

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec, Wanda Burakiewicz-Mortka, Jerzy Klinik, Marek Gwizdalski

Adsorpcja chloroformu z fazy gazowej i roztworów wodnych na węglach aktywnych

Obecność w wodzie do picia pochodnych halogenowych lżejszych węglowodorów alifatycznych, a w szczególności trihalometanów jest wysoce niepożądana, ponieważ związki te, jak się wydaje, mogą być przyczyną chorób nowotworowych [1]. Chloroform powstaje w wyniku reakcji chloru z naturalnymi składnikami wody, takimi jak barwniki organiczne oraz kwasy humusowe i fulwowe. Reakcje chloru z różnymi związkami organicznymi dostarczają także wiele innych mutagenów i kancerogenów, jak np. trichlorometan, chlorofenole, chloropikryna, chlorowe pochodne acetonitrylu i węglowodórów aromatycznych oraz wiele innych [2]. W pracy [3] badano powstawanie halometanów w wyniku reakcji chlorowania naturalnych składników wody, takich jak kwas garbnikowy (taninowy), kwasy humusowe, D-glukoza, kwas wanilinowy i kwas galusowy. W badaniach tych określono ilość powstającego chloroformu podczas reakcji tych prekursorów występujących w wodzie w stężeniu 10 g/m^3 z chlorem w ilości 10 g/m^3 . Jakkolwiek reakcje te przebiegają dość szybko i około 90% chloroformu powstaje w pierwszych dwóch godzinach, to jednak ilość reagujących prekursorów jest bardzo mała. W pracy [3] badano także adsorpcję chloroformu, bromoformu, bromodichlorometanu, dibromochlorometanu i tetrachlorometanu na granulowanym węglu aktywnym. Obojętny odczyn roztworu ($\text{pH}=7$) był utrzymywany za pomocą buforu fosforanowego, a czas adsorpcji wynosił 24 godziny. Stwierdzono, że adsorpcja była największa w przypadku bromoformu oraz najmniejsza dla chloroformu. Pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego wynosiła 185 mg/g w stosunku do bromoformu (CHBr_3) i tylko $16,5 \text{ mg/g}$ w stosunku do chloroformu (CHCl_3). W roztworze wodnym za warstwą węglową, po jej przebiegu, stwierdzono następującą kolejność halometanów według ich malejącej zawartości: $\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr} > 2\text{CHBr}_3$.

W pracy [4] analizowano przydatność wielu przemysłowych gatunków granulowanych węgli aktywnych do usuwania trihalometanów z roztworów wodnych za pomocą kolumn z przepływem ciągłym w kierunku od góry ku dołowi. Stwierdzono, że każdy z badanych rodzajów węgla aktywnego był zdolny do usuwania określonej ilości trihalometanów. Szybkość usuwania była stosunkowo duża, ale ostateczna pojemność adsorpcyjna poszczególnych węgli aktywnych była bardzo mała i zawierała się pomiędzy 0,05 i 0,12% masy węgla dla chloro-

formu i pomiędzy 0,02 i 0,04% dla bromodichlorometanu. Aby oczyszczanie wody z trihalometanów było szybkie i skuteczne wymagana jest stosunkowo częsta regeneracja złoża węglowego ze względu na jego małą pojemność adsorpcyjną.

W pracy [5] badano adsorpcję chloroformu z roztworów wodnych na niemodyfikowanym węglu aktywnym Filtrasorb 200 i na tym samym węglu aktywnym po usunięciu powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych poprzez wygrzewanie w temperaturze 1000°C . Równowagowe stężenie chloroformu zawarte było w przedziale od 10 do 200 mg/m^3 . Stwierdzono, że próbka wygrzanego węgla aktywnego Filtrasorb 200 wykazywała silniejsze powinowactwo i większą pojemność adsorpcyjną względem chloroformu niż węgiel niemodyfikowany. Ostatecznie wykazano, że adsorpcja chloroformu z roztworów wodnych na węglach aktywnych jest zależna w równie dużym stopniu od stanu chemicznego powierzchni węglowej jak i od stężenia równowagowego chloroformu. Niewątpliwie adsorpcja na węglach aktywnych jest skuteczną metodą ograniczenia zawartości chloroformu w wodzie [6].

Ze względu na tak istotne znaczenie obecności chloroformu w wodzie przeznaczonej do picia, zasadniczym celem niniejszej pracy, o charakterze podstawowym, było porównanie opisu izoterm adsorpcji chloroformu z fazy gazowej i z roztworów wodnych dla serii mikroporowatych węgli aktywnych różniących się strukturą porowatą. 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 chloroformu z fazy gazowej i z roztworów wodnych zmierzono dla pięciu przemysłowych węgli aktywnych, których krótką charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

Węgłe aktywne uszeregowano biorąc za podstawę wartość powierzchni właściwej BET. Były to węgle aktywne różniące się polem powierzchni właściwej i strukturą porowatą. Największą powierzchnią BET charakteryzował się węgiel aktywny PCB, a najmniejszą węgiel aktywny CWZ-3. Największą objętością mikroporów, wyznaczoną za pomocą metody α_s [7], charakteryzował się węgiel aktywny PCB, a najmniejszą węgiel aktywny CWZ-3. Najlepiej rozwiniętą powierzchnię właściwą struktur mezoporowatych, wyznaczoną metodą α_s [7], miał węgiel aktywny CAL, a najmniej rozwiniętą – węgiel aktywny PCB. Ogólnie można stwierdzić, że węgle te charakteryzowały się mikroporowatą strukturą porów. Przed pomiarem izoterm adsorpcji próbki węgli zostały odgazowane pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze

Prof.dr hab.inż. J. Choma, dr W. Burakiewicz-Mortka: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

Prof.dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, 44 242 Kent, Ohio, USA

Dr J. Klinik: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Paliw i Energii, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Mgr inż. M. Gwizdalski: Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, 00-910 Warszawa-Rembertów

Tabela 1. Podstawowe informacje o badanych węglach aktywnych

Symbol węgla aktywnego	Pochodzenie węgla	Charakterystyka węgla aktywnego	Powierzchnia właściwa BET* m ² /g	Objętość mikroporów cm ³ /g	Powierzchnia właściwa mezoporów m ² /g
PCB	Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA, USA	Węgiel ziarnowy, otrzymywany ze skorup orzechów kokosowych, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	1.200	0,448	46
AG-5	Hajnrowskie Przedsiębiorstwo Suchoj Destylacji Drewna, Hajnówka, Polska	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach granul 1 mm, otrzymywany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej; stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	1.150	0,392	98
BPL	Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA, USA	Gruboziarnisty węgiel aktywny otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych; stosowany do adsorpcji z fazy gazowej	1.100	0,400	59
CAL	Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA, USA	Otrzymywany z wybranych gatunków węgla bitumicznych, stosowany do odbarwiania mieszanin ciekłych	1.000	0,352	112
CWZ-3	Zakłady Elektrod Węglowych, Racibórz, Polska	Węgiel ziarnowy, otrzymywany z wybranych gatunków drzew liściastych, stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej	950	0,263	69

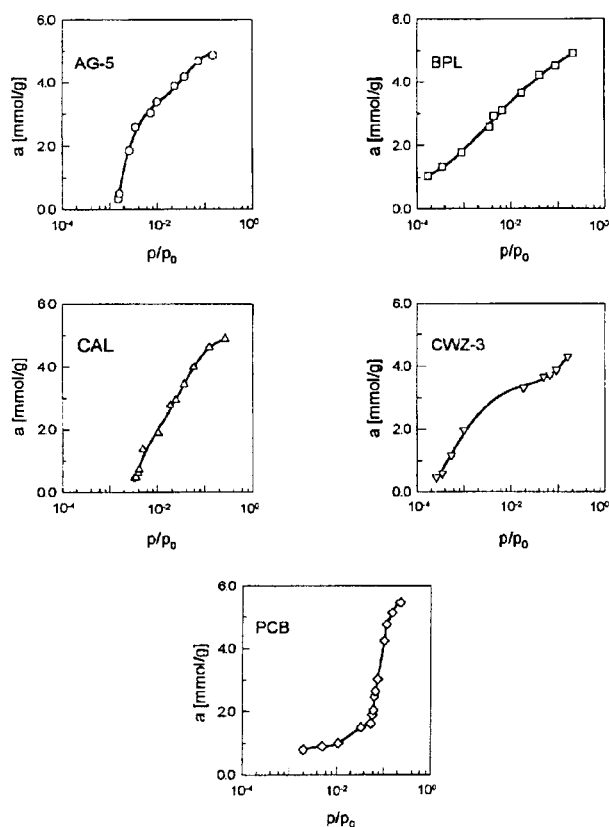
* Parametry struktury porowatej węgli aktywnych zostały określone na podstawie adsorpcji benzenu z fazy gazowej

110 °C w czasie 3 godzin. Izotermy adsorpcji chloroformu z fazy gazowej zmierzono, ze względów technicznych, w temperaturze 25 °C za pomocą biuretek cieczowych [8], a następnie korzystając z teorii objętościowego zapełniania mikroporów przeliczono je na temperaturę 20 °C [9].

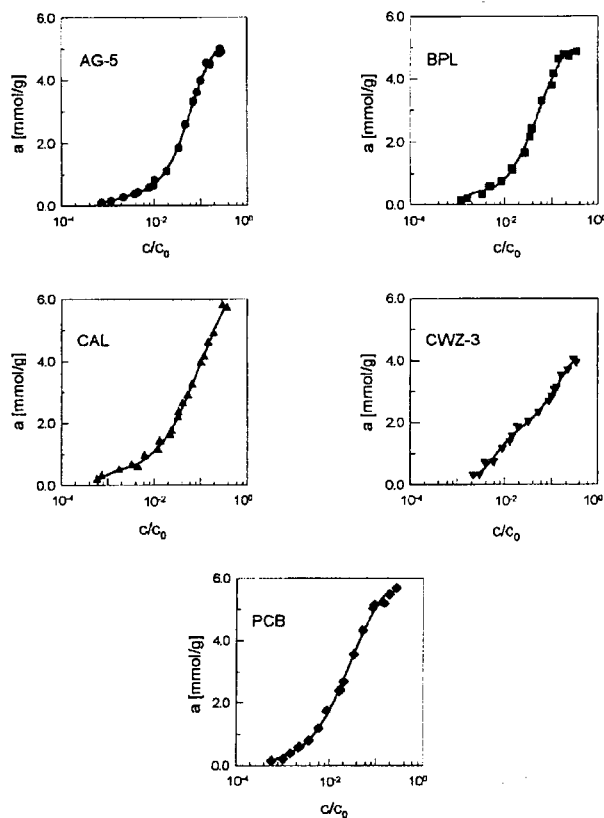
Równowagowe izotermy adsorpcji chloroformu z fazy ciekłej, tj. z roztworów wodnych, zostały zmierzone w temperaturze 20 °C według następującej procedury. Rozcieńczone roztwory chloroformu w wodzie, o różnych stężeniach, otrzymywano z nasyconego roztworu chloroformu w wodzie poprzez

jego rozcieńczenie. Stężenia tak przygotowanych wodnych roztworów chloroformu oznaczano metodą spektrofotometryczną dla $\lambda=540$ nm, wykorzystując do tego celu zmodyfikowaną barwną reakcję Fujiwary [10,11], zgodnie z którą chloroform w roztworze wodnym reaguje z pirydyną i NaOH dając czerwono-malinowe zabarwienie zasady Schiffa aldehydu glutakonowego.

Do serii roztworów o objętości 100 cm³, o ściśle określonych stężeniach chloroformu w wodzie, umieszczonych w okrągłodennych, szczelnie zamkniętych kolbkach, wsypy-



Rys. 1. Izotermy adsorpcji chloroformu z fazy gazowej na węglach aktywnych AG-5, BPL, CAL, CWZ-3 i PCB w temperaturze 20 °C



Rys. 2. Doświadczalne izotermy adsorpcji chloroformu z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych AG-5, BPL, CAL, CWZ-3 i PCB w temperaturze 20 °C

Tabela 2. Parametry struktury mikroporowatej (a° , p i v) węgla aktywnych, wyznaczone na podstawie adsorpcji chloroformu w temperaturze 20 °C

Symbol węgla aktywnego	Adsorpcja z fazy gazowej			Adsorpcja z fazy ciekłej		
	a° mmol/g	p kJ/mol	v	a° mmol/g	p kJ/mol	v
PCB	5,59	21,1	3,71	6,13	10,8	3,66
CAL	5,12	14,8	3,98	5,59	8,7	3,54
AG-5	5,11	16,3	3,44	5,52	8,4	3,47
BPL	5,09	17,3	3,67	5,57	9,1	3,72
CWZ-3	4,00	21,7	3,59	3,86	11,1	3,96

Tabela 3. Parametry struktury mikroporowatej (a° , p i v) węgla aktywnych, wyznaczone na podstawie pomiarów adsorpcji chloroformu w temperaturze 20 °C z roztworów wodnych, z uwzględnieniem fazowego współczynnika podobieństwa β , obliczonego za pomocą równania (6) dla średnich wartości potencjału adsorpcyjnego z fazy gazowej (A_{sr}) i ciekłej (A_{sr}^*)

Symbol węgla aktywnego	β^*	A_{sr} kJ/mol	A_{sr}^* kJ/mol	a° mmol/g	p kJ/mol	v
PCB	0,51	19,7	10,1	6,22	19,9	3,59
CAL	0,63	13,2	8,3	5,55	18,0	3,95
AG-5	0,44	16,0	7,0	5,59	15,5	3,58
BPL	0,52	16,2	8,4	5,71	16,0	3,48
CWZ-3	0,48	20,7	9,9	4,15	18,7	3,68

wano próbki badanych węgla aktywnych o dokładnie znanej masie (ok. 0,3 g). Tak przygotowane układy adsorpcyjne umieszczano w mechanicznej wytrząsarce termostатовanej wodą i wytrząsano w temperaturze 20 °C przez 35 godzin (czas ustalania się równowagi adsorpcyjnej w badanych układach określono doświadczalnie). Następnie w badanych roztworach mierzono równowagowe stężenie chloroformu. Ilość chloroformu zaadsorbowanego na węglu aktywnym (a) określano z różnicy stężeń chloroformu w roztworze wodnym przed (c_i) i po (c) adsorpcji korzystając z zależności:

$$a = \frac{V(c_i - c)}{m} \quad (1)$$

gdzie V jest objętością wodnego roztworu chloroformu w dm^3 , zaś m jest masą próbki węgla aktywnego w gramach.

Dyskusja wyników

Na rysunku 1 przedstawiono izotermy adsorpcji chloroformu w temperaturze 20 °C z fazy gazowej. W celu lepszej prezentacji izoterm oś ciśnień względnych p/p_0 przedstawiono w skali logarytmicznej. Na rysunku 2 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji chloroformu w temperaturze 20 °C z roztworów wodnych. Analogicznie jak w przypadku adsorpcji z fazy gazowej oś stężeń względnych c/c_0 przedstawiono w skali logarytmicznej.

Doświadczalne izotermy adsorpcji chloroformu z fazy gazowej w przedziale p/p_0 od około $1 \cdot 10^{-4}$ do 0,3 oraz doświadczalne izotermy adsorpcji chloroformu z fazy ciekłej w przedziale c/c_0 od około $5 \cdot 10^{-4}$ do 0,3 opisano za pomocą równania izoterm adsorpcji Jarońca-Chomy (JC) o następującej postaci [12]:

$$a = a^\circ \left[1 + \left(\frac{A}{\beta p} \right)^3 \right]^{-\frac{v}{3}} \quad (2)$$

gdzie a° jest pojemnością adsorpcyjną mikroporów, p i v są parametrami funkcji rozkładu mikroporów, β jest współczynnikiem podobieństwa dla chloroformu równym 0,88, zaś A jest

potencjałem adsorpcyjnym zdefiniowanym w następujący sposób:

$$A = RT \ln \Phi \quad (3)$$

gdzie $\Phi = p_0/p$ lub $\Phi = c_0/c$, odpowiednio dla adsorpcji chloroformu z fazy gazowej i dla adsorpcji chloroformu z roztworu wodnego, R jest uniwersalną stałą gazową, a T temperaturą bezwzględną.

Wyniki obliczeń parametrów równania izoterm adsorpcji JC (2) (a° , p i v ,) będące równocześnie parametrami struktury mikroporowatej badanych węgla aktywnych, przedstawiono w tabeli 2.

Węgla uszeregowano biorąc za podstawę wartości ich pojemności adsorpcyjnej mikroporów a° . Wartości parametrów wskazują, że węgle te różnią się znacznie stopniem rozwinięcia struktury mikroporowatej. W warunkach stanu równowagi adsorpcyjnej najlepsze właściwości adsorpcyjne miał węgiel aktywny PCB, którego 1 g adsorbował około 0,67 g chloroformu z fazy gazowej i około 0,79 g chloroformu z roztworu wodnego, a najgorsze węgiel aktywny CWZ-3, którego 1 g adsorbował około 0,48 g chloroformu z fazy gazowej i około 0,46 g chloroformu z roztworu wodnego. Jak widać różnice te są dosyć istotne.

W warunkach statycznych właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych względem chloroformu są znacznie lepsze niż w warunkach dynamicznych. Porównując odpowiednie wartości pojemności adsorpcyjnej mikroporów dla określonego węgla aktywnego wyznaczone na podstawie adsorpcji chloroformu z fazy gazowej i ciekłej można stwierdzić, że były one zbliżone. Błąd względny pomiędzy tymi wartościami nie przekraczał 10%. Taką wartość może osiągać błąd względny w pomiarach izoterm z fazy ciekłej.

Zgodnie z metodą przybliżenia kondensacyjnego, równaniu izoterm adsorpcji (2) odpowiada następująca funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego [12]:

$$X(A) = v(\beta p)^{-3} A^2 \left[1 + \left(\frac{A}{\beta p} \right)^3 \right]^{-\frac{v}{3}-1} \quad (4)$$

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

$$A_{sr} = \frac{\beta \rho}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \frac{\Gamma\left(v - \frac{1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{v}{3}\right)} \quad (5)$$

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

$$\beta^* = A_{sr}^* / A_{sr} \quad (6)$$

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, natomiast A_{sr}^* i A_{sr} są średnimi wartościami potencjału adsorpcyjnego odpowiednio dla adsorpcji z fazy ciekłej i z fazy gazowej [13]. 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. Tę teoretyczną koncepcję potwierdzono wcześniej badając doświadczalnie adsorpcję benzenu z fazy gazowej i z rozcieńczonych roztworów wodnych na mikroporowatych węglach aktywnych [13,14]. Na podstawie wartości parametrów ρ i v przedstawionych w tabeli 2 obliczono średnie wartości potencjału adsorpcyjnego A_{sr} dla adsorpcji z fazy

gazowej i A_{sr}^* dla adsorpcji z fazy ciekłej, a następnie korzystając z równania (6) – wartości fazowego współczynnika podobieństwa β^* (tab.3). Wartości fazowego współczynnika podobieństwa β^* zmieniały się w przedziale od 0,44 dla węgla aktywnego AG-5 do 0,63 dla węgla aktywnego CAL. Średnia wartość β^* wynosiła 0,52 i taką przyjęto do dalszych rozważań. Była to wartość analogiczna do uzyskanej dla benzenu [14].

W przypadku adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych, po uwzględnieniu fazowego współczynnika podobieństwa β^* , równanie izotermy adsorpcji (2) przyjmuje następującą postać:

$$a = a^* \left[1 + \left(\frac{A}{\beta \beta^* \rho} \right)^3 \right]^{-\frac{v}{3}} \quad (7)$$

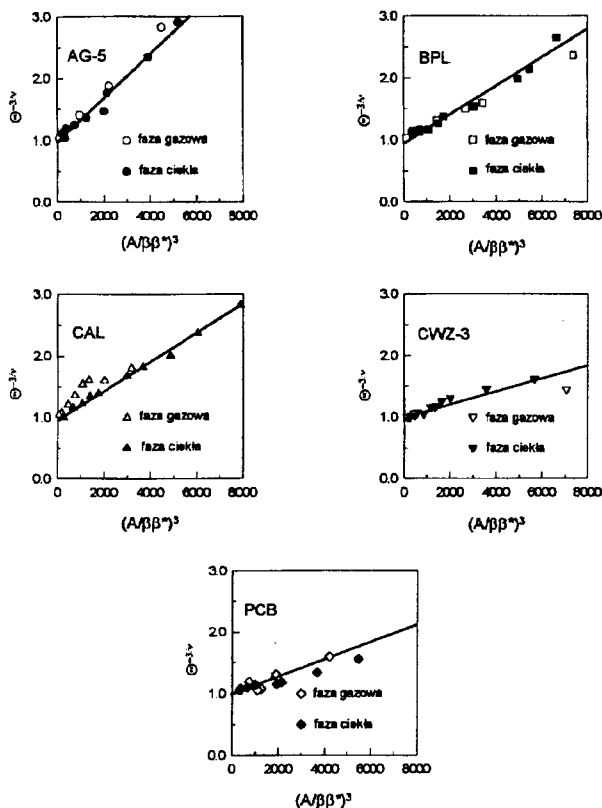
gdzie potencjał adsorpcyjny A jest zdefiniowany za pomocą równania (3) dla $\Phi = c/c$.

Równanie izotermy adsorpcji (7) może być przedstawione w następującej postaci liniowej:

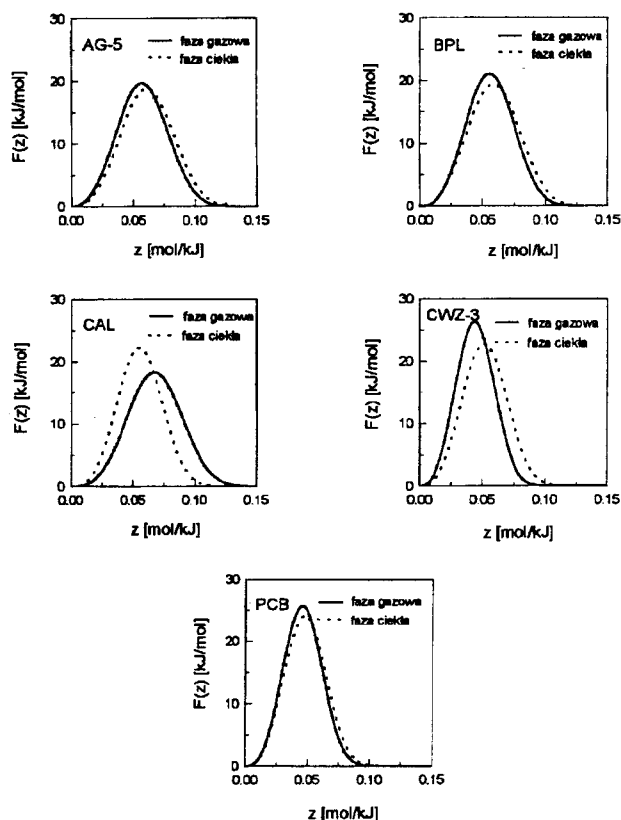
$$\theta^{-\frac{3}{v}} = 1 + \rho^{-3} \left(\frac{A}{\beta \beta^*} \right)^3 \quad (8)$$

gdzie stopień zapełnienia mikroporów $\theta = a/a^0$.

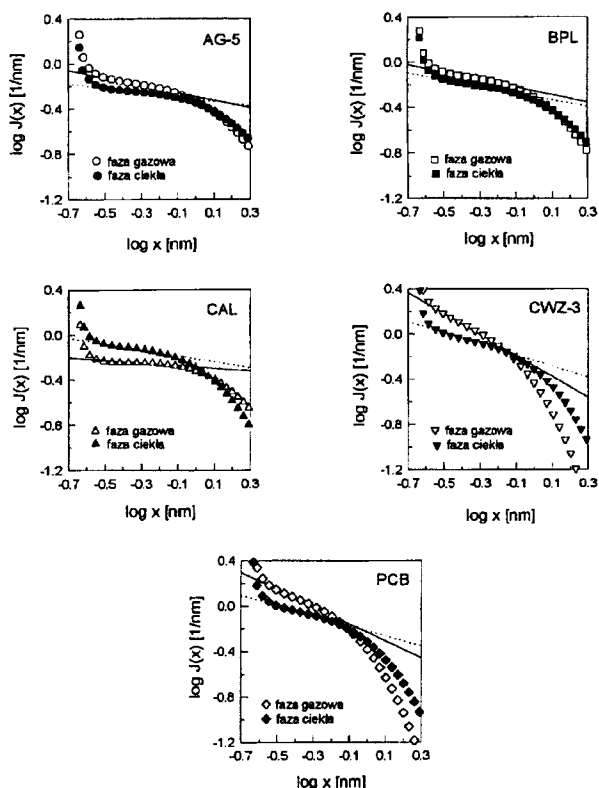
Współczynnik podobieństwa β dla chloroformu z fazy gazowej równa się 0,88, natomiast w przypadku adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych na węglach aktywnych wyznaczona wartość fazowego współczynnika podobieństwa



Rys. 3. Liniowa zależność θ^{-3v} od $(A/\beta\beta^*)^3$ dla chloroformu adsorbowanego na węglach aktywnych AG-5, BPL, CAL, CWZ-3 i PCB



Rys. 4. Funkcje rozkładu $F(z)$ dla węgla aktywnych AG-5, BPL, CAL, CWZ-3 i PCB, obliczone na podstawie zależności (9) z wykorzystaniem parametrów ρ i v dla adsorpcji na granicy faz ciało stałe – gaz (tab.2, linia ciągła) i ciało stałe – ciecz (tab.3, linia kropkowana)



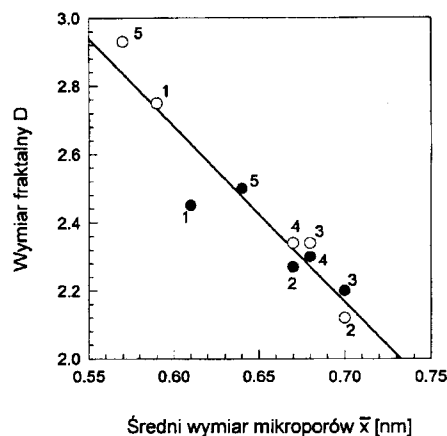
Rys. 5. Funkcje rozkładu objętości mikroporów $J(x)$ w układzie podwójnie logarytmicznym dla węgli aktywnych AG-5, BPL, CAL, CWZ-3 i PCB, obliczone na podstawie zależności (9), (10) i (11) z wykorzystaniem parametrów p i v dla adsorpcji na granicy faz ciało stałe – gaz (tab.2, prosta ciągła) i ciało stałe – ciecz (tab.3, prosta kropkowana)

$\beta^* = 0,52$. Dla ilustracji liniowej zależność $\theta^{-3/v}$ w funkcji $(A/\beta^*)^3$ – równanie (8) – na rysunku 3 przedstawiono eksperymentalne dane adsorpcji chloroformu z fazy gazowej i ciekłej na badanych węglach aktywnych. Jak wynika z tego rysunku, punkty doświadczalne szczególnie dobrze układają się na prostej wykreślonej zgodnie z równaniem (8) dla węgli aktywnych AG-5 i BPL, natomiast nieco gorzej dla węgli aktywnych CAL i CWZ-3.

Uwzględniając wartość fazowego współczynnika podobieństwa $\beta^* = 0,52$ wyznaczono powtórnie, korzystając z równania izotermy adsorpcji JC (7), parametry struktury mikroporowatej węgli aktywnych na podstawie adsorpcji chloroformu z fazy ciekłej. Wartości nowych parametrów a^0 , p i v przedstawiono w tabeli 3. Porównując wartości parametrów p i v wyznaczone na podstawie adsorpcji chloroformu z fazy gazowej (tab.2) i adsorpcji chloroformu z fazy ciekłej (tab.3) można stwierdzić, że są one szczególnie bliskie dla węgli aktywnych AG-5, BPL i PCB. Efekt taki jest potwierdzeniem przydatności fazowego współczynnika podobieństwa β^* do wzajemnej korelacji danych doświadczalnych zmierzonych dla układów węgiel aktywny – chloroform z fazy gazowej i węgiel aktywny – chloroform z fazy ciekłej.

Znajomość parametrów p i v struktury mikroporowatej węgli aktywnych pozwala na wyznaczenie ich funkcji rozkładu $F(z)$ względem parametru energetycznego z . Funkcja rozkładu gamma jest związana z równaniem izotermy adsorpcji Jarońca-Chomy (2) i może być zapisana w następujący sposób [13]:

$$F(z) = \frac{3p^v}{\Gamma\left(\frac{v}{3}\right)} z^{v-1} \exp[-(pz)^3] \quad (9)$$



Rys. 6. Zależność wymiaru fraktalnego (D) od średniego wymiaru mikroporów (x) węgli aktywnych (białe i czarne koła dotyczą odpowiednio adsorpcji chloroformu z fazy gazowej i adsorpcji chloroformu z fazy ciekłej, numery oznaczają węgle aktywne: 1 – PCB, 2 – CAL, 3 – AG-5, 4 – BPL, 5 – CWZ-3)

Parametry p i v , przedstawione w tabeli 2, w przypadku adsorpcji chloroformu z fazy gazowej, i w tabeli 3, w przypadku adsorpcji chloroformu z fazy ciekłej, zostały wykorzystane do obliczeń funkcji rozkładu $F(z)$.

Na rysunku 4 przedstawiono kształt funkcji rozkładu $F(z)$ dla badanych węgli aktywnych. Linie ciągłe dotyczą adsorpcji chloroformu z fazy gazowej, natomiast linie kropkowane – adsorpcji chloroformu z fazy ciekłej. Funkcje rozkładu $F(z)$ są prawie symetrycznymi pikami, nieznacznie rozciągniętymi w kierunku wzrastających wartości z . Charakteryzują one stan strukturalnej niejednorodności węgli aktywnych. I tak, ze względu na stosunkowo małą wartość dyspersji rozkładu $F(z)$ dla węgli aktywnych PCB i CWZ-3, ich struktura mikroporowata jest zdecydowanie bardziej jednorodna niż struktura mikroporowata węgli aktywnych AG-5, BPL i CAL, których funkcje rozkładu mają większe wartości dyspersji. Tak więc węgle aktywne AG-5, BPL i CAL określić można jako niejednorodne węgle aktywne.

Szczególnie małą różnicę pomiędzy funkcjami $F(z)$, wyznaczonymi na podstawie adsorpcji chloroformu z fazy gazowej i ciekłej, zaobserwowano dla węgli aktywnych AG-5, BPL i PCB, ponieważ parametry p i v dotyczące adsorpcji z fazy gazowej i ciekłej były mniej zróżnicowane niż te same parametry dla węgli aktywnych CAL i CWZ-3. Obserwowane podobieństwo funkcji rozkładu $F(z)$ wyznaczonych na podstawie adsorpcji chloroformu z fazy gazowej i z fazy ciekłej dodatkowo potwierdza przydatność fazowego współczynnika podobieństwa β^* do korelacji dwóch typów danych adsorpcyjnych chloroformu.

Funkcją charakteryzującą strukturalną niejednorodność mikroporowatych węgli aktywnych jest także funkcja rozkładu objętości mikroporów $J(x)$ względem ich wymiaru liniowego x . Jest ona związana z funkcją rozkładu $F(z)$ następującą zależnością:

$$J(x) = F(z) \left(\frac{dx}{dz} \right)^{-1} \quad (10)$$

Wykorzystując eksperymentalną zależność Stoeckiego [1] pomiędzy połową szerokości płaskiej mikroporowatej szczeliny x a parametrem energetycznym z :

$$x = 15z + 2852,5z^3 + 0,014z^{-1} - 0,75 \quad (11)$$

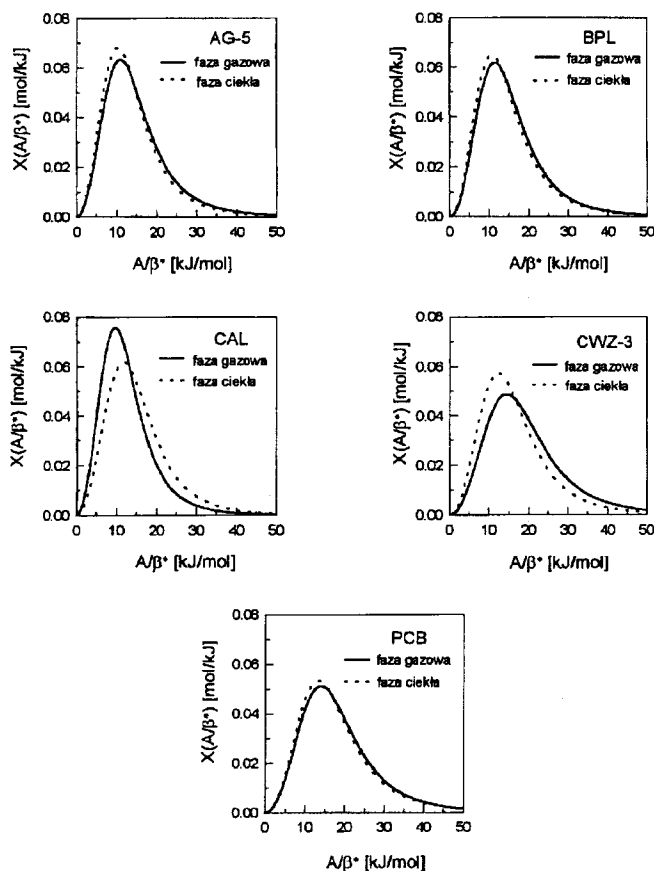
można wyznaczyć funkcję rozkładu objętości mikroporów $J(x)$.

Na rysunku 5 przedstawiono funkcje rozkładu $J(x)$ dla badanych węgli aktywnych. Funkcje te wykreślono w układzie podwójnie logarytmicznym korzystając z zależności (10) i (11) oraz funkcji rozkładu $F(z)$ przedstawionych na rysunku 4. Zależność $x(z)$ (11) powoduje, że funkcje $J(x)$ są funkcjami malejącymi. Jak widać na rysunku 5, funkcje rozkładu mikroporów generowane przez parametry p i v dla adsorpcji na granicy faz ciało stałe – gaz (tab.2) i dla adsorpcji na granicy faz ciało stałe – ciecz (tab.3) są sobie bliskie, szczególnie dla węgli aktywnych AG-5, BPL i PCB. Funkcja rozkładu $J(x)$ w układzie podwójnie logarytmicznym może być w pewnym przedziale szerokości mikroporów x aproksymowana linią prostą. Teoretycznie dla fraktalnych porowatych ciał stałych funkcja rozkładu $J(x)$ może być opisana za pomocą następującej zależności [14]:

$$\log J(x) = \text{const} - (D-2) \log x \quad (12)$$

gdzie D jest wymiarem fraktalnym, zmieniającym się w przedziale od 2,0 do 3,0, oddającym nieregularność powierzchni ciała stałego dostępnego dla cząsteczek adsorbentu w procesie adsorpcyjnym.

Obserwowane na rysunku 5 odchylenia funkcji $J(x)$ w górę i w dół od jej liniowego przebiegu mogą wynikać z empirycznej zależności $x(z)$ (11), która jest dobrze spełniana w ograniczonym przedziale szerokości mikroporów. Współczynniki kierunkowe prostych przedstawionych na rysunku 5 posłużyły do wyznaczenia wymiarów fraktalnych (D) dla badanych węgli aktywnych.



Rys. 7. Funkcje rozkładu $X(A/\beta^*)$ dla węgli aktywnych AG-5, BPL, CAL, CWZ-3 i PCB, obliczone na podstawie zależności (15) i (16) z wykorzystaniem parametrów p i v dla adsorpcji na granicy faz ciało stałe – gaz (tab.2, linia ciągła) i ciało stałe – ciecz (tab.3, linia kropkowana)

Wielkością charakteryzującą strukturę mikroporową węglą aktywnego jest średni wymiar mikroporów $\bar{x}$. Wartości $\bar{x}$ zostały obliczone w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości mikroporów $J(x)$ według następującej zależności:

$$\bar{x} = \frac{\int_{\Delta} x J(x) dx}{\int_{\Delta} J(x) dx} \quad (13)$$

gdzie $\Delta = (0,24 \text{ nm}; 1,25 \text{ nm})$.

Dla badanych węgli aktywnych wymiar fraktalny zmieniał się w przedziale od 2,12 dla węgla aktywnego CAL do 2,93 dla węgla aktywnego CWZ-3. Zmiany wymiaru fraktalnego w tak szerokim przedziale wskazują, że powierzchnia węgli aktywnych była bardzo nieregularna. Na rysunku 6 przedstawiono zależność wymiaru fraktalnego (D) węgli aktywnych od średniego wymiaru ($\bar{x}$) ich mikroporów dla obu rodzajów danych adsorpcyjnych chloroformu. Punkty opisano linią prostą o postaci:

$$D = 5,77 - 5,14 \bar{x} \quad (14)$$

Wcześniej podobną zależność uzyskano badając adsorpcję benzenu z fazy gazowej i z rozcieńczonych roztworów wodnych na mikroporowatych węglach aktywnych [14]. Liniowa zależność (14) pośrednio potwierdza teoretyczną zależność pomiędzy wymiarem fraktalnym (D) a funkcją rozkładu mikroporów $J(x)$ (12).

Znajomość parametrów struktury mikroporowej węgli aktywnych p i v (tab. 2 i 3) pozwala na wyznaczenie funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego, charakteryzujących niejednorodność energetyczną tych węgli. Funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego, odpowiadająca równaniu izoterm adsorpcji (7), po uwzględnieniu fazowego współczynnika podobieństwa β^* , jest zbliżona do wyrażenia (4) i jest opisana następującą zależnością:

$$X^*(A) = v(\beta\beta^*)^{-3} A^2 \left[1 + \left(\frac{A}{\beta\beta^* p} \right)^3 \right]^{-\frac{v}{3}-1} \quad (15)$$

Przebieg funkcji rozkładu $X^*(A)$ zależy od natury wykorzystanego adsorbentu (poprzez współczynnik podobieństwa β) i od rodzaju fazy, dla której zmierzona została izoterma adsorpcji (poprzez fazowy współczynnik podobieństwa β^*). Aby móc porównać funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego, wyznaczone dla adsorpcji z fazy gazowej i z fazy ciekłej, trzeba wykorzystać następującą zależność:

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

Na rysunku 7 przedstawiono funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A/\beta^*)$ chloroformu adsorbowanego z fazy gazowej i z roztworów wodnych na badanych węglach aktywnych, obliczone na podstawie zależności (4), (15) i (16), z wykorzystaniem parametrów p i v (przedstawionych w tabeli 2 dla adsorpcji z fazy gazowej i w tabeli 3 dla adsorpcji z fazy ciekłej). Zgodność krzywych $X(A/\beta^*)$ wyznaczonych dla układu węgiel aktywny – chloroform (faza gazowa) i węgiel aktywny – chloroform (faza ciekła) była bardzo dobra, szczególnie dla węgli aktywnych AG-5, BPL i PCB. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego są asymetrycznymi pikami rozciągniętymi w kierunku dużych wartości A/β^* . Im węgiel aktywny był bardziej niejednorodny pod względem energetycznym, tym większa była jego dyspersja rozkładu. Znaczną energetyczną niejednorodnością charakteryzowały się węgle aktywne CWZ-3 i PCB.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano bezpośredni związek pomiędzy adsorpcją na granicy faz węgiel aktywny – chloroform jako gaz oraz węgiel aktywny – chloroform z roztworu wodnego. Fazowy współczynnik podobieństwa β^* charakteryzuje stopień zgodności pomiędzy charakterystycznymi krzywymi adsorpcji dla tego samego adsorbentu i dwóch różnych typów granicy faz. W przypadku adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych i z fazy gazowej fazowy współczynnik podobieństwa $\beta^*=0,52$ i jest on równy fazowemu współczynnikowi podobieństwa dla benzenu [13]. Wartość fazowego współczynnika podobieństwa dla chloroformu wyznaczono na podstawie eksperymentalnych pomiarów dla pięciu węgla aktywnych istotnie różniących się strukturalną i energetyczną niejednorodnością. Wykorzystując tę wartość stwierdzono, że funkcje rozkładu objętości mikroporów $F(z)$ i $J(x)$, charakteryzujące strukturalną niejednorodność badanych węgla aktywnych, oraz funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A/\beta^*)$, charakteryzujące energetyczną niejednorodność tych węgla, wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji chloroformu z fazy gazowej, są prawie identyczne z funkcjami rozkładu uzyskanymi za podstawie pomiarów z fazy ciekłej. W związku z tym potwierdzono, że dane adsorpcyjne chloroformu z roztworów wodnych mogą być stosowane do charakterystyki strukturalnej i energetycznej niejednorodności mikroporowatych węgla aktywnych z równie dobrym powodzeniem jak dane adsorpcyjne chloroformu z fazy gazowej.

LITERATURA

1. R.C. BANSAL, J.B. DONNET, F. STOECKLI: Active Carbon. Marcel Dekker Inc., New York 1988.
2. M. PAWLACZYK-SZPIŁOWA: Jakość zdrowotna wody przeznaczonej do picia. Ochrona Środowiska, 1993, nr 3(50), ss. 11–15.

3. M. YOUSSEFI, S.D. FAUST: Activated Carbon Adsorption. Eds. I.H. SUFFET, M.J. McGUIRE, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1981, p. 133.
4. R.L. MULLINS, J.S. ZOGORSKI, S.A. HUBBS, G.D. ALLGEREI: Activated Carbon Adsorption. Eds. I.H. SUFFET, M.J. McGUIRE, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1981, p. 273.
5. C. ISHIZAKI, I. MARTI, M. RUIZ: Advances in Chemistry. No. 202, Eds. I.H. SUFFET, M.J. McGUIRE, American Chemical Society, Washington D.C., 1983, p. 95.
6. R. ZARZYCKI, P. PUSTELNIK, A. WOLBORSKA, B. RZECZYCHA, J. SOLNICA: Usuwanie chloroformu z wody na węglu aktywnym. Ochrona Środowiska, 1993, nr 4(51), ss. 35–38.
7. J. CHOMA, M. JARONIEC: Adsorpcyjne metody opisu mikroporowatej struktury węgla aktywnych. Przemysł Chemiczny, 1988, T. 67, nr 11, ss. 499–503.
8. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
9. M.M. DUBININ: Adsorpcja i porowatość. WAT, Warszawa 1975.
10. K. FUJIWARA: New reaction for detection of chloroform. Sitz. Nat. Ges. Rostock, 1916, Vol. 6, pp. 33–43.
11. T. DUTKIEWICZ, I. KĘSY-DĄBROWSKA, J. PIOTROWSKI: Oznaczanie związków toksycznych w powietrzu. PZWL, Warszawa 1965.
12. M. JARONIEC, J. CHOMA: Theory of gas adsorption on structurally heterogeneous solids and its application for characterizing activated carbons. Materials Chemistry and Physics, 1989, Vol. 22, pp. 197–243.
13. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA: Charakterystyka strukturalnej i energetycznej niejednorodności mikroporowatych węgla aktywnych na podstawie adsorpcji benzenu z fazy gazowej i ciekłej. Ochrona Środowiska, 1993, nr 1-2(48-49), ss. 19–26.
14. J. CHOMA, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, M. JARONIEC, R.K. GILPIN: Studies of the structural heterogeneity of microporous carbons using liquid/solid adsorption isotherms. Langmuir, 1993, Vol. 9, pp. 2555–2561.

Adsorption of Chloroform from Gas Phase and Aqueous Solutions on Activated Carbons

The adsorption of chloroform from gas phase and aqueous solutions on activated carbons differing in structure and energy was subject to comparative studies. The interfacial similarity coefficient was evaluated for the adsorption of chloroform at the gas/activated carbon and liquid/activated carbon interfaces. These values were used to express the adsorption at the liquid/solid interface in terms of the parameters for the adsorp-

tion isotherms from the gas phase. The study allowed the following generalization to be made: the sorption parameters evaluated in terms of the gas/solid and liquid/solid data for chloroform provide similar information about the structural and energetic heterogeneity of the activated carbons as does the interfacial similarity coefficient.