

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec

## Podstawowe metody adsorpcyjne stosowane do oceny powierzchniowych i strukturalnych właściwości węgla aktywnych

Węgle aktywne są bardzo popularnymi materiałami, wykorzystywanymi w badaniach naukowych i procesach przemysłowych, w szczególności w procesach separacji, oczyszczania i katalizy. Są one intensywnie stosowane jako adsorbenty, wypełnienia kolumn chromatograficznych, nośniki katalizatorów i katalizatory, elektrody oraz jako materiały do magazynowania gazów. Węgle aktywne – jako adsorbenty – są stosowane do oczyszczania gazów i odzyskiwania rozpuszczalników. Procesami, w których obecnie wykorzystuje się węgle aktywne są procesy usuwania siarkowodoru z gazu ziemnego, usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z różnych gazów, rozdzielanie gazów (albo odzyskiwanie wartościowych składników z gazów przemysłowych lub wydzielanie azotu z powietrza w wyniku preferencyjnej adsorpcji tlenu na molekularnych sitach węglowych), odzyskiwanie par węglowodorów w urządzeniach do napełniania benzyną cystern, zbiorników itp., odzyskiwanie chlorofluorowęglowodorów, w klimatyzatorach, usuwanie par rtęci z powietrza, wodoru, metanu i innych gazów, adsorpcji toksycznych składników dymu tytoniowego w filtrach papierosów, w ochronnych zastosowaniach wojskowych (wcześniej węgle aktywne poddaje się impregnacji odpowiednimi substancjami), do magazynowania wodoru i gazu ziemnego oraz w wielu innych zastosowaniach [1–4].

Węgle aktywne (ziarniste i pyliste) są stosowane również do adsorpcji z fazy ciekłej. Do zastosowań tych wykorzystuje się węgle o znacznie większych porach, niż w wypadku adsorpcji z fazy gazowej, ponieważ niezbędna jest szybka dyfuzja z fazy ciekłej do wnętrza ziaren węgla aktywnego oraz ponieważ w roztworach zazwyczaj występują znacznie większe cząsteczki niż w gazach. W wypadku fazy ciekłej wyróżnia się dwa zasadnicze zastosowania węgla aktywnych, tj. poprawa zapachu i smaku różnych cieczy oraz zateżnienie lub odzyskiwanie substancji rozpuszczonych w roztworach. Niewątpliwie najważniejszym zastosowaniem węgla aktywnego jest uzdatnianie wody przeznaczonej do spożycia i celów gospodarczych, poprzez usuwanie substancji organicznych i nieorganicznych, niekorzystywnie wpływających na smak i zapach wody [5].

Węgle aktywne charakteryzują się znaczną strukturalną i powierzchniową niejednorodnością. Niejednorodność strukturalna wynika z obecności we wnętrzu ziaren węgla aktywnego porów o zróżnicowanych kształtach i wymiarach (od ułamka nanometra do kilkuset nanometrów), natomiast niejednorodność powierzchniowa jest efektem skomplikowanej

chemicznej i fizycznej budowy powierzchni węgla, w tym obecności różnych grup funkcyjnych. Strukturalna i powierzchniowa niejednorodność węgla aktywnych może być badana za pomocą wielu nowoczesnych technik instrumentalnych, takich jak mikroskopia sił atomowych, elektronowa mikroskopia, rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego oraz inne metody spektroskopowe (np. FTIR). Chociaż metody te są bardzo użyteczne do badania powierzchni ciała stałego, to jednak nie dostarczają informacji o właściwościach adsorpcyjnych węgla aktywnych, takich jak pojemność adsorpcyjna, objętość porów, pole powierzchni właściwej itp. Do oceny właściwości adsorpcyjnych wykorzystuje się głównie metody adsorpcyjne [1,6], chromatograficzne [7,8] i analizy termicznej [9]. Wielkości wyznaczone na podstawie danych adsorpcyjnych, chromatograficznych i termodesorpcyjnych dostarczają informacji o całym układzie adsorbent–adsorbat. Na przykład niskotemperaturowa (w temp. 77 K) adsorpcja azotu jest standardową, szeroko stosowaną metodą do wyznaczania powierzchni właściwej i funkcji rozkładu objętości porów węgla aktywnych [1,6]. Ta technika jest także często wykorzystywana do określania ich mikroporowości. Trzeba jednak podkreślić, że metoda adsorpcyjna, w której wykorzystuje się niskociśnieniowe dane, jest stosunkowo rzadko stosowana do charakterystyki właściwości powierzchniowych węgla aktywnych. Jednym z powodów jest to, że aparatura adsorpcyjna, pozwalająca na pomiary na poziomie  $10^{-7}$  wartości ciśnienia względnego, pojawiła się stosunkowo niedawno, a takie aparaty, jak objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, GA, USA), sorpcyjny instrument Autosorb I-MP (Quantachrom Instruments, Boynton Beach, FL, USA), automatyczny adsorpcyjny analizator Beckman Coulter Omnisorp M100 (Beckman Coulter, High Wycombe, UK), automatyczna adsorpcyjna aparatura Belsorp 28SA (Bel Japan Inc., Japan) itp. w celach komercyjnych sprzedawane są od kilku lat.

Zasadniczym celem niniejszej pracy było przedstawienie sposobów charakterystyki węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych z fazy gazowej. Dodatkowo w pracy tej omówiono termodynamiczne podejście do opisu strukturalnej i energetycznej niejednorodności węgla aktywnych. W tym podejściu funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego, która dostarcza informacji o zmianach entalpii swobodnej Gibbsa dla danego układu adsorpcyjnego, jest podstawową funkcją termodynamiczną. Funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego umożliwia wyznaczenie różniczkowej entalpii, różniczkowej entropii adsorpcji, a także ciepła zwilżania adsorbentu. Takie termodynamiczne podejście umożliwia uzyskanie zależności pomiędzy energetyczną i strukturalną niejednorodnością węgla aktywnych.

## Izotermy adsorpcji z fazy gazowej

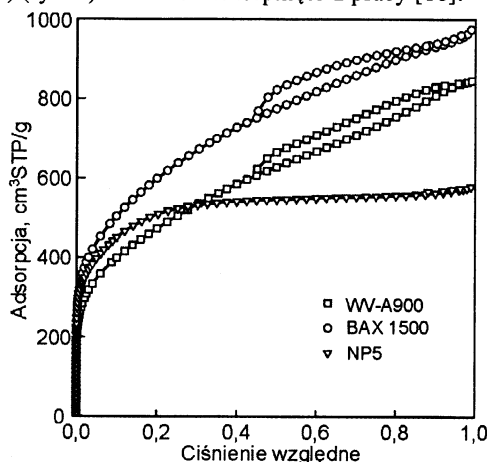
Adsorpcja gazów jest jedną z szeroko stosowanych metod charakterystyki porowatych materiałów, w tym węgla aktywnych. W niniejszej pracy skoncentrowano się na adsorpcji fizycznej. Ilość zaadsorbowanego gazu ( $a$ ) na jednostkę masy adsorbentu zależy od ciśnienia gazu (adsorbatu) ( $p$ ), temperatury ( $T$ ), właściwości adsorbentu i adsorbentu, a także natury oddziaływań na granicy faz ciało stałe–gaz. Tę zależność funkcyjną można zapisać w następujący sposób:

$$a = f(p)_{T, \text{system}} \quad (1)$$

Równanie (1) reprezentuje tzw. izotermę adsorpcji, którą zazwyczaj przedstawia się w formie graficznej, w postaci zależności  $a$  w funkcji  $p$  lub  $p/p_0$ , gdzie  $p_0$  jest ciśnieniem pary nasyconej danego adsorbentu w danej temperaturze.

Najwięcej wartościowych informacji o strukturze porowatej węgla aktywnych uzyskuje się w wyniku analizy izoterm adsorpcji i desorpcji gazów i par najróżniejszych substancji, wyznaczonych w warunkach statycznych. W charakterze adsorbatów testujących najczęściej używane są takie gazy, jak azot ( $N_2$ ), argon ( $Ar$ ), krypton ( $Kr$ ), dwutlenek węgla ( $CO_2$ ) i pary węglowodorów alifatycznych o niskich temperaturach wrzenia (zarówno o prostych łańcuchach, jak i cykliczne), alkohole, benzen, tetrachlorek węgla, woda itp. Jednak najczęściej do charakterystyki struktury porowatej węgla aktywnych używa się adsorbatów niepolarnych, takich jak azot, argon czy benzen.

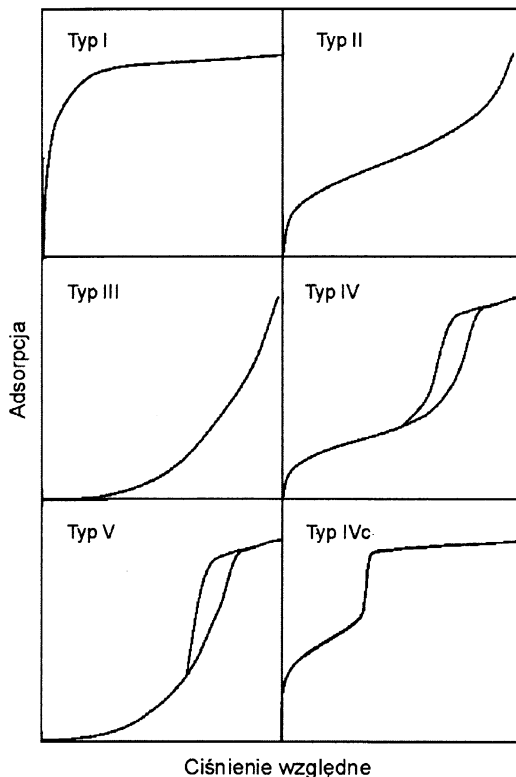
W celu ilustracji rozważań teoretycznych posłużono się doświadczalnymi izotermami adsorpcji i desorpcji azotu, wyznaczonymi w temperaturze 77 K, dla węgla aktywnych WV-A900 i BAX 1500 (Mead Westvaco Corp., Covington, VA, USA) oraz węgla aktywnego NP5 (GryfSkand, Hajnówka, Polska) (rys. 1). Dane te zaczerpnięto z pracy [10].



Rys. 1. Doświadczalne izotermy adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze 77 K na węglach aktywnych WV-A900, BAX 1500 i NP5

Zazwyczaj wyróżnia się sześć typów eksperymentalnych izoterm [11] (choć według klasyfikacji IUPAC tylko pięć typów, I–V [12]), które przedstawiono na rysunku 2.

W związku z tym, izotermy adsorpcji azotu na węglach aktywnych WV-A900 i BAX 1500 należy zakwalifikować do izoterm IV typu, które są charakterystyczne dla materiałów porowatych zawierających zarówno mikropory (tj. pory o średnicach mniejszych od 2 nm) jak i mezopory (o średnicach 2–50 nm), natomiast izotermę adsorpcji azotu na węglu aktywnym NP5 należy zaliczyć do izoterm I typu. Takimi izotermami adsorpcji charakteryzują się materiały o strukturze porowatej, w której decydujący udział mają mikropory.



Rys. 2. Klasyfikacja izoterm adsorpcji z fazy gazowej [11]

## Podstawowe równania izoterm adsorpcji stosowane do charakterystyki węgla aktywnych

Z punktu widzenia charakterystyki struktury mikroporowatej adsorbentów węglowych, materiały te klasyfikuje się na jednorodne (homogeniczne) – o wąskich funkcjach rozkładu objętości mikroporów i niejednorodne (heterogeniczne) – o szerokich funkcjach rozkładu objętości mikroporów. Do pierwszej grupy zaliczane są te węgle aktywne, dla których proces objętościowego zapełniania mikroporów jest dobrze opisywany za pomocą równań Dubinina-Raduszkiwicza (DR) lub Dubinina-Astachowa (DA).

Równanie Dubinina-Raduszkiwicza, choć zaproponowane bardzo dawno, bo w 1947 r. [13], ciągle jeszcze zajmuje centralną pozycję w teorii fizycznej adsorpcji gazów i par na mikroporowatych ciałach stałych (teorii objętościowego zapełniania mikroporów – TOZM). Zgodnie z tą teorią, ilość adsorbentu zaadsorbowana w mikroporach ( $a_{mi}$ ) jest równa:

$$a_{mi} = a - a_{me} \quad (2)$$

gdzie  $a$  jest sumą ilości adsorbentu zaadsorbowanego w mikroporach ( $a_{mi}$ ) i mezoporach ( $a_{me}$ ).

Równanie DR wiąże ilość adsorbentu zaadsorbowaną w mikroporach ( $a_{mi}$ ) z potencjałem adsorpcyjnym ( $A$ ), będącym z kolei funkcją ciśnienia ( $p$ ) par lub gazu adsorbentu:

$$a_{mi} = a_{mi}^0 \exp \left[ -B \left( \frac{A}{\beta} \right)^2 \right] \quad (3)$$

gdzie  $A$  jest potencjałem adsorpcyjnym zdefiniowanym jako zmiana entalpii swobodnej Gibbsa ze znakiem minus:

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

gdzie  $p_0$  jest ciśnieniem pary nasyconej,  $T$  jest temperaturą bezwzględną, a  $R$  uniwersalną stałą gazową.

W równaniu (3)  $a_{mi}^0$  oznacza pojemność adsorpcyjną mikroporów związaną z ich objętością ( $W_{mi}^0$ ) następującą zależnością:

$$w_{mi}^0 = a_{mi}^0 V_m \quad (5)$$

gdzie  $V_m$  jest objętością molową adsorbentu, natomiast parametr  $B$  w równaniu (3) jest parametrem strukturalnym, niezależnym od temperatury, związanym z liniowym wymiarem mikroporów,  $\beta$  zaś jest współczynnikiem podobieństwa, oddającym właściwości zastosowanego adsorbentu.

Bardziej ogólnym równaniem TOZM jest zależność zaproponowana przez Dubinina i Astachowa, zwana równaniem Dubinina-Astachowa (DA):

$$a_{mi} = a_{mi}^0 \exp \left[ -B \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (6)$$

gdzie  $E_0$  jest charakterystyczną energią adsorpcji.

Jeżeli za  $n$  podstawimy 2, wówczas równania (3) i (6) będą identyczne, a energia charakterystyczna ( $E_0$ ) i stała strukturalna ( $B$ ) będą związane ze sobą zależnością:

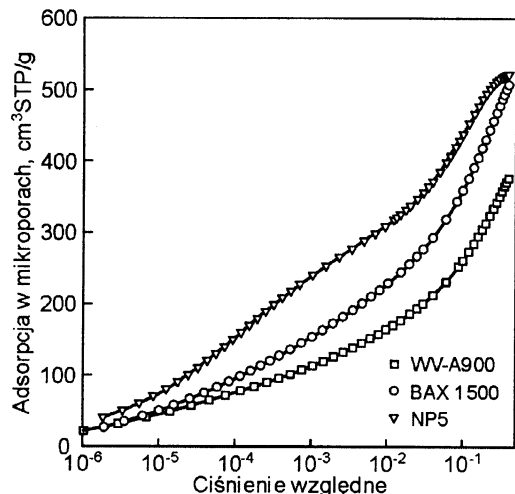
$$E_0 = \left( \frac{1}{B} \right)^{1/2} \quad (7)$$

W celu zastosowania równań DR (3) i DA (6) do opisu struktury porowatej węgla aktywnych należy wydzielić z całkowitej (doświadczalnej) adsorpcji adsorpcję w mikroporach:

$$a_{mi} = a - S_{me} \gamma_s \quad (8)$$

gdzie  $S_{me}$  jest powierzchnią właściwą mezoporów badanego węgla aktywnego, wyznaczoną np. za pomocą porównawczej metody  $\alpha_s$  [14], a  $\gamma_s$  jest wartością adsorpcji, odniesioną do jednostkowej powierzchni adsorbentu wyznaczoną na podstawie doświadczalnej izotermy adsorpcji na tym standardowym adsorbencie [14].

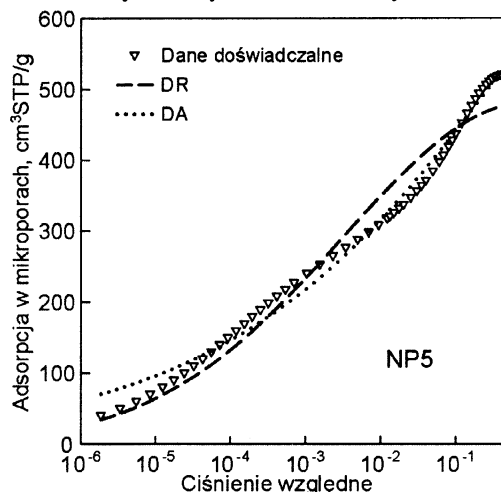
Izotermy adsorpcji w mikroporach ( $a_{mi}(p/p_0)$  – wydzielone z całkowitych, doświadczalnych izoterm adsorpcji), przedstawione na rysunku 3, aproksymowano za pomocą równań DR (3) i DA (6).



Rys. 3. Izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K w mikroporach węgla aktywnych WV-A900, BAX 1500 i NP5

W tabeli 1 przedstawiono parametry tych równań, które równocześnie są parametrami struktury mikroporowatej opisywanych węgla aktywnych.

Na rysunku 4 przedstawiono aproksymację danych doświadczalnych adsorpcji azotu w mikroporach węgla aktywnego NP5 za pomocą równań DR i DA, minimalizując sumę kwadratów odchyleń danych doświadczalnych i obliczonych.



Rys. 4. Aproksymacja doświadczalnej izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K w mikroporach węgla aktywnego NP5 za pomocą równań DR (3) i DA (6)

Przyjmuje się, że równania DR i DA dobrze opisują strukturę mikroporowatą jednorodnych węgla aktywnych, o wąskich funkcjach rozkładu objętości mikroporów, natomiast węgiel aktywny NP5, jak też i pozostałe węgle aktywne WV-A900 i BAX 1500, są węglami przemysłowymi, o szerszych funkcjach rozkładu, i dlatego ich opis za pomocą równań DR i DA nie jest zbyt dokładny.

W wypadku niejednorodnych węgla aktywnych, zawierających mikropory o bardzo zróżnicowanych wymiarach, stosuje się całkowite równanie izotermy adsorpcji o następującej postaci:

$$a_{mi} = a_{mi}^0 \int_0^1 \Theta_{mi}(A, x) J(x) dx \quad (9)$$

w którym:

$a_{mi}$  – adsorpcja w mikroporach,  $\text{cm}^3\text{STP/g}$

$a_{mi}^0$  – pojemność adsorpcyjna mikroporów (maksymalna adsorpcja w mikroporach),  $\text{cm}^3\text{STP/g}$

$\Theta_{mi}(A, x)$  – lokalna izoterma adsorpcji dla niejednorodnych mikroporów, –

$x$  – wymiar liniowy mikroporów, nm

$A$  – potencjał adsorpcyjny, kJ/mol

$J(x)$  – funkcja rozkładu, charakteryzująca strukturę niejednorodnych mikroporów węgla aktywnego,  $1/\text{nm}$

Dubinina i Stoeckli [15], rozwiązując równanie całkowite adsorpcji (9) z zastosowaniem równania DR (3) w charakterze funkcji lokalnej oraz rozkładu Gaussa w charakterze funkcji rozkładu objętości mikroporów, uzyskali następujące równanie izotermy adsorpcji, zwane równaniem Dubinina-Stoeckli (DS):

$$a_{mi} = \frac{a_{mi}^0}{2\sqrt{1+2m\delta^2A^2}} \exp \left[ -\frac{mx_0^2A^2}{1+2m\delta^2A^2} \right] \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x_0}{\delta\sqrt{2}\sqrt{1+2m\delta^2A^2}} \right) \right] \quad (10)$$

Tabela 1. Porównanie parametrów równań DR (3) i DA (6), uzyskanych na podstawie adsorpcji azotu na badanych węglach aktywnych

Węgiel aktywny	Równanie DR			Równanie DA			
	$a_{mi}^0$ cm <sup>3</sup> STP/g	$W_{mi}^0$ cm <sup>3</sup> /g	B (mol/kJ) <sup>2</sup>	$a_{mi}^0$ cm <sup>3</sup> STP/g	$W_{mi}^0$ cm <sup>3</sup> /g	$E_0$ kJ/mol	n
WV-A900	330	0,51	$6,75 \cdot 10^{-3}$	535	0,83	7,12	0,75
BAX 1500	449	0,69	$6,49 \cdot 10^{-3}$	656	1,02	8,32	0,87
NP5	482	0,76	$4,04 \cdot 10^{-3}$	572	0,89	13,80	1,20

Tabela 2. Porównanie parametrów równań DS (10) i JC (11) uzyskanych na podstawie adsorpcji azotu na badanych węglach aktywnych

Węgiel aktywny	Równanie DS				Równanie JC			
	$a_{mi}^0$ cm <sup>3</sup> STP/g	$W_{mi}^0$ cm <sup>3</sup> /g	$x_0$ nm	$\delta$ nm	$a_{mi}^0$ cm <sup>3</sup> STP/g	$W_{mi}^0$ cm <sup>3</sup> /g	$\rho$ kJ/mol	$\nu$
WV-A900	453	0,70	1,23	0,76	396	0,61	4,77	1,21
BAX 1500	526	0,81	1,10	0,84	497	0,81	5,87	1,45
NP5	549	0,85	0,90	0,54	510	0,81	10,70	1,94

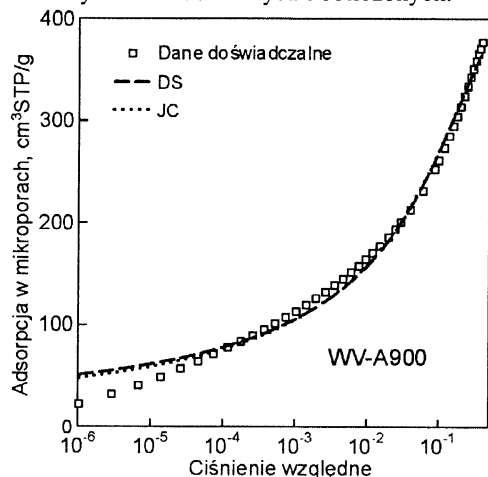
Równanie to zawiera trzy parametry:  $a_{mi}^0$  – pojemność adsorpcyjna mikroporów,  $x_0$  – połowa szerokości płaskiej mikroporowatej szczeliny (dla szczelinowego modelu mikroporów), dla której występuje maksimum funkcji rozkładu mikroporów i  $\delta$  – dyspersja rozkładu objętości mikroporów (dla jednorodnych mikroporów  $\delta=0$  nm).

Jaroniec i współpracownicy [16], rozwiązując równanie całkowite adsorpcji (9) z zastosowaniem równania DA ( $n=2$  lub 3) w charakterze funkcji lokalnej oraz rozkładu gamma w charakterze funkcji rozkładu objętości mikroporów, uzyskali następujące równanie izoterm adsorpcji, znane w literaturze jako równanie Jarońca-Chomy (JC):

$$a_{mi} = a_{mi}^0 \left[ 1 + \left( \frac{a}{\beta p} \right)^n \right]^{-\nu/n} \quad (11)$$

Parametrami tego równania są:  $a_{mi}^0$  – pojemność adsorpcyjna mikroporów,  $\rho$  i  $\nu$  – parametry funkcji gamma rozkładu mikroporów.

W tabeli 2 przedstawiono porównanie parametrów struktury porowatej badanych węgli aktywnych uzyskanych za pomocą równania DS (10) i JC (11), natomiast na rysunku 5 przedstawiono aproksymację danych doświadczalnych adsorpcji azotu w mikroporach węgla aktywnego WV-A900 za pomocą równań DS i JC, minimalizując sumę kwadratów odchyłań danych doświadczalnych i obliczonych.



Rys. 5. Aproxymacja doświadczalnej izoterm adsorpcji azotu w temperaturze 77 K w mikroporach węgla aktywnego WV-A900 za pomocą równań DS (10) i JC (11)

Analiza danych przedstawionych w tabeli 2 i na rysunku 5 pokazuje, że przytoczone równania DS i JC dobrze opisują izotermę adsorpcji, zmierzone na niejednorodnych węglach aktywnych. Opis adsorpcji azotu na węglu aktywnym WV-A900 za pomocą tych równań jest zadowalający w przedziale ciśnień względnych od  $10^{-4}$  do 0,4, natomiast równania te przewidują zbyt dużą wartość adsorpcji w przedziale najniższych ciśnień względnych, tj. od  $10^{-6}$  do  $10^{-4}$ .

### Wyznaczanie rozkładu objętości porów metodą Horvatha i Kawazoe (HK)

Ilościową miarą strukturalnej niejednorodności węgla aktywnych może być funkcja rozkładu objętości porów  $J(x)$ , w której  $x$  oznacza szerokość porów. Wyrażenie  $J(x)dx$  w równaniu (9) oznacza objętość porów, których szerokość jest zawarta w przedziale od  $x$  do  $x+dx$ . W 1983 r. Horvath i Kawazoe [17] zaproponowali metodę wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów opartą na równaniu wiążącym potencjał adsorpcyjny ( $A$ ) w mikroporach z ich liniowym wymiarem ( $x$ ). Równanie to jest wykorzystywane do przedstawienia ilości adsorbentu w mikroporach w funkcji liniowego wymiaru mikroporów (szerokości, średnicy itp., w zależności od kształtu porów), a w konsekwencji – do obliczania funkcji rozkładu objętości mikroporów. Ponieważ znane są zależności  $A$  i  $x$ , dla różnych pod względem wymiaru i kształtu porów, dlatego zależności te można wykorzystać do określenia związku pomiędzy funkcją rozkładu objętości porów  $J(x)$  i funkcją rozkładu potencjału adsorpcyjnego  $X(A)$ . Zależność ta ma następującą postać:

$$J(x) = \frac{da}{dx} = \left( \frac{da}{dA} \right) \left( \frac{dA}{dx} \right) = -X(A) \left( \frac{dA}{dx} \right) \quad (12)$$

Tak więc funkcję rozkładu objętości porów  $J(x)$  można uzyskać w wyniku przemnożenia funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego przez pochodną  $dA/dx$  ze znakiem minus. Pochodna  $dA/dx$  zależy od przedziału porów i ich geometrii. Na przykład, dla mikroporów szczelinowych (taki model mikroporów jest najczęściej stosowany dla węgli aktywnych), zależność pomiędzy potencjałem adsorpcyjnym ( $A$ ) i szerokością szczeliny ( $x$ ) ma następującą postać:

$$A = \frac{C_1}{x - d_a} \left[ \frac{C_3}{(x + \sigma)^9} - \frac{C_2}{(x + \sigma)^3} + C_4 \right] \quad (13)$$

gdzie  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  i  $C_4$  są stałymi dla danego układu adsorbent–adsorbat,  $\sigma$  jest równe  $(d_A - d_a)/2$ , gdzie  $d_A$  jest średnicą atomu adsorbentu i  $d_a$  jest średnicą cząsteczki adsorbentu.

Wartości stałych równania (13) dla azotu zaadsorbowanego w mikroporach węglowych są następujące:  $d_A = 0,34$  nm,  $C_1 = 39,6003$  kJ·nm/mol,  $C_2 = 1,8942 \cdot 10^{-3}$  nm<sup>3</sup>,  $C_3 = 2,7048 \cdot 10^{-7}$  nm<sup>9</sup>,  $C_4 = 0,05012$ ,  $d_a = 0,30$  nm,  $\sigma = 0,02$  nm.

Pochodna  $dA/dx$ , obliczona na podstawie równania (13), ma następującą postać:

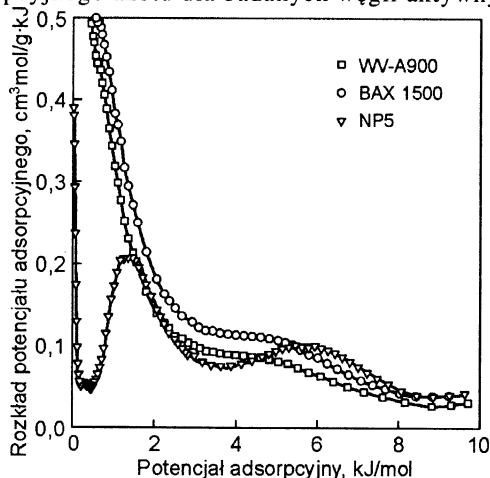
$$\frac{dA}{dx} = \frac{C_1}{x - d_a} \left[ \frac{3C_2}{(x + \sigma)^4} - \frac{9C_3}{(x + \sigma)^3} \right] + \frac{C_1}{(x - d_a)^2} \left[ \frac{C_3}{(x + \sigma)^9} - \frac{C_2}{(x + \sigma)^3} + C_4 \right] \quad (14)$$

Zgodnie z metodą HK (12), funkcję rozkładu objętości szczelinowych mikroporów  $J(x)$  można otrzymać mnożąc funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego  $X(A)$ :

$$X(A) = - \frac{dV}{dA} \quad (15)$$

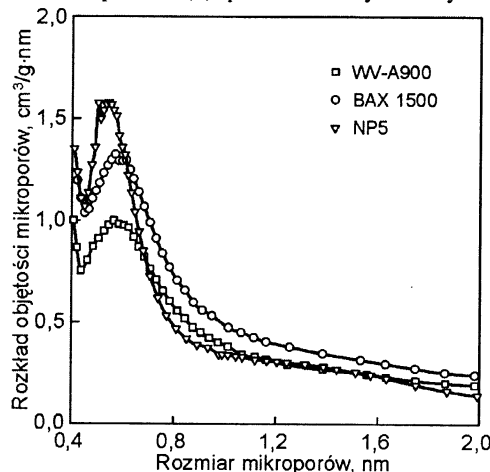
przez pochodną  $dA/dx$  opisaną równaniem (14).  $V$  jest objętością zaadsorbowanego adsorbentu ( $V = aV_m$ ).

Na rysunku 6 przedstawiono funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego azotu dla badanych węgla aktywnych.



Rys. 6. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego azotu w temperaturze 77 K na węglach aktywnych WV-A900, BAX 1500 i NP5

Funkcje te wykorzystano do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości mikroporów  $J(x)$ , przedstawionych na rysunku 7.



Rys. 7. Funkcje rozkładu objętości mikroporów węgla aktywnych WV-A900, BAX 1500 i NP5 wyznaczone metodą HK

Funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego azotu na węglu aktywnym NP5 znacznie różniła się od funkcji rozkładu dla węgla WV-A900 i BAX 1500, co świadczyło o różnej mikroporowości badanych węgla aktywnych. Jeszcze bardziej efekt ten był widoczny dla funkcji rozkładu objętości mikroporów przedstawionych na rysunku 7.

Węgiel aktywny NP5 charakteryzował się bardziej jednorodną strukturą mikroporową (o mniejszej dyspersji funkcji rozkładu), w porównaniu z węglami aktywnymi WV-A900 i BAX 1500. Funkcje rozkładu dla tych dwóch węgla aktywnych były bardziej niejednorodne, a piki położone dla wymiarów porów od 0,4 do 1 nm miały większe dyspersje. Największą niejednorodnością charakteryzował się węgiel aktywny BAX 1500.

## Podsumowanie

Przemysłowe i badawcze wykorzystanie węgla aktywnych oparte jest na ich rozwiniętej porowatości i specyficznych właściwościach ich powierzchni. Z tego punktu widzenia szczegółowa charakterystyka porowatości węgla aktywnych ma ogromne znaczenie. Rozważania teoretyczne i obliczenia przedstawione w niniejszej pracy wskazują na dużą przydatność pomiarów adsorpcyjnych azotu (ale także i innych adsorbatów) do charakterystyki nanoporowatych węgla aktywnych. Niskociśnieniowe pomiary adsorpcyjne pozwalają na badanie struktury mikroporowej i powierzchniowych właściwości tych adsorbentów, a także na monitorowanie zmian tych właściwości, wynikających z modyfikacji struktury i powierzchni.

Dane adsorpcyjne dla większych ciśnień pozwalają na wyznaczanie parametrów struktury mezoporowatej węgla aktywnych, w tym przede wszystkim powierzchni wewnętrznej i objętości tych porów. Inny ważny wniosek dotyczy strukturalnej niejednorodności węgla aktywnych, która może być charakteryzowana za pomocą funkcji rozkładu objętości mikro i mezoporów. W niniejszej pracy pokazano, jak za pomocą metody przybliżenia kondensacyjnego, prowadzącej do funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego, można uzyskać funkcję rozkładu objętości mikroporów węgla aktywnych. Jednakże funkcja rozkładu objętości porów może być uważana za pośrednią charakterystykę danego układu adsorpcyjnego, ponieważ pochodna  $dA/dx$  zależy od geometrii porów i rodzaju adsorbentu. Ponadto, aby uzyskać funkcję rozkładu objętości porów, trzeba założyć określony model struktury porowatej (szczelinowy, cylindryczny bądź kulisty). Z tego powodu niekiedy poprzestaje się na charakterystyce danego układu węgla aktywny–adsorbat, wyznaczając funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego.

Do charakterystyki węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych z fazy gazowej zastosowano proste równania izoterm adsorpcji dla jednorodnych węgla aktywnych oraz bardziej złożone równania (wynikające z rozwiązania całkowitego równania adsorpcji), przydatne do badania niejednorodnych węgla aktywnych. Zastosowane metody charakterystyki struktury porowatej pozwalają na dobrą ocenę właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnych.

*Pracę sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Informatyzacji, przyznanych na badania w latach 2003–2006.*

## LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Horwood Ltd., Chichester 1991.
2. R. P. BANSAL, J. B. DONNET, F. H. STOECKLI: Active Carbon. Marcel Dekker, New York 1988.
3. H. MARSH [Ed.]: Introduction to Carbon Science. Butterworth, London 1989.
4. H. MARSH, E. A. HEINTZ, F. RODRIGUEZ-REINOSO [Eds.]: Introduction to Carbon Technologies. University of Alicante, Alicante 1997.
5. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 2000.
6. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1991.
7. T. PARYJCZAK: Gas Chromatography in Adsorption. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1986.
8. H. GRAJEK: Badania zależności pomiędzy danymi retencji w odwróconej chromatografii gazowej i parametrami adsorpcyjnymi węgla aktywnych. Wyd. UMCS, Lublin 2003.
9. B. WUNDERLICH: Thermal Analysis. Academic Press, New York 1990.
10. J. CHOMA, M. JARONIEC, E. A. USTINOV: Adsorpcyjna charakterystyka węgla aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej porowatości. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 4, ss. 3–7.
11. F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, K. S. W. SING: Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, San Diego 1999.
12. K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL *et al.*: 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.
13. M. M. DUBININ: Adsorpcja i porowatość. WAT, Warszawa 1975.
14. J. CHOMA, M. JARONIEC: Wykorzystanie metody termodynamicznej do charakterystyki strukturalnych i powierzchniowych właściwości węgla aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 1, ss. 3–8.
15. M. M. DUBININ, H. F. STOECKLI: Homogeneous and heterogeneous microporous structures in carbonaceous adsorbents. *Journal Colloid Interface Sci.*, 1980, Vol. 75, pp. 34–42.
16. M. JARONIEC, X. LU, R. MADEY, J. CHOMA: Evaluation of structural heterogeneities and surface irregularities of microporous solids. *Mater. Chem. Phys.*, 1990, Vol. 26, pp. 87–97.
17. G. HORVATH, K. KAWAZOE: Method for the calculation of the effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal Chem. Eng. Japan*, 1983, Vol. 16, pp. 470–475.

**Choma, J., Jaroniec, M. Review of Fundamental Adsorption Methods for Evaluating Surface and Structural Properties of Active Carbons. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 3, pp. 3–8.**

**Abstract:** Selected methods for the characterization of the porous structure of active carbons on the basis of experimental adsorption isotherms from the gas phase are reviewed. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations for homogeneous microporous carbons, as well as Dubinin-Stoeckli and Jaroniec-Choma equations for heterogeneous microporous

carbons, are considered for the analysis of gas adsorption isotherms. The modified Horvath-Kawazoe method is presented for the determination of the pore size distribution on the basis of the adsorption potential distribution. The significance of the parameters of adsorption isotherm equations and pore size distribution in the characterization of active carbons is discussed. Theoretical considerations are exemplified with nitrogen adsorption isotherms for active carbons of well-developed microporosity and mesoporosity.

**Keywords:** Gas adsorption, active carbon, porous structure.