

Jerzy Choma
Mieczysław Jaroniec
Wanda Burakiewicz-Mortka

UOGÓLNIENIE RÓWNANIA JOVANOVIĆA DO OPISU ADSORPCJI SUBSTANCJI ORGANICZNYCH Z ROZCIĘNZONYCH ROZTWORÓW WODNYCH NA NIEJEDNORODNYCH CIAŁACH STAŁYCH

Kilka lat przed opublikowaniem znanego równania Langmuira [1] dla monowarstwowej, zlokalizowanej adsorpcji gazów na jednorodnych powierzchniach, Schmidt [2] zaproponował półempiryczne równanie do opisu adsorpcji substancji z rozcieńczonych roztworów:

$$\Theta = n/n^0 = 1 - \exp(K \cdot c) \quad (1)$$

gdzie:

$$K = K_0 \exp[(\epsilon - \epsilon_0)/RT] \quad (2)$$

Θ jest adsorpcją względną substancji z rozcieńczonego roztworu na jednorodnej powierzchni ciała stałego; adsorpcja ta jest zdefiniowana jako stosunek ilości substancji zaadsorbowanej n dla stężenia roztworu c i temperatury bezwzględnej T do pojemności adsorpcyjnej monowarstwy n^0 , K jest stałą Henry'ego zdefiniowaną za pomocą równania (2) dla jednorodnej powierzchni, K_0 jest czynnikiem entropowym stałej K , ϵ jest energią adsorpcji substancji, ϵ_0 jest energią adsorpcji rozpuszczalnika oraz R jest uniwersalną stałą gazową.

W przypadku adsorpcji substancji z rozcieńczonych roztworów adsorpcja nadmiarowa n^e w warstwie powierzchniowej może być utożsamiana z ilością zaadsorbowanej substancji n [3]. Dlatego równania izoterm adsorpcji substancji z rozcieńczonych roztworów są pod względem matematycznym analogiczne do tych, jakie stosuje się do opisu adsorpcji pojedynczych gazów na powierzchniach ciał stałych [3, 4]. Pomimo znacznego podobieństwa tych równań izoterm sens fizyczny parametrów adsorpcyjnych jest różny dla substancji adsorbowanej z fazy gazowej i z fazy ciekłej. W przypadku adsorpcji pojedynczych gazów na adsorbentach cząsteczki tworzą monowarstwę adsorbując się na wolnych miejscach adsorpcyjnych, natomiast w przypadku adsorpcji z roztworów, adsorpcja substancji ma charakter konkurencyjny [3], ponieważ cząsteczki substancji rozpuszczonej wypierają cząsteczki rozpuszczalnika z warstwy powierzchniowej ciała stałego.

W roku 1969 Jovanović [5] stosując kinetyczny model adsorpcji gazów na jednorodnych powierzchniach ciał stałych wyprowadził analogiczne równanie do równania (1). Później jego równanie było stosowane do opisu monowarstwowej adsorpcji gazów na jednorodnych powierzchniach i zostało rozszerzone dla

przypadków adsorpcji z mieszaniny gazów i adsorpcji gazów na niejednorodnych powierzchniach ciał stałych [3, 6]. Równanie izoterm (1) znalazło zastosowanie także do opisu adsorpcji substancji z rozcieńczonych roztworów [7]. Dla bardzo małych stężeń, jak łatwo pokazać, równanie to daje izotermę Henry'ego.

W niniejszej pracy równanie izoterm adsorpcji (1) zostało uogólnione tak, by mogło służyć do opisu adsorpcji substancji organicznych (nieelektrolitów) z rozcieńczonych roztworów wodnych na niejednorodnych ciałach stałych. Przy założeniu funkcji rozkładu gamma stałej Henry'ego K do modelowania heterogeniczności adsorbentu można uzyskać proste równanie izoterm adsorpcji, które może być wykorzystywane do opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych.

Ogólne równanie izoterm adsorpcji dla nieelektrolitów z rozcieńczonych roztworów na energetycznie niejednorodnych ciałach stałych może być przedstawione w postaci następującej zależności całkowitej [3]:

$$\Theta_t(c) = n_t/n_t^0 = \int_{K_m}^{\infty} \Theta(K, c) G(K) dK \quad (3)$$

gdzie: $\Theta_t(c)$ jest ogólną izotermą adsorpcji z rozcieńczonego roztworu na niejednorodnym ciele stałym, indeks t dotyczy adsorpcji dla niejednorodnego adsorbentu, $\Theta(K, c)$ jest równaniem izoterm adsorpcji z roztworu na jednorodnym płacie powierzchni adsorbentu charakteryzowanym stałą K oraz $G(K)$ jest znormalizowaną funkcją rozkładu stałej K w przedziale (K_m, ∞) tak, że:

$$\int_{K_m}^{\infty} G(K) dK = 1 \quad (4)$$

gdzie: K_m jest minimalną wartością K .

Wcześniej pokazano [3, 6, 8], że funkcja rozkładu $G(K)$ dobrze opisuje energetyczną niejednorodność wielu adsorbentów, w tym także węgli aktywnych. Funkcja $G(K)$ może być przedstawiona w następującej postaci:

$$G(K) = \frac{\varrho^v}{\Gamma(v)} (K - K_m)^{v-1} \exp[-\varrho(K - K_m)] \quad (5)$$

gdzie: ϱ i v są parametrami funkcji rozkładu gamma większymi od zera.

Średnia wartość $\bar{K}$ i dyspersja σ_K , charakteryzujące funkcję rozkładu $G(K)$, określone są następującymi zależnościami:

$$\bar{K} = K_m + v/\varrho \quad (6)$$

oraz

$$\sigma_K = v^{1/2}/\varrho \quad (7)$$

Podstawiając równania (1) i (5) do całkowitej zależności (3) i wykonując całkowanie można otrzymać następujące równanie izotermy dla adsorpcji z rozcieńczonych roztworów:

$$\Theta_i(c) = n_i/n_i^0 = 1 - \left(\frac{\varrho}{\varrho + c} \right)^v \exp(-K_m c) \quad (8)$$

Parametry równania izotermy adsorpcji (8): n_i^0 , ϱ , v i K_m wyznaczano metodą numeryczną za pomocą mikrokomputera IBM PC, według programu rozwiązującego układ równań nieliniowych i minimalizującego sumę kwadratów odchylen (SKO) pomiędzy doświadczalnymi ($a_i^{\text{dośw}}$) i obliczonymi (a_i^{obl}) wartościami adsorpcji. Problem numeryczny sprowadzał się do tego, by znaleźć takie wartości parametrów, dla których suma kwadratów odchylen SKO będzie miała najmniejszą wartość:

$$\text{SKO} = \sum_{i=1}^L (a_i^{\text{obl}} - a_i^{\text{dośw}})^2 \quad (9)$$

gdzie:

$$a_i^{\text{obl}} = f(c_i; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r) \quad (10)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$ są parametrami równania izotermy adsorpcji i L jest liczbą punktów doświadczalnych.

W punkcie minimum sumy kwadratów odchylen wszystkie r pochodnych cząstkowych są równe zeru:

$$\frac{\partial \text{SKO}}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial \text{SKO}}{\partial \alpha_2} = \dots = \frac{\partial \text{SKO}}{\partial \alpha_r} = 0 \quad (11)$$

Po zróżniczkowaniu równania (9) względem α_r otrzymujemy r równań, przy czym j -te równanie ma postać:

$$\sum_{i=1}^L [f(c_i; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r) - a_i^{\text{dośw}}] \cdot \frac{\partial f(c_i; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r)}{\partial \alpha_j} = 0 \quad (12)$$

dla $j = 1, 2, \dots, r$.

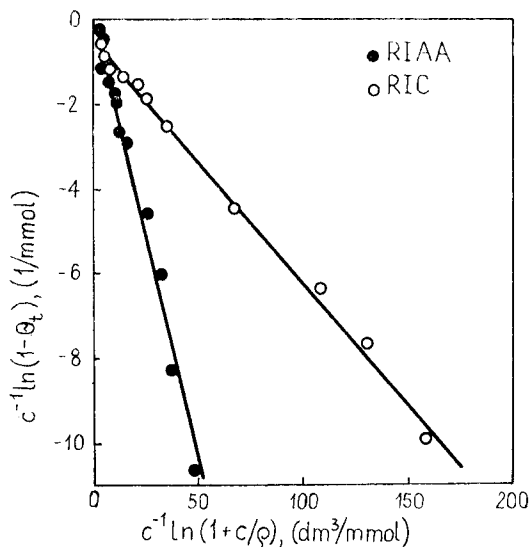
W celu wyznaczenia parametrów równania izotermy adsorpcji $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$ trzeba rozwiązać układ r równań nieliniowych.

Równanie izotermy adsorpcji (8) może być przedstawione także w postaci liniowej:

$$c^{-1} \ln(1 - \Theta_i) = -K_m - v[c^{-1} \ln(1 + c/\varrho)] \quad (13)$$

która to postać może służyć również do wyznaczania parametrów n_i^0 , ϱ , v i K_m na podstawie doświadczalnej izotermy adsorpcji z rozcieńczonych roztworów [9].

Do weryfikacji nowego równania izotermy adsorpcji (8) posłużono się doświadczalnymi danymi adsorpcji błękitu metylenowego dla węgli aktywnych RIAA i RIC. Szczegółowy sposób przeprowadzonych po-



Rys. 1. Doświadczalne izotermy adsorpcji błękitu metylenowego z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych RIAA i RIC w temp. 293 K, przedstawione w postaci prostopadłej zgodnej z równaniem (13)

miarów adsorpcyjnych przedstawiono w pracy [10]. Węgły aktywne oznaczone symbolami RIAA i RIC produkowane w holenderskiej firmie Norit są stosowane głównie do adsorpcji z fazy ciekłej. Na rysunku przedstawione są doświadczalne izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na węglu aktywnym RIAA i RIC w układzie współrzędnych zgodnym z liniową zależnością (13).

Jak wynika z tego rysunku, równanie (8), będące równaniem wyjściowym dla liniowej zależności (10), dobrze opisuje doświadczalne dane analizowanych izoterm. W tabeli 1 przedstawione są wartości parametrów równania (8) n_i^0 , ϱ , v i K_m , wynikające z najlepszej aproksymacji doświadczalnych danych adsorpcyjnych za pomocą tego równania oraz wartości parametrów $\bar{K}$ i σ_K , charakteryzujące funkcję rozkładu stałej Henry'ego $G(K)$.

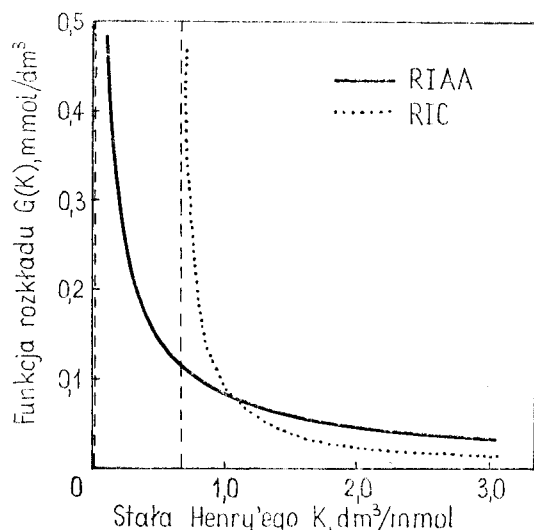
Wartości sumy kwadratów odchylen SKO przedstawione w tabeli wskazują na lepszą aproksymację danych doświadczalnych nowym równaniem izoter-

Tabela 1

Parametry charakteryzujące właściwości adsorpcyjne węgli aktywnych RIAA i RIC wyznaczone na podstawie adsorpcji błękitu metylenowego z rozcieńczonych roztworów wodnych w temp. 293°K

Parametr	Węgiel aktywny	
	RIA A	RIC
Pojemność monowarstwy n_i^0 , mmol/g	1,870	1,011
Parametry funkcji rozkładu gamma ϱ , mmol/dm ³ v	0,0081	0,0001
	0,208	0,0586
Minimalna wartość stałej Henry'ego K_m , dm ³ /mmol	0,00015	0,629
Średnia wartość stałej Henry'ego $\bar{K}$, dm ³ /mmol	25,7	587
Dyspersja funkcji rozkładu $G(K)$ σ_K , dm ³ /mmol	56,3	2421
Suma kwadratów odchylen	0,431	0,0134

my adsorpcji (8) w przypadku węgla aktywnego RIC. Z wcześniejszych badań wynika [11], że węgiel aktywny RIAA charakteryzuje się znacznie większą niejednorodnością strukturalną niż węgiel aktywny RIC. Analizując więc wyniki badań można wnosić, iż równanie (8) będzie dobrze opisywało adsorpcję na adsorbentach o stosunkowo małej i średniej niejednorodności strukturalnej, natomiast gorzej w przypadku adsorbentów o znacznie rozwiniętej strukturze mikroporów.



Rys. 2. Funkcje rozkładu gamma stałej Henry'ego $G(K)$ dla węgli aktywnych RIAA i RIC, obliczone na podstawie zależności (5) dla parametrów q i v przedstawionych w tabeli 1

Na rysunku 2 przedstawione są funkcje rozkładu $G(K)$ obliczone na podstawie równania (5), z wykorzystaniem izoterm adsorpcji błękitu metylenowego z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglach aktywnych RIAA i RIC. Dla węgli aktywnych RIAA i RIC funkcje rozkładu są eksponencjalnie malejącymi funkcjami. Funkcje rozkładu przedstawione na tym rysunku są znacznie rozciągnięte w kierunku wzrastających wartości stałej Henry'ego K , o czym świadczą duże wartości dyspersji szczególnie dla węgla aktywnego RIC (patrz tabela), który mając stosunkowo mało rozwiniętą niejednorodność strukturalną jest energetycznie niejednorodny. Wartości K i q_K dla węgla aktywnego RIC są o około rząd większe od odpowiednich wartości dla węgla RIAA. Świadczy to o istotnych różnicach procesów adsorpcji błękitu metylenowego w mikroporach obu węgli aktywnych.

Podsumowanie

Równanie izoterm adsorpcji (8) stwarza interesujące perspektywy opisu adsorpcji nieelektrolitów z rozcieńczonych roztworów na niejednorodnych adsorbentach. Stwierdzono, że równanie to jest szczególnie dobrze spełniane w przypadku małej lub średniej niejednorodności strukturalnej adsorbentu. Przyjęcie równania izoterm Jovanovića jako lokalnej izoterm adsorpcji oraz wykorzystanie funkcji rozkładu gamma stałej Henry'ego K daje atrakcyjną metodę charakterystyki energetycznej niejednorodności adsorbentów na podstawie danych adsorpcji z fazy ciekłej.

Autorzy dziękują firmie Norit za przystanie próbek węgli aktywnych.

LITERATURA

1. I. LANGMUIR: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, Vol. 40, p. 1361—1403.
2. G. C. SCHMIDT: Über Adsorption von Lösungen zweite Abhandlung. *Z. Phys. Chem.* 1911, Vol. 77, p. 641—660; 1912, Vol. 78, p. 667—681.
3. M. JARONIEC, R. MADEY: Physical adsorption on heterogeneous solids. Elsevier, Amsterdam 1988.
4. A. DERYŁO-MARCZEWSKA, M. JARONIEC: Adsorption of organic solutes from dilute solutions on solids. *Surface and Colloid Sci.*, 1987, Vol. 14, 301—379.
5. D. S. JOVANOVIĆ: Physical adsorption of gases. *Kolloid Z. Z. Polymere*, 1969, Vol. 235, p. 1203—1225.
6. M. JARONIEC, J. PIOTROWSKA: The isotherm equations derived for adsorption on heterogeneous surfaces by assuming Jovanović local behaviour. *Chem. Zvesti*, 1986, Vol. 40, p. 339—348.
7. M. BORÓWKO, M. JARONIEC: Wyznaczanie pojemności adsorpcyjnej adsorbentów węglowych na podstawie izoterm adsorpcji związków organicznych z rozcieńczonych roztworów. *Przem. Chem.*, 1986, T. 65, s. 263—265.
8. S. SIRCAR: The role of adsorbent heterogeneity in adsorption from binary liquid mixtures. *Langmuir*, 1987, Vol. 3, p. 369—372.
9. M. JARONIEC, X. LU, R. MADEY, J. CHOMA: A new equation for solute adsorption from dilute solutions on heterogeneous solids. *Carbon*, w druku.
10. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA: Adsorpcja błękitu metylenowego z roztworów wodnych na węglach aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 1991, nr 2(43).
11. J. CHOMA, M. JARONIEC, S. ZIĘTEK: Adsorpcja benzenu na węglach aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 1989, nr 2(39).

A GENERALIZED JOVANOVIĆ EQUATION FOR THE ADSORPTION OF ORGANIC SUBSTANCES FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS ON HETEROGENEOUS SOLIDS

The generalized Jovanović equation, which describes the adsorption of organic substances from dilute solutions on heterogeneous adsorbents, was obtained by solving the integral equation for the local Jovanović adsorption isotherm

and the normalized gamma distribution function of Henry constant K . This four-parameter equation has been used to describe the experimental data for the adsorption of methylene blue from dilute aqueous solutions on activated carbon of RIAA and RIC type (Norit). The equation is in good agreement with the adsorption values. The parameters of the equation make it possible to determine the energetic heterogeneity of the activated carbons.