

Adam Wojciech Marczewski
Anna Deryło-Marczewska
Mieczysław Jaroniec

METODA BADANIA RÓWNOWAG ADSORPCYJNYCH NA WĘGLACH AKTYWNYCH

Proces adsorpcji na węglu aktywnym jest z dużym powodzeniem wykorzystywany do eliminacji różnego typu zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków. Badania doświadczalne i teoretyczne nad zjawiskiem adsorpcji, zarówno z fazy gazowej jak i ciekłej na ciałach stałych, są dość poważnie zaawansowane [1—7]. Jednak ograniczają się one najczęściej do opisu układów jednoskładnikowych lub też roztworów zawierających większą, ale ściśle określoną liczbę składników. Tymczasem z praktycznego punktu widzenia interesujące są również układy adsorpcyjne, w których nie tylko liczba składników i ich rodzaj nie są ściśle zdefiniowane, ale występuje też zmienność zarówno składu jak i stężenia badanego roztworu w czasie. Tego typu zachowanie wykazują ścieki przemysłowe, których skład i stężenie oscylują z reguły wokół wartości średnich. Znane są przybliżone metody opisu równowag adsorpcyjnych w tego typu układach [8, 9]. Autorzy pracy [8] scharakteryzowali wieloskładnikowy układ adsorpcyjny poprzez tzw. „charakterystyczny rozkład stałych Langmuira”, przyjmując jednoznaczne przyporządkowanie stałej o danej wartości do pojedynczej substancji organicznej. Definiując określony typ zależności tego rozkładu i gęstości prawdopodobieństwa sumarycznego stężenia węgla organicznego (OWO) można przewidzieć stan równowagi adsorpcji w dowolnych warunkach. Jednak przyjmując jako podstawowe równanie teorii izotermę Markhama-Bentona (rozszerzone równanie Langmuira do adsorpcji mieszanin), zaniedbując efekty energetycznej niejednorodności układu adsorpcyjnego, autorzy otrzymali niekształcony rozkład stałych Langmuira. Odmienny sposób opisu adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych zaproponowali autorzy pracy [9], którzy zredukowali ten układ do trójskładnikowego, szeregując w trzech grupach substancje organiczne o zbliżonych właściwościach sorpcyjnych. Procedura ta umożliwia zastosowanie do przewidywania równowagi adsorpcji w takim układzie znanych metod, opracowanych dla układów o niewielkiej i określonej liczbie składników.

W pracy przedstawiono metodę opisu równowag adsorpcyjnych z roztworów rozcieńczonych, zawierających określoną i nieznaną liczbę składników w ramach teorii adsorpcji na energetycznie niejednorodnych ciałach stałych.

Założono dyskretny, a następnie ciągły rozkład stężeń składników ze względu na stałe równowagi adsorpcji. Wyprowadzono równania izoterm adsorpcji dla obu typów rozważanych układów oraz zależności określające zmianę składu roztworu w procesie adsorpcji. Przedstawiono badania modelowe ilustrujące wpływ typu funkcji określającej skład roztworu na zachowanie się układu adsorpcyjnego.

Rozważania teoretyczne*

Stan równowagi adsorpcji z jednoskładnikowego roztworu rozcieńczonego na energetycznie niejednorodnej powierzchni ciała stałego można zapisać następującymi zależnościami funkcyjnymi [6, 7]:

$$\theta_{i,t} = \theta_t(\bar{K}_i c_i) \quad (1a)$$

lub

$$a_{i,t} = a_{mi} \theta_t(\bar{K}_i c_i) \quad (1b)$$

gdzie $\theta_{i,t}$ jest względną adsorpcją składnika (i), a_i jest wielkością jego adsorpcji, K_i jest stałą równowagi adsorpcji związaną z różnicą charakterystycznych średnich energii adsorpcji składnika (i) oraz rozpuszczalnika, c_i jest stężeniem substancji (i), natomiast a_{mi} jest jej maksymalną adsorpcją w przestrzeni adsorpcyjnej. Matematyczna postać funkcji θ_t zależy od typu heterogeniczności energetycznej adsorbentu, a konkretnie od formy funkcji rozkładu energii adsorpcji [6, 7].

W przypadku wieloskładnikowych roztworów rozcieńczonych dogodnie jest operować sumaryczną wielkością adsorpcji składników roztworu. Gdy przyjmiemy upraszczające założenie o identyczności funkcji rozkładu energii adsorpcji dla wszystkich substancji organicznych, co jest równoważne znacznemu podobieństwu ich właściwości fizykochemicznych, możemy napisać [6, 7]:

$$a_{(n)t} = \sum_{i=1}^n a_{i(n)t} = a_m \theta_t \left(\sum_{i=1}^n K_i c_i \right) \quad (2)$$

gdzie a_m jest uśrednioną wartością maksymalnej adsorpcji oraz indeks (n) oznacza wielkość dotyczącą roztworu n-składnikowego.

Dr A. W. Marczewski, dr A. Deryło-Marczewska, prof. dr hab. M. Jaroniec: Instytut Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

* Uwaga! W całym artykule nad symbolem K występuje kreska pozioma.

Dla quasiguassowskiego rozkładu energii adsorpcji, odpowiadającego znanej izotermie typu Langmuira-Freundlicha, parcjalna izoterma adsorpcji przyjmie postać [6, 7]:

$$a_{i(t)} = a_m \frac{\bar{K}_i c_i}{\sum_{j=1}^n \bar{K}_j c_j} \quad \theta_{i(t)} = a_m \frac{\bar{K}_i c_i}{\sum_{j=1}^n \bar{K}_j c_j} \frac{\left(\sum_{j=1}^n \bar{K}_j c_j\right)^m}{1 + \left(\sum_{j=1}^n \bar{K}_j c_j\right)^m} \quad (3)$$

w której m jest parametrem heterogeniczności. Przedstawione zależności teoretyczne są funkcjami stężeń poszczególnych składników roztworu. W praktyce przemysłowej najczęściej mamy do czynienia z układami o zmiennych stężeniach ale z reguły wielkości te oscylują wokół pewnego stanu średniego. Stąd wygodniej jest operować wskaźnikami globalnymi, jak np. całkowita zawartość węgla organicznego (OWO). Przedstawmy zatem izotermę (3) w postaci zależnej od sumarycznego stężenia OWO $c_T = c_{\text{owo}}$:

$$a_{i(t)} = a_m \frac{c_T \bar{K}_i \Delta x_i}{c_T \sum_{j=1}^n \bar{K}_j \Delta x_j} \frac{\left(c_T \sum_{j=1}^n \bar{K}_j \Delta x_j\right)^m}{1 + \left(c_T \sum_{j=1}^n \bar{K}_j \Delta x_j\right)^m} = a_m \frac{\bar{K}_i \Delta x_i}{\bar{K}_T} \frac{(R_T c_T)^m}{1 + (R_T c_T)^m} \quad (4)$$

gdzie K_T jest globalną stałą równowagi adsorpcji mieszaniny:

$$\bar{K}_T = \sum_{i=1}^n \bar{K}_i \Delta x_i \quad (5a)$$

$$c_T = \sum_{i=1}^n c_i \quad (5b)$$

$$x_i = c_i / c_T \quad (5c)$$

$$\sum_{i=1}^n \Delta x_i = 1 \quad (5d)$$

Otrzymana izoterma adsorpcji (4) ma bardzo prostą postać matematyczną łatwą w praktycznym zastosowaniu. Jedyną trudność stanowi fakt, że występujące w niej wielkości odnoszą się do stanu równowagi adsorpcyjnej, a ze względu na możliwą zmienność składu ścięzków w procesie adsorpcji zmianie ulegać będzie również wartość globalnej stałej równowagi K_T . Można udowodnić, że dla danego początkowego składu roztworu Δx_{i0} o całkowitym stężeniu c_{T0} , skład równowagowy Δx_i dla stężenia c_T będzie określony równaniem:

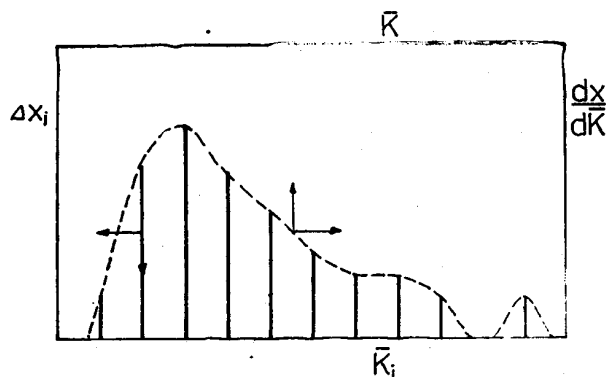
$$\Delta x_i = \frac{\bar{K}_T \Delta x_{i0}}{\beta \bar{K}_T + (1 - \beta) \bar{K}_i} \quad (6)$$

gdzie

$$\beta = c_T / c_{T0}$$

Typowe układy adsorpcyjne, z którymi mamy do czynienia w praktyce, charakteryzują się nie tylko zmiennością stężeń, ale też i składu. Z reguły zawierają też one nieokreśloną liczbę składników. Przedstawione powyżej rozważania dotyczą adsorpcji z roztworu ściśle zdefiniowanego zawierającego n substancji.

Celowe byłoby więc rozszerzenie zaproponowanego modelu dla opisu układu adsorpcyjnego o nieznaną i zmienną ilość składników. W takim przypadku rozkład dyskretny $\Delta x_i(K_i)$ można zastąpić rozkładem ciągłym dx/dK , który można określić jako charakterystyczny rozkład stałej równowagi adsorpcji. Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie oba typy rozkładów.



Rys. 1 Porównanie dyskretnego, $\Delta x_i(K_i)$, oraz odpowiadającego mu ciągłego, dx/dK , rozkładu stałych równowagi dla mieszaniny wielkoskładnikowej

Dla układu tego rodzaju nie można mówić o indywidualnej adsorpcji konkretnej substancji (i), można tu operować jedynie wielkością sumarycznej adsorpcji:

$$a = a_m \frac{(\bar{K}_T c_T)^m}{1 + (\bar{K}_T c_T)^m} \quad (7)$$

gdzie

$$\bar{K}_T = \int_{\bar{K}_{\min}}^{\bar{K}_{\max}} \bar{K} \left(\frac{dx}{d\bar{K}}\right) d\bar{K} \quad (8a)$$

$$c_T = \int_{\bar{K}_{\min}}^{\bar{K}_{\max}} \left(\frac{dc}{d\bar{K}}\right) d\bar{K} \quad ; \quad \frac{dc}{d\bar{K}} = c_T \frac{dx}{d\bar{K}} \quad (8b)$$

$$\int_{\bar{K}_{\min}}^{\bar{K}_{\max}} \left(\frac{dx}{d\bar{K}}\right) d\bar{K} = 1 \quad (8c)$$

Analogicznie do równania (6) można też zapisać:

$$\frac{dx}{d\bar{K}} = \frac{dx_{i0}}{d\bar{K}} \frac{\bar{K}_T}{\beta \bar{K}_T + (1 - \beta) \bar{K}} \quad (9)$$

Łatwo można stwierdzić, że stała K_T jest zawsze mniejsza od wielkości K_{T0} , odpowiadającej warunkowi $(\beta = c_T/c_{T0}) \rightarrow 1$:

$$\bar{K}_{T0} = \sum_{i=1}^n \bar{K}_i \Delta x_i \quad \text{lub} \quad \bar{K}_{T0} = \int_{\bar{K}_{\min}}^{\bar{K}_{\max}} \bar{K} \left(\frac{dx_0}{d\bar{K}} \right) d\bar{K} \quad (10a)$$

oraz zawsze większa od wartości $K_{T\infty}$, odpowiadającej równowadze adsorpcyjnej z roztworem nieskończenie rozcieńczonym $(\beta = c_T/c_{T0}) \rightarrow 0$:

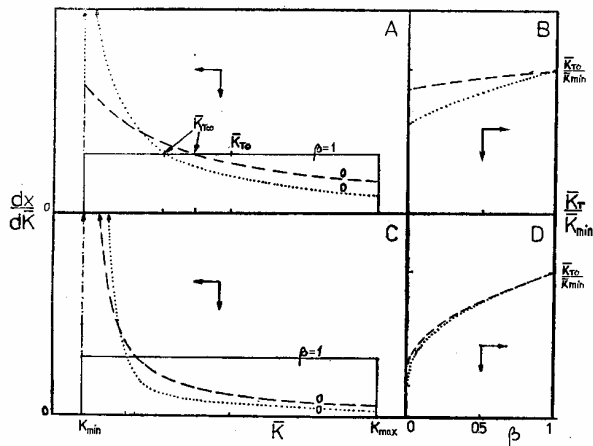
$$\frac{1}{\bar{K}_{T\infty}} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta x_{i0}}{\bar{K}_i} \quad \text{lub} \quad \frac{1}{\bar{K}_{T\infty}} = \int_{\bar{K}_{\min}}^{\bar{K}_{\max}} \frac{1}{\bar{K}} \left(\frac{dx_0}{d\bar{K}} \right) d\bar{K} \quad (10b)$$

Charakter zależności (10a) odpowiada ważonej średniej arytmetycznej stałych K , natomiast zależności (10b) — ważonej średniej harmonicznej. Stąd:

$$\bar{K}_T(\beta) \in (\bar{K}_{T\infty} \equiv \bar{K}_T(\beta=0), \quad \bar{K}_{T0} \equiv \bar{K}_T(\beta=1)) \quad (11)$$

Analizując równania (9)—(11) można stwierdzić, że dla danego składu roztworu przed adsorpcją skład równowagowy oraz stała K_T zależą jedynie od członu $(1-\beta)$, określającego stopień zaadsorbowania składników. W celu określenia wpływu typu funkcji określającej skład roztworu (dx_0/dK) na zachowanie się układu adsorpcyjnego przeprowadzono badania modelowe zależności równowagowych wartości $K_T(\beta)$ i dx/dK dla kilku wybranych rozkładów stałej równowagi K .

Wyniki przedstawiono w tabeli 1 (rozkłady graniczne) oraz na rysunku 2 i 3.



Rys. 2 Porównanie rozkładu dx/dK stałych równowagi K przed adsorpcją (rozkład prostokątny, $\beta=1$, —) i po adsorpcji w nieskończenie wielkim rozcieńczeniu ($\beta=0$) dla różnych wartości $\Delta K/K_{\min}$ (część A: $\Delta K/K_{\min}=3$, — — —, $\Delta K/K_{\min}=16$,; część C: $\Delta K/K_{\min}=200$, — — —, $\Delta K/K_{\min}=10000$,). Odpowiednio części B i D przedstawiają zależności globalnej średniej stałej równowagi adsorpcji mieszaniny K_T od stopnia zaadsorbowania $\beta=c_T/c_{T0}$ dla rozkładów dx/dK przedstawionych w częściach A i C.

Tabela 1
MODELOWE ROZKŁADY GRANICZNE dx_0/dK ($\beta=1$)
I ODPOWIADAJĄCE IM ROZKŁADY dx_{∞}/dK ($\beta=0$)
ORAZ WARTOŚCI PARAMETRÓW $K_{T0}, K_{T\infty}, \sigma_0$

$dx_0/dK, \bar{K}_{T0}, \sigma_0$	$dx_{\infty}/dK, K_{T\infty}$
Rozkład prostokątny	
$\frac{dx_0}{dK} = \frac{1}{\Delta K}$; $\frac{\bar{K}_{T0}}{\bar{K}_{\min}} = 1 + \frac{1}{2}d$	$\frac{dx_{\infty}}{dK} = \frac{1}{\ln(1+d)} \cdot \frac{1}{K}$
$\frac{\sigma_0}{\bar{K}_{\min}} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \cdot d$	$\frac{K_{T\infty}}{\bar{K}_{\min}} = \frac{\Delta K}{\ln(1+d)}$
Rozkład trójkątny rosnący	
$\frac{dx_0}{dK} = \frac{2}{(\Delta K)} (\bar{K} - \bar{K}_{\min})$	$\frac{dx_{\infty}}{dK} = \frac{2\bar{K}_{T\infty}}{(\Delta K)^2} \left(1 - \frac{\bar{K}_{\min}}{\bar{K}}\right)$
$\frac{\bar{K}_{T0}}{\bar{K}_{\min}} = 1 + \frac{2}{3}d$; $\frac{\sigma_0}{\bar{K}_{\min}} = \frac{d}{3\sqrt{2}}$	$\frac{K_{T\infty}}{\bar{K}_{\min}} = \frac{d^2}{2[d - \ln(1+d)]}$
Rozkład trójkątny malejący	
$\frac{dx_0}{dK} = \frac{2}{(\Delta K)^2} (\bar{K}_{\max} - \bar{K})$	$\frac{dx_{\infty}}{dK} = \frac{2\bar{K}_T}{(\Delta K)^2} \frac{\bar{K}_{\max} - \bar{K}}{\bar{K}}$
$\frac{\bar{K}_{T0}}{\bar{K}_{\min}} = 1 + \frac{1}{3}d$; $\frac{\sigma_0}{\bar{K}_{\min}} = \frac{d}{3\sqrt{2}}$	$\frac{K_{T\infty}}{\bar{K}_{\min}} = \frac{d^2}{2[(1+d)\ln(1+d)-d]}$
Rozkład trójkątny malejąco-rosnący	
$\frac{dx_0}{dK} = \begin{cases} \frac{2}{(\Delta K)^2} \frac{(\bar{K} - \bar{K}_{\min})}{p} & \bar{K} \leq \bar{K}_{\min} + p\Delta K \\ \frac{2}{(\Delta K)^2} \frac{(\bar{K}_{\max} - \bar{K})}{1-p} & \bar{K} \geq \bar{K}_{\min} + p\Delta K \end{cases}$	$\frac{dx_{\infty}}{dK} = \begin{cases} \frac{2\bar{K}_{T\infty}}{(\Delta K)^2} \left(1 - \frac{\bar{K}_{\min}}{\bar{K}}\right) \frac{1}{p} \\ \frac{2\bar{K}_{T\infty}}{(\Delta K)^2} \left(\frac{\bar{K}_{\max}}{\bar{K}} - 1\right) \frac{1}{1-p} \end{cases}$
$\frac{\bar{K}_{T0}}{\bar{K}_{\min}} = 1 + \frac{1}{3}(1+p)d$	$\frac{K_{T\infty}}{\bar{K}_{\min}} = \frac{d^2}{2 \left[\frac{1+d}{1-p} \ln \frac{1+d}{1-pd} - \frac{1}{p} \ln(1+p) \right]}$
$\frac{\sigma_0}{\bar{K}_{\min}} = \frac{d(1-p+p^2)^{\frac{1}{2}}}{3\sqrt{2}}$	

σ_0 - dyspersja rozkładu dx_0/dK stałej K
 $\Delta K = \bar{K}_{\max} - \bar{K}_{\min}$; $\Delta \bar{K}/\bar{K}_{\min} = d$; $R \in (\bar{K}_{\min}, \bar{K}_{\max})$

W tabeli 1 zestawiono dla kilku prostych analitycznych funkcji rozkładu stałej K wartości średnie K_{T0} , dyspersje rozkładu dx_0/dK , σ_0 , oraz odpowiednie postaci rozkładów graficznych ($\beta=0$) dx_{∞}/dK i globalnych stałych równowagi $K_{T\infty}$.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki odpowiednich obliczeń dla prostokątnego (tzn. stałego lub równomiernego) rozkładu stałej K w roztworze początkowym o różnym stosunku szerokości rozkładu ($\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$) do minimalnej wartości stałej K_{\min} . Początkowe rozkłady dx_0/dK porównano z granicznymi funkcjami dx_{∞}/dK dla czterech wartości stosunku $\Delta K/K_{\min} = 3$ i 16 (część A rys. 2) oraz 200 i 10 000 (część C rys. 2). Przedstawiono też zależności $K_T(\beta)$ dla tych samych stosunków $\Delta K/K_{\min}$ (rys. 1B i odpowiednio D). Widoczny jest bardzo silny wpływ stosunku $\Delta K/K_{\min}$ na zmienność $K_T(\beta)$ oraz w konsekwencji także na zmianę składu roztworu w wyniku adsorpcji. Analogicznie na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań dla różnego kształtu trójkątnych rozkładów dx_0/dK . Wpływ stosunku szerokości ΔK rozkładu do minimalnej wartości stałej K_{\min} jest również podobny jak dla rozkładu równomiernego. Jednocześnie widoczny jest silny wpływ typu symetrii funkcji rozkładu dx_0/dK na zachowanie się zależności $K_T(\beta)$.

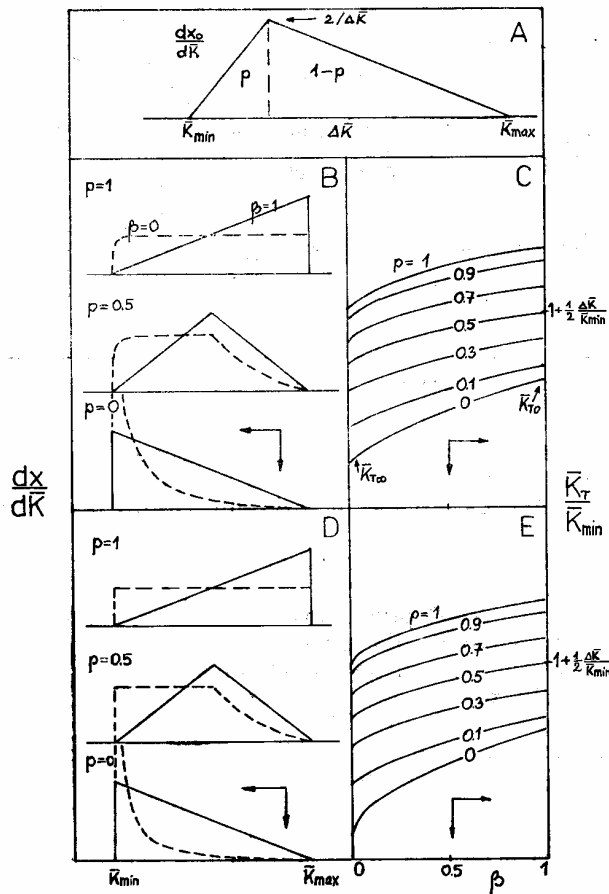
Ponadto dla wszystkich przebadanych funkcji dx_0/dK zaznaczał się znacznie silniejszy wpływ zmian wartości $\beta \rightarrow 0$ na K_T , w porównaniu z K_T ($\beta \rightarrow 1$). Na rysunku 4 przedstawiono wpływ współczynnika $\beta = c_T/c_{T0}$ na funkcję dx/dK opisującą skład roztworu po adsorpcji. Widoczne jest znaczne wzbogacenie roztworu w składniki słabo adsorbowalne.

Miarą zróżnicowania składu roztworu jest dyspersja stałej K:

$$\sigma^2 = \int_{\bar{K}_{\min}}^{\bar{K}_{\max}} (\bar{K} - \bar{K}_T)^2 \left(\frac{dx}{d\bar{K}} \right) d\bar{K} \quad (12a)$$

lub

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n (\bar{K}_i - \bar{K}_T)^2 \Delta x_i \quad (12b)$$



Rys. 3 Porównanie różnego kształtu trójkątnych rozkładów dx/dK przed adsorpcją (linie ciągłe, $\beta=1$) i po adsorpcji (linie przerywane, $\beta=0$) (części B — $\Delta K/K_{\min}=200$ i D — $\Delta K/K_{\min}=10000$; w części A przedstawiono ogólną formę rozkładu trójkątnego dx_0/dK). Odpowiednio części C i E przedstawiają zależności globalnej średniej stałej równowagi adsorpcji mieszaniny K_T od $\beta = c_T/c_{T0}$ i parametru p określającego rodzaj symetrii dla rozkładu typu przedstawionego na rysunkach A, B, D oraz parametrów $\Delta K/K_{\min}$ jak na rysunkach B (część C) i D (część E).

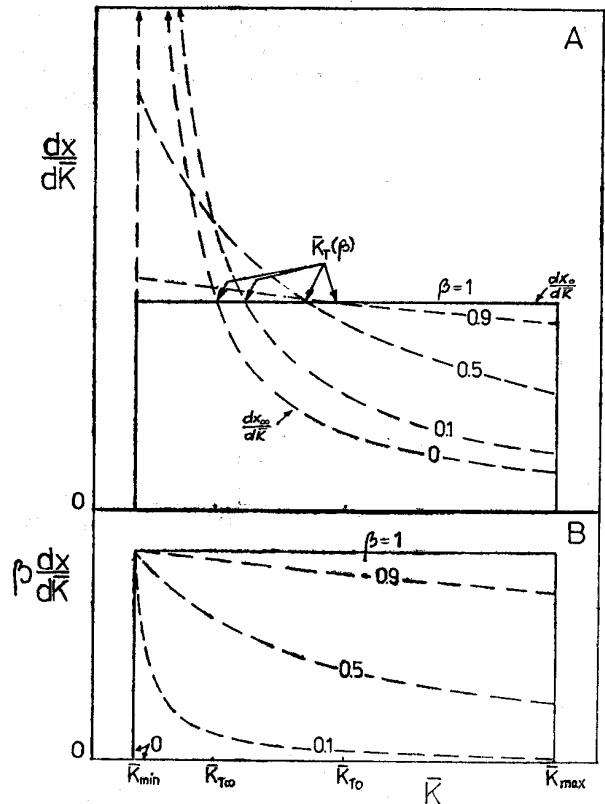
Dla roztworu początkowego (przed adsorpcją, $\beta=1$) dyspersja rozkładu stałych K, σ_0 , może być policzona wprost ze wzoru określającego dx_0/dK (patrz tabela 1). Natomiast dyspersję stałej K w roztworze po adsorpcji dx/dK można obliczyć przy wykorzystaniu równania (9). Stąd po odpowiednich przekształceniach otrzymamy:

$$\sigma^2(\beta) = \frac{[\bar{K}_{T0} - \bar{K}_T(\beta)] \bar{K}_T(\beta)}{1 - \beta} \quad (13)$$

W przypadku nieskończonego rozcieńczenia roztworu równowagowego ($\beta=0$) otrzymujemy:

$$\sigma_{\infty}^2 = (\bar{K}_{T0} - \bar{K}_{T\infty}) \bar{K}_{T\infty} \quad (14)$$

Z punktu widzenia praktyki bardzo istotne jest badanie zachowania się izoterm typu (7) w warunkach adsorpcji z roztworu o skomplikowanym i zmieniającym się w czasie składzie. W tym celu przeprowadzono obliczenia modelowe przedstawione na rysunku 5.

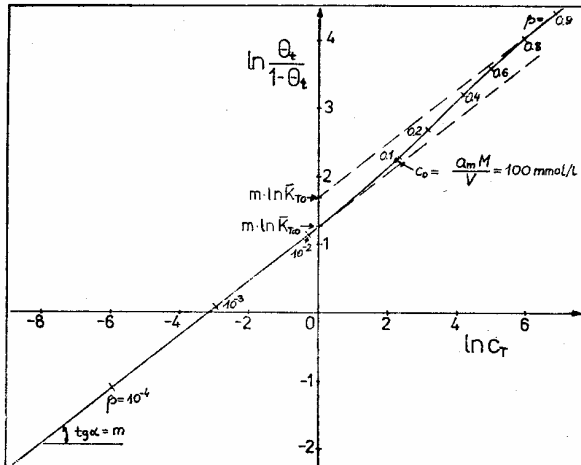


Rys. 4 Zależność rozkładu dx/dK stałej K od β (A) dla prostokątnego rozkładu dx_0/dK ($\Delta K/K_{\min}=200$). W części B przedstawiono rozkłady typu dx/dK będące przeskalowanymi odpowiednikami rozkładów dx_0/dK . Wielkość pola pod krzywymi na rys. B jest proporcjonalna do całkowitego stężenia równowagowego $c_T = c_{T0}$.

Założono postać izotermy typu Langmuira-Freundlicha ($m=0,4$; $a_m=5$ mmol/g):

$$a = \frac{V(c_{T0} - c_T)}{M} = a_m \frac{(\bar{K}_T c_T)^m}{1 + (\bar{K}_T c_T)^m} \quad (15)$$

gdzie V/M (przyjęte jako równe $0,05$ dm³/g) jest stosunkiem objętości roztworu do ilości użytego adsorbentu oraz malejący trójkątny rozkład stałej K (p. 2 w tabeli 1): $K_{\min}=1$, $\Delta K=200$, $K_{T\infty} \approx 23.096$ i $K_{T0} = 67^2/3$. Wyniki obliczeń sprowadzone do liniowej postaci izotermy LF $\ln[\theta/(1-\theta)]$ ($\ln c_T$) przedstawiono na rysunku 5. Można wyróżnić na izotermie trzy obszary: obszar prostoliniowy dla $c_T \rightarrow 0$ (gdzie $\beta \rightarrow 0$ oraz $K_T \rightarrow K_{T\infty}$), obszar przejściowy dla średnich stężeń (w okolicy wartości $c_{T0} \sim 100$ mmol/dm³ odpowiadającej maksymalnej adsorpcji ($a_m M/V = 100$ mmol/dm³) oraz obszar prostoliniowy dla dużych stężeń ($c_T \gg 100$ mmol/dm³, $B \rightarrow 1$, $K_T \rightarrow T_0$). Na rysunku zaznaczono także początkowe wartości stężenia c_{T0} oraz wartości $\beta = c_T/c_{T0}$. Różnica rzędnych punktów przecięcia odcinków prostoliniowych z osią rzędnych jest równa $\ln(K_{T0}/K_{T\infty})$.



Rys. 5 Modelowa izoterma adsorpcji typu Langmuira-Freundlicha (7) mieszaniny wieloskładnikowej o ciągłym, malejącym, trójkątnym rozkładzie stałej równowagi K (tab. 1 i rys. 3) ($K_{\min}=1$, $\Delta K=200$, $p=0$, $K_{T\infty} \approx 23.096$, $K_{T0} = 67^2/3$). Wartość maksymalnej adsorpcji przyjęto $a_m=5$ mmol OWO/g, $V/M=0,05$ dm³/g oraz parametr heterogeniczności $m=0,4$. Zaznaczono wartości β , $c_0=(a_m M)/V$ odpowiadającą maksymalnej pojemności adsorbentu oraz asymptoty wyznaczające graniczne zachowania izotermy.

Przedstawiona izoterma pozwala na przewidywanie adsorpcji z roztworów o określonym składzie początkowym. Znajomość funkcji rozkładu początkowego składu roztworu dx_0/dK nie jest bezwzględnie konieczna, wystarczy eksperyment przedstawiony na rysunku 5. Rzeczywiste układy adsorpcyjne charakteryzują się zmiennością składu oscylującego wokół wartości średnich. Przyjmując ten stan średni za początkowy dx_0/dK otrzymamy stałą K_{T0} ,

która ze względu na fluktuacje składu będzie określona z dokładnością do dyspersji σ_{KT} :

$$\sigma_{KT}^2 = \int_{\bar{K}_{\min}}^{\bar{K}_{\max}} (\bar{K} - \bar{K}_T^*)^2 \left(\frac{d\sigma^2}{d\bar{K}} \right) d\bar{K} \quad (16)$$

gdzie

$$\bar{K}_T^* = \frac{\int \bar{K} \left(\frac{d\sigma^2}{d\bar{K}} \right) d\bar{K}}{\int \frac{d\sigma^2}{d\bar{K}} d\bar{K}} \quad (17)$$

lub

$$\sigma_{KT}^2 = \sum_{i=1}^n (\bar{K}_i - \bar{K}_T^*)^2 \sigma_i^2 \quad (18)$$

gdzie

$$\sigma_i^2 = \int_0^1 (\Delta x_i - \Delta \bar{x}_i)^2 dP \quad (19a)$$

$$\bar{K}_T^* = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{K}_i \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2} \quad (19b)$$

σ_i^2 oraz $d\sigma^2/dK$ określają dyspersję rozkładu statystycznego zawartości składnika (i) lub składnika o stałej K . Analizując możliwy zakres zmienności prostoliniowych odcinków izotermy można wyznaczyć wielkość σ_{KT0}^2 oraz σ_{KT}^2 , co w połączeniu z badaniem charakterystycznego przebiegu izotermy (rys. 5) pozwala zaplanować bezpieczne parametry procesu adsorpcyjnego dla danego typu układu.

LITERATURA

1. D. H. EVERETT: Specialist Periodical Report Colloid Science. vol. 1, Chem. Soc., Londyn 1973.
2. C. E. BROWN, D. H. EVERETT: Specialist Periodical Report Colloid Science. vol. 2, Chem. Soc., London 1975.
3. D. H. EVERETT, R. T. PODOLL: Specialist Periodical Report Colloid Science. vol. 3, Chem. Soc., Londyn 1979.
4. J. DAVIS, D. H. EVERETT, Specialist Periodical Report Colloid Science. vol. 4, Chem. Soc., Londyn 1983.
5. M. JARONIEC, A. PATRYKIEJEW, M. BORÓWKO: Statistical Thermodynamics of Monolayer Adsorption from Gas and Liquid Mixtures on Homogeneous and Heterogeneous Solid Surfaces. Progress in Surface and Membrane Science, vol. 14, p. 1, Academic Press, Nowy Jork 1981.
6. M. JARONIEC: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Advan. Colloid Interface Sci., 1983, 18, p. 147-225.
7. A. DERYŁO-MARCZEWSKA, M. JARONIEC: Adsorption of Organic Solutes from Dilute Solu-

- tions on Solids. Surface and Colloid Science (E. Matijevic, ed.), vol. 14, Wiley-Interscience, Nowy Jork 1987.
8. M. OKAZAKI, H. KAGE, F. IJIMA: Approximate Description of Multi-Solute Adsorption Equilibrium in Organic Aqueous Solution. J. Chem. Eng. Japan, 1981, 14, p. 26—31.
9. B. R. FRICK, H. SONTHEIMER: Adsorption Equilibria in Multisolute Mixtures of Known and Unknown Composition. Treatment of water by Granular Activated Carbon (M. J. McGuire, I. H. Suffet, ed.), Advances in Chemistry Series 202, p. 247—268, Am. Chem. Soc., Waszyngton, D.C. 1983.

**A. W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska,
M. Jaroniec**

**TESTING METHOD FOR ADSORPTION
EQUILIBRIUM ON ACTIVATED CARBON**

A method has been proposed for the description of adsorption equilibrium for multi-component solutions of organic substances. The method makes use of the theory of adsorption on energetically inhomogeneous surfaces of solids. Two different systems are considered. One of these has a defined number of components with a discrete distribution of concentrations as regards the adsorption equilibrium constants. The other one has an indefinite number of components with a continuous distribution of concentrations as a function of equilibrium constant. For both the systems, equations of adsorption isotherms are derived, and relations describing the equilibrium composition of the solution at the given initial composition are determined. The possible applications of the method for predicting the adsorption of pollutants from aqueous solutions of a given initial composition are considered.