heterogeneity of Activated Carbons

Systematic studies of the energetic heterogeneity of porous activated carbons were carried out, making use of the adsorption energy distribution function. This distribution was calculated numerically by a regularization method for a variety of carbons. Analysis of the distribution functions obtained provided infor-

mation about the energetic heterogeneity of the carbons studied, permitting their classification in terms of mono- and bi-modal distributions. It was also shown that energy distributions obtained from nitrogen and argon adsorption isotherms were similar.