

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec

## Wykorzystanie metody termodynamicznej do charakterystyki strukturalnych i powierzchniowych właściwości węgla aktywnych

Węgle aktywne odgrywają ważną rolę w wielu dziedzinach nowoczesnej nauki i technologii, takich jak oczyszczanie cieczy i gazów, separacja mieszanin, kataliza itp. [1–3]. Przydatność węgla aktywnych wynika z ich wyjątkowych powierzchniowych i strukturalnych właściwości, objawiających się bardzo dużą powierzchnią właściwą i pojemnością adsorpcyjną [4]. Właściwości te związane są z bardzo rozwiniętą strukturą porowatą – teksturą – węgla aktywnych, na którą składają się mikropory (zgodnie z klasyfikacją IUPAC [5] są to pory o szerokości <2 nm), mezopory (2÷50 nm) i makropory (>50 nm).

Węgle aktywne, jak powszechnie wiadomo, otrzymywane są w procesie karbonizacji najróżniejszych naturalnych i sztucznych materiałów organicznych. Po karbonizacji tych materiałów prowadzi się proces ich chemicznej lub fizycznej aktywacji [1,2]. Końcowe właściwości węgla aktywnych zależą od warunków prowadzenia karbonizacji i aktywacji, ale również od struktury prekursorów węglowych, z których otrzymuje się te adsorbenty. Właściwa charakterystyka adsorbentów jest istotnym elementem w procesie ich otrzymywania, jak również podczas ich selekcji do odpowiednich zastosowań.

Podstawową metodą badawczą wykorzystywaną w tym celu jest adsorpcja azotu, ponieważ pomiary adsorpcyjne dostarczają wielu interesujących informacji o strukturze porowatej badanych materiałów. Pomimo powszechnego stosowania adsorpcji do oceny właściwości adsorpcyjnych różnych materiałów porowatych, metody analizy danych adsorpcyjnych wymagają ciągłych udoskonaleń, szczególnie w odniesieniu do przedziału niskich ciśnień względnych [6,7]. Stosunkowo nowe są tzw. porównawcze metody stosowane w analizie adsorpcyjnej [7,8], które dostarczają informacji nie tylko o zewnętrznej powierzchni adsorbentu i objętości jego mikroporów, ale również pozwalają wyznaczyć całkowitą powierzchnię właściwą i wymiar porów węgla aktywnych [9].

Aby móc w pełni wykorzystywać porównawcze metody do charakterystyki struktury porowatej węgla aktywnych, muszą być spełnione dwa istotne warunki. Po pierwsze trzeba dysponować odpowiednimi danymi standardowymi na nieporowatym adsorbencie odniesienia i po drugie – pomiary adsorpcji danego adsorbentu na badanym porowatym materiale muszą rozpoczynać się od bardzo niskich ciśnień (<10<sup>-3</sup>), co

zapewnia możliwość dokładnego wyznaczenia całkowitej powierzchni właściwej adsorbentu i określenia wymiaru mikroporów.

W niniejszej pracy scharakteryzowano przemysłowe węgle aktywne stosując niskotemperaturowe (77 K) izotermy adsorpcji azotu, wyznaczone w szerokim przedziale ciśnień dla tych węgla. Znajomość dokładnych wartości różnych parametrów struktury porowatej węgla aktywnych ma istotne znaczenie przy ich wyborze do konkretnych zastosowań adsorpcyjnych lub katalitycznych. Powierzchnię właściwą badanych próbek węgla aktywnych wyznaczono korzystając ze standardowej metody Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) [5,10,11]. Objętość mikroporów i powierzchnię właściwą mezoporów węgla aktywnych obliczono na podstawie porównawczej metody  $\alpha_s$  [7,10]. W pracy przedstawiono również stosunkowo nową, lecz rzadko używaną metodę wyznaczania parametrów struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego. Jest to – niezależny od metod porównawczych – termodynamiczny sposób charakteryzowania powierzchniowych i strukturalnych właściwości materiałów porowatych, bazujący na zróżnicowanych mechanizmach adsorpcji w różnych rodzajach porów. Jako że jest to metoda termodynamiczna, uzyskane parametry nie są obciążone założeniami modelowymi, co jest istotną zaletą tej metody.

### Część doświadczalna

#### Materiały i metody

Adsorpcyjne metody charakterystyki struktury porowatej testowano na przykładzie polskich przemysłowych węgla aktywnych, pochodzących z firmy GryfSkand z Hajnówki. Podstawowe informacje o badanych węglach aktywnych przedstawiono w tabeli 1.

Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych oceniono wyznaczając doświadczalne izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Przed pomiarami adsorpcyjnymi próbki węgla odgazowano w temperaturze 473 K w czasie 2 godz. w części analizatora służącej do odgazowywania.

Całkowitą powierzchnię właściwą pięciu badanych węgla aktywnych wyznaczono na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji za pomocą tzw. metody BET [11]. Metoda BET, zaproponowana ponad 60 lat temu, jest najpowszechniej stosowaną metodą wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów, najczęściej na podstawie danych adsorpcji azotu,

Tabela 1. Podstawowe informacje o badanych węglach aktywnych

Symbol	Charakterystyka
CWZ-35pł	Pyłowy węgiel aktywny, otrzymany metodą parowo-gazowej aktywacji węgla drzewnego, uziarnienie <0,12 mm
EDB-40R	Formowany węgiel aktywny, otrzymany z drewna bukowego i lepszyczy w procesie obróbki termiczno-aktywacyjnej, odpopielony roztworem HCl, przemyty wodą i wysuszony
MED-FE	Węgiel medyczny, wyprodukowany ze zwęglonych skorup orzechów kokosowych poprzez aktywację parą wodną, mielenie, odpopielenie roztworem HCl, wytlukanie wodą i wysuszenie
WD-EXTRA	Formowany węgiel aktywny, otrzymany z pyłu węgla kamiennego i lepszycza poprzez prasowanie cylindrycznych granul, a następnie ich wysuszenie, karbonizowanie i aktywowanie parą wodną; średnica granul 1,2 mm
WG-12	Formowany węgiel aktywny, otrzymany z pyłu specjalnego, niskopopiołowego i wysokospiekalnego węgla kamiennego i lepszycza poprzez prasowanie cylindrycznych granul, a następnie ich wysuszenie, karbonizowanie i aktywowanie parą wodną w specjalnych piecach obrotowych

choć i inne adsorbenty są wykorzystywane w tym celu. Liniowa postać równania BET jest następująca:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_0 \quad (1)$$

gdzie  $a$  jest wartością adsorpcji dla danego ciśnienia względnego  $p/p_0$ ,  $a_m$  jest pojemnością monowarstwy, zaś  $C$  jest stałą zależną od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji.

Znajomość pojemności monowarstwy ( $a_m$ ) pozwala obliczyć całkowitą powierzchnię właściwą węgla aktywnego ( $S_{BET}$ ) z zależności:

$$S_{BET} = a_m \omega N_A \quad (2)$$

gdzie  $\omega$  jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie, tzw. powierzchnią siadania, równą  $0,162 \text{ nm}^2$ , natomiast  $N_A$  jest liczbą Avogadra.

Drugą metodą adsorpcyjną, jaką wykorzystano do charakterystyki właściwości węgla aktywnych, była metoda  $\alpha_s$ , zaproponowana przez Gregga i Singa [10]. Jest to powszechnie znana i szeroko stosowana porównawcza metoda analizy izoterm adsorpcji w szerokim przedziale ciśnień względnych, mająca na celu ilościowy opis struktury porowatej adsorbentów. W metodzie tej, odniesionej do adsorpcji azotu na węglu aktywnym, porównuje się badaną izotermę z izotermą adsorpcji azotu zmierzoną na standardowym, nieporowatym adsorbencie odniesienia, tj. dla nieporowatej, niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 (Cabot Co., Special Black Division, Billerica, MA, USA). Bardzo ważne w porównawczej metodzie  $\alpha_s$  jest to, aby właściwości powierzchniowe porowatego węgla aktywnego i nieporowatego standardowego adsorbentu były jak najbardziej zbliżone. Tak jest właśnie dla badanych węgla aktywnych i niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280. W metodzie  $\alpha_s$  wartości adsorpcji na standardowym nieporowatym adsorbencie są wyrażone w postaci zredukowanej standardowej adsorpcji  $\alpha_s$ , która jest stosunkiem wartości adsorpcji dla danego ciśnienia względnego  $p/p_0$  ( $a_s$ ), do wartości adsorpcji odpowiadającej ciśnieniu względnemu  $p/p_0=0,4$  ( $a_{0,4}$ ):

$$\alpha_s = \frac{a_s}{a_{0,4}} \quad (3)$$

W niniejszej pracy jako dane standardowe wykorzystano dane niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji azotu na nieporowatej, niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280. Dane te w postaci tabelarycznej zaczerpnięto z pracy Kruka, Jarońca i Gadkaree [8]. Wykresy  $\alpha_s$ , uzyskane przez porównanie doświadczalnych izoterm adsorpcji na węglach aktywnych z danymi na standardzie Cabot BP280, stanowiły podstawę

do wyznaczenia następujących parametrów struktury porowatej węgla aktywnych:

– objętość mikroporów ( $V_{mi}^{\alpha_s}$ ): dla węgla aktywnego prosta w przedziale  $\alpha_s$  od ok. 1,0 do ok. 1,8 odcina na osi rzędnych wartość adsorpcji równą pojemności mikroporów ( $a_{mi}$ ), która jest związana z objętością mikroporów ( $V_{mi}^{\alpha_s}$ ) następującą zależnością:

$$V_{mi}^{\alpha_s} = a_{mi} 0,0015468 \quad (4)$$

gdzie 0,0015468 jest stałą, służącą do przeliczania objętości zaadsorbowanego azotu (w  $\text{cm}^3 \text{STP/g}$ ) na objętość ciekłego azotu (w  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) w temperaturze 77 K,

– powierzchnia właściwa mezoporów ( $S_{me}^{\alpha_s}$ ): dla wartości  $\alpha_s$  od ok. 1,0 do ok. 1,8 współczynnik kierunkowy prostej ( $\eta$ ) jest związany z powierzchnią właściwą mezoporów następującą zależnością:

$$S_{me}^{\alpha_s} = \eta \frac{a_s^0}{a_{0,4}} N_A \omega \quad (5)$$

gdzie  $a_s^0$  jest pojemnością monowarstwy nieporowatej standardowej sadzy Cabot BP280, która dla azotu w temperaturze 77 K wynosi  $9,217 \text{ cm}^3 \text{STP/g}$ , zaś  $a_{0,4}$  jest wartością adsorpcji dla tej sadzy dla  $p/p_0=0,4$ , która dla azotu w temperaturze 77 K wynosi  $14,701 \text{ cm}^3 \text{STP/g}$ .

Trzecią – najistotniejszą – metodą adsorpcyjną, którą zastosowano w niniejszej pracy była metoda oparta na różniczkowym rozkładzie potencjału adsorpcyjnego  $X(A)$ . Na podstawie wcześniejszych prac Polanyi'ego Dubinin [12] postulował, że ilość substancji zaadsorbowanej na węglu aktywnym jest funkcją potencjału termodynamicznego ( $A$ ), zdefiniowanego w następujący sposób:

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

gdzie  $T$  jest temperaturą bezwzględną, zaś  $R$  jest uniwersalną stałą gazową.

Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu na badanych węglach aktywnych były podstawą do wyznaczenia funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego (FRPA)  $X(A)$ . FRPA otrzymuje się w wyniku numerycznego różniczkowania charakterystycznej krzywej adsorpcji. Różniczkowy rozkład potencjału adsorpcyjnego  $X(A)$  jest zdefiniowany za pomocą następującej zależności:

$$X(A) \equiv - \frac{dV(A)}{dA} \quad (7)$$

gdzie  $V(A)$  jest charakterystyczną krzywą adsorpcji, tzn. zależnością objętości zaadsorbowanego adsorbentu (w  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) w funkcji potencjału adsorpcyjnego  $A$  (w  $\text{kJ/mol}$ ).

Jak wynika z wcześniejszych rozważań [13], FRPA dla większości węgli aktywnych wykazują dwa charakterystyczne minima. Pierwsze minimum na krzywej rozkładu potencjału adsorpcyjnego  $X(A)^I$  pomiędzy pikiem odzwierciedlającym tworzenie monowarstwy azotu na powierzchni węglowej i pikiem odzwierciedlającym wypełnianie wnętrza mikroporów (tzw. wtórne zapełnianie mikroporów), położone dla stosunkowo dużej wartości potencjału adsorpcyjnego (czyli małej wartości ciśnienia względnego), odpowiada pojemności monowarstwy, czyli pozwala wyznaczyć całkowitą powierzchnię właściwą węgla aktywnego. Wartość ciśnienia względnego  $p/p_0, X(A)^I$ , odpowiadająca pierwszemu minimum na krzywej rozkładu potencjału, jest określona następującą zależnością:

$$p/p_0, X(A)^I = \exp\left(-\frac{A_{X(A)^I}}{RT}\right) \quad (8)$$

gdzie  $A_{X(A)^I}$  jest wartością potencjału, dla którego występuje pierwsze minimum na krzywej rozkładu  $X(A)$ .

Wartość ciśnienia względnego  $p/p_0, X(A)^I$  pozwala na podstawie doświadczalnej izoterm adsorpcji azotu określić pojemność monowarstwy  $a_{m, X(A)^I}$  i dalej na podstawie zależności:

$$S_{t, X(A)^I} = a_{m, X(A)^I} \omega N_A \quad (9)$$

obliczyć całkowitą powierzchnię właściwą węgla aktywnego.

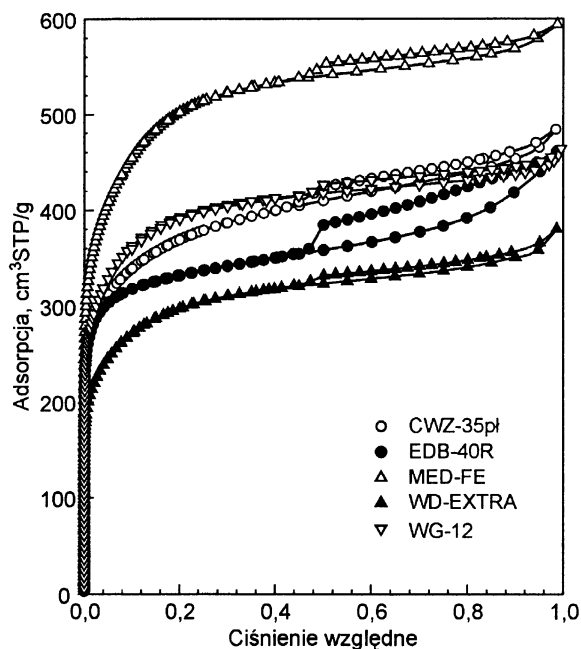
Drugie minimum pojawia się na krzywej rozkładu potencjału adsorpcyjnego dla znacznie mniejszej wartości potencjału adsorpcyjnego, czyli dla większej wartości ciśnienia względnego, za pikiem zapełniania wnętrza mikroporów i jednoczesnego tworzenia wielowarstwy na powierzchni mezoporów. Tak więc wartość potencjału adsorpcyjnego  $A_{X(A)^II}$  dla drugiego minimum na krzywej FRPA odpowiada wartości ciśnienia względnego  $p/p_0, X(A)^II$ , zgodnie z zależnością analogiczną do równania (8). Wartość ciśnienia  $p/p_0, X(A)^II$  pozwala na podstawie doświadczalnej izoterm adsorpcji azotu na określenie objętości adsorbentu zapełniającego mikropory, jeśli odejmiemy objętość związaną z grubością warstwy adsorpcyjnej na powierzchni mezoporów przy tym ciśnieniu. Z dobrym przybliżeniem można odjąć wartość objętości monowarstwy utworzonej w mezoporach, wyznaczonej na przykład na podstawie metody  $\alpha_s$ , i w ten sposób oszacować objętość mikroporów badanego węgla aktywnego.

## Dyskusja wyników

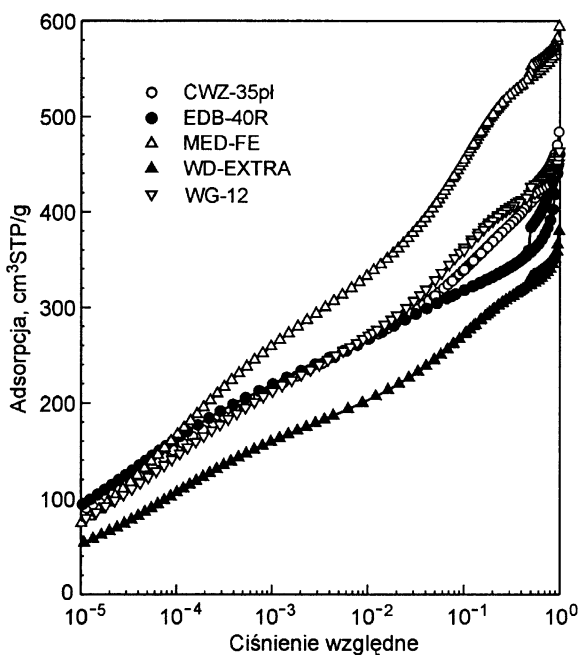
Izoterm adsorpcji i desorpcji azotu na badanych węglach aktywnych w liniowej skali ciśnień względnych pokazano na rysunku 1. Wszystkie izoterm były izotermami I typu zgodnie z klasyfikacją IUPAC [5], który jest charakterystyczny dla adsorpcji w mikroporach.

Analiza kształtu izoterm wykazała, że najlepiej rozwiniętą mikroporowością charakteryzował się węgiel oznaczony symbolem MED-FE. Różne szerokości pętli histerezy na izotermach wynikały ze zróżnicowanych właściwości mezostukturalnych badanych węgli aktywnych. Analiza przebiegu izoterm w obszarze wyższych ciśnień względnych wykazała, że największą powierzchnią właściwą mezoporów powinien charakteryzować się węgiel aktywny oznaczony symbolem EDB-40R.

W celu pokazania przebiegu izoterm adsorpcji dla badanych węgli aktywnych w obszarze niskich ciśnień względnych (rys. 1), na rysunku 2 przedstawiono doświadczalne



Rys. 1. Doświadczalne izoterm adsorpcji azotu w temperaturze 77 K w liniowej skali ciśnień względnych

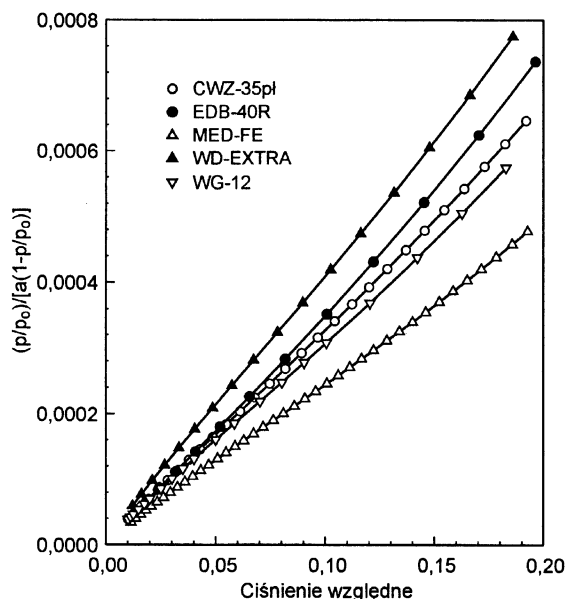


Rys. 2. Doświadczalne izoterm adsorpcji azotu w temperaturze 77 K w logarytmicznej skali ciśnień względnych

izoterm w logarytmicznej skali ciśnień. Taka prezentacja izoterm adsorpcji pozwala dobrze zilustrować ich przebieg w przedziale niskich ciśnień względnych, w przeciwieństwie do przedziału średnich i wysokich ciśnień, w którym to przedziale izoterm są dobrze widoczne na rysunku 1. Jak widać na rysunku 2, ze względu na różne rozwinięcie mikroporowości badanych węgli aktywnych ich przebieg w obszarze niskich ciśnień względnych, tj. od  $10^{-5}$  do  $10^{-2}$ , był zróżnicowany. Najlepiej rozwiniętą mikroporowością charakteryzował się węgiel aktywny MED-FE, a najmniej rozwiniętą mikroporowością miał węgiel WD-EXTRA. Pozostałe węgle aktywne, tzn. węgiel CWZ-35pł, EDB-40R i WG-12 charakteryzowały się zbliżoną mikroporowością. Jeśli chodzi o właściwości węgla MED-FE, to na podkreślenie zasługuje fakt, że mikroporowość tego węgla była na tyle rozwinięta,

że jego wąskie mikropory tak silnie oddziaływały z cząsteczkami azotu, że dla ciśnienia względnego równego  $10^{-2}$  ilość zaadsorbowanego azotu przekroczyła 50% całkowitej adsorpcji.

Powierzchnię właściwą ( $S_{BET}$ ) badanych węgli aktywnych wyznaczano za pomocą metody BET w jednakowym przedziale ciśnień względnych  $p/p_0=0,01+0,2$ . Na rysunku 3 przedstawiono liniowe zależności równania BET (1) dla poszczególnych węgli aktywnych.



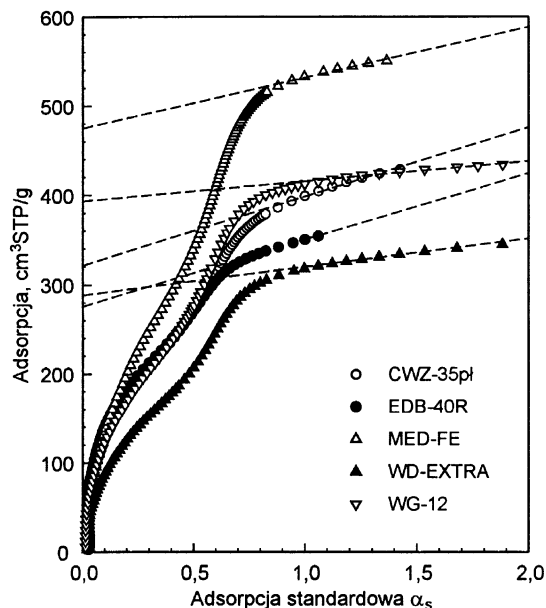
Rys. 3. Doświadczalne izoterm adsorpcji azotu dla węgli aktywnych w współrzędnych prostoliniowego równania BET (1)

Na podstawie tych prostych wyznaczono wartości powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ), które przedstawione są w tabeli 2. Analizując wartości  $S_{BET}$  należy stwierdzić, że badane przemysłowe węgle aktywne charakteryzowały się bardzo rozwiniętą strukturą porowatą, o czym świadczyły duże wartości powierzchni  $S_{BET}$ , zawarte w przedziale od ok.  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$  do ok.  $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Tabela 2. Wartości parametrów struktury porowatej węgli aktywnych wyznaczone metodami BET i  $\alpha_s$

Symbol	$S_{BET}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{mi}^{\alpha_s}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$S_{me}^{\alpha_s}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\beta}$ $\text{cm}^3/\text{g}$
CWZ-35pł	1320	0,51	196	0,75
EDB-40R	1180	0,43	204	0,71
MED-FE	1810	0,73	155	0,92
WD-EXTRA	1070	0,44	90	0,59
WG-12	1410	0,60	69	0,72

Wykresy  $\alpha_s$  dla badanych węgli aktywnych przedstawiono na rysunku 4. Zostały one przygotowane poprzez porównanie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu na węglach aktywnych z izotermą adsorpcji na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 [8]. Na podstawie tych wykresów wyznaczono wartości objętości mikroporów ( $V_{mi}^{\alpha_s}$ ) i powierzchni właściwej mezoporów ( $S_{me}^{\alpha_s}$ ), które przedstawiono w tabeli 2. Przedział adsorpcji standardowej ( $\alpha_s$ ), w którym wyznaczono te parametry zmienił się dla wszystkich badanych węgli aktywnych od ok. 1,0 do ok. 1,8. Analizując wartości parametrów struktury porowatej ( $V_{mi}^{\alpha_s}$ ,  $S_{me}^{\alpha_s}$ ) badanych węgli aktywnych należy stwierdzić, że były one z tego punktu widzenia bardzo zróżnicowane. I tak – jeśli chodzi o rozwinięcie

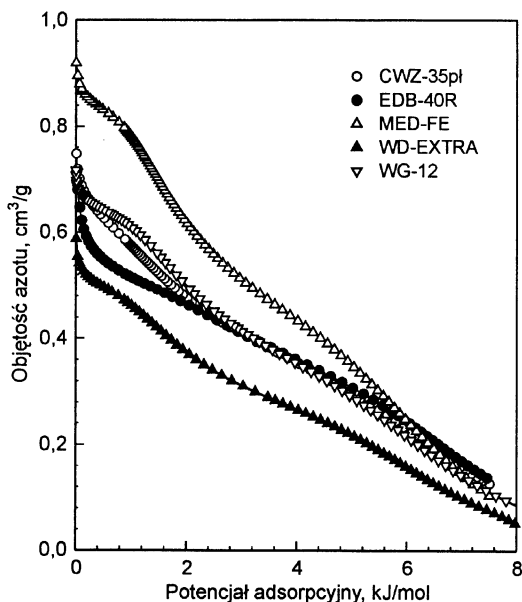


Rys. 4. Wykresy  $\alpha_s$  wyznaczone dla węgli aktywnych przy użyciu standardowych danych adsorpcji azotu na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280

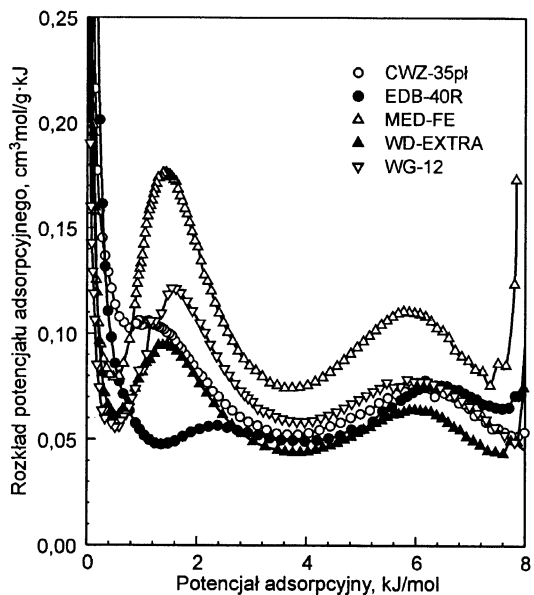
mikroporowości – węgiel MED-FE miał ją blisko dwukrotnie lepiej rozwiniętą w porównaniu z węglem EDB-40R, natomiast jeśli chodzi o mezoporowość – węgiel EDB-40R miał powierzchnię właściwą blisko trzykrotnie większą niż węgiel aktywny WG-12. O tak istotnym zróżnicowaniu strukturalnym badanych węgli aktywnych nie można byłoby wnioskować tylko na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji przedstawionych na rysunku 1. Dopiero przeprowadzone obliczenia i wyznaczone parametry pozwoliły ilościowo ocenić to zróżnicowanie. Taka znajomość parametrów struktury porowatej węgli aktywnych pozwala na pewne sugestie odnośnie ich praktycznego zastosowania. W tabeli 2 przedstawiono także wartości całkowitej objętości porów badanych węgli aktywnych ( $V_p$ ), wyznaczone na podstawie całkowitej adsorpcji dla ciśnienia względnego  $p/p_0=0,99$ . Jest to parametr struktury porowatej, który łączy w sobie objętość mikroporów ( $V_{mi}$ ) i mezoporów ( $V_{me}$ ) węgli aktywnych. Jeśli chodzi o ten parametr, to jego wartości również podkreślają zróżnicowanie strukturalne węgli aktywnych.

Przedstawione dotychczas metody, które wykorzystano w niniejszej pracy do wyznaczenia parametrów struktury porowatej węgli aktywnych, były metodami powszechnie stosowanymi, natomiast oryginalną w tym względzie jest metoda analizy funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego (FRPA)  $X(A)$ . Do wyznaczania FRPA wykorzystuje się zależność objętości adsorbentu wypełniającego pory adsorbentu w funkcji potencjału adsorpcyjnego  $A$ , zdefiniowanego za pomocą równania (6), czyli wykorzystuje się zależność  $V(A)$ , zwaną krzywą charakterystyczną. Krzywe charakterystyczne  $V(A)$  dla badanych węgli aktywnych przedstawiono na rysunku 5, natomiast FRPA  $X(A)$ , otrzymane w wyniku zróżniczkowania krzywych charakterystycznych  $V(A)$  zgodnie z zależnością (7), przedstawiono na rysunku 6.

Krzywe te wyraźnie wskazują na zróżnicowanie struktury porowatej badanych węgli aktywnych. Chociaż każda z tych krzywych składa się z dwóch pików, pierwszego (dla dużych wartości potencjału adsorpcyjnego od ok.  $4 \text{ kJ/mol}$  do ok.  $7,5 \text{ kJ/mol}$ ) – odpowiadającego tworzeniu się monowarstwy na powierzchni węgla aktywnego i drugiego (dla małych



Rys. 5. Charakterystyczne krzywe adsorpcji azotu w temperaturze 77 K



Rys. 6. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego azotu w temperaturze 77 K

wartości potencjału adsorpcyjnego od ok. 1 kJ/mol do ok. 3 kJ/mol) – odpowiadającego zapełnianiu wnętrza mikroporów i tworzeniu się wielowarstwy na powierzchni mezoporów, to jednak różnica wysokości i dyspersji tych pików wskazuje na strukturalne zróżnicowanie badanych węgli. Na podstawie pierwszego minimum potencjału adsorpcyjnego ( $A_{X(A)}^I$ ) pomiędzy pikem tworzenia się monowarstwy

i zapełniania wnętrza mikroporów oraz drugiego minimum potencjału adsorpcyjnego ( $A_{X(A)}^{II}$ ) za pikem zapełniania wnętrza mikroporów, wyznaczono wartości ciśnień względnych ( $p/p_{0,X(A)}^I$ ,  $p/p_{0,X(A)}^{II}$ ) oraz na podstawie izoterm adsorpcji określono zgodnie z zależnością (8) odpowiadające tym minimum pojemność monowarstwy dla pierwszego minimum ( $a_{m,X(A)}$ ) oraz sumaryczną objętość mikroporów ( $V_{mi}^{X(A)}$ ) i objętość monowarstwy dla mezoporów ( $V_{me}^{X(A)}$ ) (dla drugiego minimum). Na podstawie wartości pojemności monowarstwy ( $a_{m,X(A)}$ ) i zależności (9) wyznaczono całkowitą powierzchnię właściwą badanych węgli aktywnych ( $S_{t,X(A)}$ ), natomiast z sumarycznej objętości mikroporów ( $V_{mi}^{X(A)}$ ) i objętości monowarstwy dla mezoporów ( $V_{me}^{X(A)}$ ) obliczono objętość mikroporów w ten sposób, że od sumy  $V_{mi}^{X(A)} + V_{me}^{X(A)}$  odjęto objętość monowarstwy mezoporów ( $V_{me}^{X(A)}$ ), którą otrzymano za pomocą następującej zależności:

$$V_{me}^{m,X(A)} = \frac{S_{me}^{\alpha_s}}{\omega N_A} V_m 0,0015468 \quad (10)$$

gdzie  $S_{me}^{\alpha_s}$  jest powierzchnią właściwą mezoporów otrzymaną za pomocą metody  $\alpha_s$  (tab. 2),  $V_m$  jest objętością molową gazu doskonałego, natomiast pozostałe zmienne i wartość 0,0015468 zostały opisane wcześniej.

Tak więc metoda funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego  $X(A)$  pozwala uzyskać niezależnie dwa parametry struktury porowatej węgla aktywnego, tj. całkowitą powierzchnię właściwą ( $S_{t,X(A)}$ ) oraz objętość mikroporów ( $V_{mi}^{X(A)}$ ). Pośrednie i ostateczne wartości parametrów struktury porowatej badanych węgli aktywnych wyznaczonych tą metodą przedstawiono w tabeli 3.

Porównanie wartości powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) uzyskanych metodą BET (tab. 2) z wartościami całkowitej powierzchni właściwej ( $S_{t,X(A)}$ ) uzyskanych metodą FRPA (tab. 3) dla badanych węgli aktywnych wskazuje na znaczne ich różnice. Niektórzy badacze uważają, że metoda BET, szczególnie dla węgli aktywnych zawierających bardzo wąskie mikropory, zawodzi, dając zbyt duże wartości tej powierzchni. Wyniki uzyskane za pomocą metody analizy FRPA zdają się potwierdzać tę hipotezę. Metoda  $X(A)$  jest w tym względzie bardziej wiarygodna, gdyż za jej pomocą można dokładnie określić zakończenie tworzenia się monowarstwy, czyli dokładnie określić pojemność tej monowarstwy i dalej całkowitą powierzchnię właściwą węgla aktywnego.

Porównanie wartości objętości mikroporów ( $V_{mi}^{\alpha_s}$ ) uzyskanych za pomocą metody  $\alpha_s$  (tab. 2) i wartości objętości mikroporów ( $V_{mi}^{X(A)}$ ) uzyskanych za pomocą metody FRPA wskazuje na bardzo dobrą zgodność tego parametru dla obu tych metod i wszystkich badanych węgli aktywnych. Tak więc w tym względzie obie niezależne metody dały niemal identyczne wyniki.

Tabela 3. Wartości parametrów struktury porowatej węgla aktywnych wyznaczone metodą analizy funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego  $X(A)$ 

Symbol	$A_{X(A)}^I$ kJ/mol	$p/p_{0,X(A)}^I$	$A_{X(A)}^{II}$ kJ/mol	$p/p_{0,X(A)}^{II}$	$a_{m,X(A)}$ cm <sup>3</sup> STP/g	$S_{t,X(A)}$ m <sup>2</sup> /g	$V_{mi}^{X(A)} + V_{me}^{X(A)}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{mi}^{X(A)}$ cm <sup>3</sup> /g
CWZ-35pł	3,85	$2,46 \cdot 10^{-3}$	0,78	0,30	235	1020	0,60	0,53
EDB-40R	3,97	$2,03 \cdot 10^{-3}$	1,24	0,15	233	1020	0,50	0,43
MED-FE	3,74	$2,90 \cdot 10^{-3}$	0,48	0,47	293	1280	0,83	0,78
WD-EXTRA	3,75	$2,86 \cdot 10^{-3}$	0,51	0,45	179	780	0,50	0,46
WG-12	3,97	$2,03 \cdot 10^{-3}$	0,51	0,45	229	1000	0,64	0,62

## Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań adsorpcji azotu na polskich przemysłowych węglach aktywnych wykazały, że wszystkie węgle aktywne miały zróżnicowaną, bardzo dobrze rozwiniętą strukturę porowatą, zarówno w obszarze mikro- jak i mezoporowatości. Wykazano, że FRPA może być z powodzeniem wykorzystana do analizy porowatości węgla aktywnych, tj. do wyznaczenia ich całkowitej powierzchni właściwej i objętości mikroporów. Uzyskane wartości powierzchni właściwej ( $S_{t,X(A)}$ ) wskazują, że metoda BET daje zawyżone wartości powierzchni ( $S_{BET}$ ) dla węgla aktywnych zawierających drobne mikropory, natomiast uzyskane za pomocą metody analizy FRPA  $X(A)$  wartości objętości mikroporów ( $V_{mi}^{X(A)}$ ) były zgodne z wartościami objętości mikroporów ( $V_{mi}^{\alpha_s}$ ), uzyskanymi za pomocą powszechnie stosowanej metody  $\alpha_s$ . Otrzymane wyniki wskazują, że adsorpcja azotu na węglach aktywnych przebiega według następującego mechanizmu: najpierw na powierzchni węglowej dla niskich ciśnień względnych (rzędu  $10^{-3}$ ) tworzy się monowarstwa cząsteczek azotu, następnie dla nieco wyższych ciśnień względnych (od ok.  $10^{-2}$  do ok. 0,4) zapełnia się wnętrza mikroporów i tworzy się wielowarstwa w mezoporach, dalej dla średnich i wysokich ciśnień względnych (0,4÷0,99) mezopory zapełniają się według mechanizmu kondensacji kapilarnej. Można stwierdzić, że termodynamiczna metoda analizy FRPA może być bardzo przydatną metodą do charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych węgla aktywnych.

*Praca została sfinansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych przeznaczonych na badania w latach 2003–2006.*

## LITERATURA

1. C. R. BANSAL, J. B. DONNET, F. STOECKLI: Active Carbon, Marcel Dekker, New York 1988.

2. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
3. J. CHOMA, M. KLOSKE: Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgla aktywnych. Ochrona Środowiska, 1999, nr 2, ss. 3–17.
4. 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. A. THROWER), 1989, Vol. 22, pp. 197–243.
5. K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem., 1985, Vol. 57, pp. 603–619.
6. J. CHOMA, M. JARONIEC: Energetic and structural heterogeneity of synthetic microporous carbons. Langmuir, 1997, Vol. 13, pp. 1026–1030.
7. M. JARONIEC, K. KANEKO: Physicochemical foundations for characterizing of adsorbents by using high-resolution comparative plots. Langmuir, 1997, Vol. 13, pp. 6589–6596.
8. M. KRUK, M. JARONIEC, K. P. GADKAREE: Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons. J. Colloid Interface Sci., 1997, Vol. 192, pp. 250–256.
9. J. CHOMA, M. JARONIEC: Nowe metody opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych. Ochrona Środowiska, 1999, nr 3, ss. 13–17.
10. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, 1982.
11. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1979.
12. M. M. DUBININ: Adsorpcja i porowatość. WAT, Warszawa 1975.
13. J. CHOMA, M. JARONIEC: Termodynamiczna analiza porowatości węgla aktywnych. Karbo, 2001, t. 46, nr 9, ss. 308–313.

**Choma, J., Jaroniec, M. Application of the Thermodynamic Method for the Characterization of Structural and Surface Properties of Active Carbons. Ochrona Środowiska 2004, Vol. 26, No. 1, pp. 3–8.**

**Abstract:** Low temperature (77 K) nitrogen adsorption and desorption isotherms were measured for a series of Polish commercial active carbons over a wide range of relative pressures. These isotherms were used for the characterization of the structural and surface properties of the carbons by the BET and  $\alpha_s$ -plot methods, as well as the method based on the analysis of the adsorption potential distribution. The characteristic minima

on this distribution were used to evaluate the total surface area and micropore volume of the active carbons studied. Thermodynamic analysis of the adsorption potential distributions measured for the carbons confirmed a multistage adsorption mechanism, which includes the formation of a monolayer on the carbon surface, the completion of volume filling of micropores, and a simultaneous formation of a multilayer on the mesopore surface followed by the capillary condensation in mesopores and the formation of a multilayer on the macropore surfaces.

**Keywords:** Active carbon, structural characteristics, adsorption potential.