

活性炭对双溶质水溶液中痕量有机物的理想吸附

范延臻¹, 王宝贞¹, 刘 红² (1. 哈尔滨工业大学环境科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 香港大学土木工程系, 香港)

摘要:对活性炭吸附水中有机物的吸附等温线研究表明,由 IAST 理论推导的简化模型可更好地解释活性炭对存在一种主要溶质的双溶质体系中痕量溶质的理想吸附现象,并解释了 Henry 系数与主要溶质的平衡浓度之间不呈简单的反比关系这一现象. 活性炭对含苯酚、苯胺溶液中的氯仿或四氯化碳的吸附实验结果与模型预测值相符. 影响 Henry 系数的主要因素有单溶质溶液的 Freundlich 参数和主要溶质的平衡浓度. 各参数的敏感度分析表明:单溶质溶液的 Freundlich 参数对活性炭吸附痕量有机物的影响要大于主要溶质的平衡浓度的影响.

关键词:活性炭; 吸附; IAST; 模型; 双溶质体系

Ideal adsorption of trace organics onto activated carbon in bisolute system

FAN Yanzhen¹, WANG Baozhen¹, LIU Hong² (1. Harbin Institute of Technology, School of Environmental Science & Technology, Harbin 150001; 2. Hong Kong University, Department of Civil Engineering, Hong Kong)

Abstract: The study on adsorption isotherms of organics onto activated carbon showed that the simplified model derived from the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) can satisfactorily explain the ideal adsorption on activated carbon of trace organics in bisolute system with a dominant component. The model also explains the fact that Henry coefficient is not simply in inverse proportion to the concentration of dominant solute. The experiment results about adsorption of chloroform and tetrachloromethane in bisolute system containing phenol and aniline onto granular activated carbon (GAC) agreed well with model prediction. The factors of Henry coefficient are Freundlich parameters of solute and the equilibrium concentration of dominant solute. Sensitivity analysis demonstrated that the Freundlich parameters had greater effect on Henry coefficient than the concentration of dominant solute.

Keywords: activated carbon; adsorption; model; bisolute system

在天然水体中,除了痕量有机污染物(如合成有机物, SOC_s)外,更大量存在的是以腐殖质为主的天然有机物(NOM). 由于 NOM 的量比痕量有机污染物的量要高几个数量级,并且可以被活性炭所强烈吸附而不易发生脱附,所以不可避免地要与 SOC_s 等微污染物产生竞争吸附. 为了更有效地利用活性炭的吸附容量,并预测其使用寿命,就需要对二者的竞争吸附做出简便而有效的定量描述. 遗憾的是,至今仍没有一个令人满意的 NOM(或称之为背景有机物, BOM)影响活性炭吸附痕量有机污染物规律的定量理论. 这是由于溶液吸附本身要比气体吸附复杂得多,直到今天仍没有一个严格的溶液吸附定量理论^[1]. 对双溶质混合溶液吸附的定量已比较困难,对多组分溶液则只能进行半定量描述. 以表面能不均一为特征的活性炭对水中各种各样的有机物吸附的定量化就更加困难.

但在某些情况下,多组分混合溶液的吸附规律可能远没有想象中的那样复杂. 顾惕人和 Manes 的研究表明^[2],若有一种强烈被吸附的主要溶质存在,则其它痕量溶质的吸附等温线皆

呈直线型,即理想吸附.顾惕人等^[3]用 Langmuir 吸附模型系统地分析了自多组分溶液中吸附痕量溶质的规律,得出的结论很好地解释了这一理想吸附现象.但 Langmuir 吸附模型的基本假设之一是吸附表面是均一的^[4],这与活性炭的表面不均匀性相矛盾,因此 Freundlich 吸附模型往往比 Langmuir 吸附模型更适用于对活性炭吸附的描述.有可能正是由于这个原因,该模型不能很好地解释主要溶质浓度对理想吸附等温线的斜率即 Henry 系数的影响.为了更好地解释在存在一种主要吸附质的情况下,活性炭对痕量污染物的理想吸附现象,本文基于理想吸附溶液理论(IAST)推导出了简化模型.并分别以苯酚和苯胺为主要溶质,氯仿和四氯化碳为痕量有机物,对该模型进行验证.该模型使实验和计算量大大减少,且有较大的应用范围.

1 理论分析

理想吸附溶液理论(IAST)包括如下假定^[5]:(1) 吸附剂为惰性的,且对所有的吸附质有相同的吸附表面;(2) 液相为满足亨利定律的稀溶液;(3) 吸附层为无溶剂且满足拉乌尔定律的理想溶液,溶质在恒温下被同时吸附且铺展压相同. IAST 理论使得预测多组分吸附平衡的准确度显著提高,特别是对于稀溶液^[6].

对于存在一种主要吸附质的双溶质体系,假设目标痕量有机物的下标为 1,主要吸附质的下标为 2,对于此双溶质体系,将 Freundlich 方程应用于 IAST 理论,采用 Crittenden^[7]等提出的通过解 N 个方程(N 为可吸附的假定组分数)来计算 Freundlich 常数(K_i 及 $1/n_i$)和各假定组分的初始浓度的方法,可得如下方程:

$$C_{i,0} - Dq_i - \left(\frac{q_i}{q_1 + q_2} \right) \left[\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_i K_i} \right]^{n_i} = 0 \quad (1)$$

其中, $i = 1, 2$; $C_{i,0}$: 吸附质 i 的液相初始浓度, mg/L; q_i : 吸附质 i 的固相浓度, mg/g; D : 活性炭的用量, g/L; K_i, n_i : 单溶质溶液的 Freundlich 参数.

如采用以下假定:(1) 主要吸附质的固相浓度远大于目标痕量有机化合物的固相平衡浓度,即 $q_2 \gg q_1$, (2) Freundlich 参数 n_1 和 n_2 接近,即 $n_2 q_2 \gg n_1 q_1$, 则方程(1)可简化为:

$$C_{1,0} - Dq_1 - \frac{q_1}{q_2} \left(\frac{n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1} = 0 \quad (2)$$

$$\text{根据物料衡算 } C_{1,0} - Dq_1 = C_{1,e} \text{ 得: } q_1 = q_2 \left(\frac{n_1 K_1}{n_2 q_2} \right)^{n_1} C_{1,e} \quad (3)$$

如果 q_2 在给定 D 下不受 $C_{1,0}$ 的影响,将 Freundlich 方程 $q_2 = K_2 C_{2,e}^{1/n_2}$ 代入方程(3)得:

$$q_1 = K_2 \left(\frac{n_1 K_1}{n_2 K_2} \right)^{n_1} C_{2,e}^{1 - \frac{n_1}{n_2}} \cdot C_{1,e} \quad (4)$$

当 $C_{2,e}$ 恒定时,方程(4)可简化为: $q_1 = HC_{1,e}$ (5)

$$\text{其中, Henry 系数 } H = K_2 \left(\frac{n_1 K_1}{n_2 K_2} \right)^{n_1} C_{2,e}^{1 - \frac{n_1}{n_2}} \quad (6)$$

式中, q_1 : 目标痕量有机物的固相平衡浓度, mg/g; $C_{1,e}$: 目标痕量有机物的液相平衡浓度, mg/L.

由该模型可见,对于存在一种主要溶质的双溶质溶液,活性炭对痕量有机物的吸附等温线将呈直线型(即理想吸附).对于存在一种主要溶质的多元溶液,考虑到痕量溶质与主要溶质相比浓度要低得多,它对主要吸附质及其它痕量吸附质的影响可以忽略,该方程也同样适用.吸附等温线的斜率也就是 Henry 系数与主要溶质的平衡浓度存在如式(5)所示的相关关系,而非

简单的反比关系.

2 实验方法

2.1 活性炭的物理化学参数

各参数见表 1,各种官能团的含量通过 Boehm 滴定法测定^[8],零电荷点 pH_{PZC} 通过质量滴定法测定^[9],比表面积为 N_2 吸附法测定的 BET 表面积(比表面积分析仪,美国 Quantachrome 公司).其它试剂均为分析纯.

表 1 GAC 的物理化学参数

Table 1 Physicochemical properties of granular activated carbons

炭类型	炭型号	羧基, mmol/g	内酯基, mmol/g	酚羟基, mmol/g	碱性基团, mmol/g	pH_{PZC}	比表面积, m^2/g	碘值, mg/g	亚甲基蓝, mL/g
煤质炭	ICT14 ×40	0.06	0.05	0.03	0.51	10.52	850	920	130

2.2 无有机物纯水制备

用活性炭吸附蒸馏水中的有机物,控制空床接触时间大于 2 h,以保证吸附完全.

2.3 酚和苯胺的标准曲线

由无有机物纯水配制不同浓度的酚和苯胺(分析纯)溶液,分别在紫外 270 nm 和 287 nm 下,用 1 cm 石英比色皿测定其吸光度.

2.4 三氯甲烷、四氯化碳的分析

采用顶空法测定氯仿和四氯化碳含量,气相色谱仪为 SQ203 型(北京分析仪器厂),采用电子捕获检测器,2 m 玻璃柱,Chromosorb W AW DMCS 80—100 目担体,10%的 OV101 固定液,柱温 70,检测器汽化室温度 160,高纯氮作载气,流速为 25 mL/min,用峰高外标法定量.

2.5 酚和苯胺的吸附等温线

取一系列细口瓶,精确称取过 200 目筛的活性炭 5—200 mg,依次放入细口瓶中,加入经煮沸去除氧气,浓度为 100 mg/L 并含有 0.01 mol/L 的中性磷酸缓冲液的酚或苯胺溶液 50 mL,采用高纯氮进一步脱出氧气,盖好带有聚四氟乙烯隔膜的橡胶塞,在 35 恒温震荡 48 h,以保证其吸附完全.过滤水样,用紫外分光光度计测定苯酚和苯胺的平衡浓度.

2.6 三氯甲烷、四氯化碳的理想吸附

在不同的酚和苯胺浓度下(初始浓度为 100 mg/L,40 mg/L 和 10 mg/L)测定 ICT14 ×40 型活性炭对氯仿和四氯化碳的吸附等温线.取一系列细口瓶,精确称取过 200 目筛的活性炭 30 mg,依次放入细口瓶中,加入经煮沸去除氧气,并含有 0.01 mol/L 的中性磷酸缓冲液的浓度为 100 mg/L,40 mg/L 或 10 mg/L 的酚(苯胺)溶液 50 mL,采用高纯氮进一步脱除氧气,盖好带有聚四氟乙烯隔膜的橡胶塞,然后用微量进样器加入不同量的氯仿和四氯化碳标准溶液使氯仿的最终浓度为 10—100 $\mu\text{g/L}$,四氯化碳的最终浓度为 0.5—5 $\mu\text{g/L}$,对每一浓度均做一空白对照样.在 35 恒温震荡 24 h,以保证其吸附完全.用顶空法测定三氯甲烷和四氯化碳浓度,同时用紫外分光光度计测定苯酚和苯胺的平衡浓度.

3 结果与讨论

3.1 标准曲线

由于苯酚和苯胺在紫外区有吸收峰,如水样中没有其它物质的干扰可以通过测定水样的

吸光度来确定酚或苯胺的浓度. 一般可通过测定苯酚在 269.8 nm 处的吸光度来确定其浓度^[10]. 对于苯胺, 在 230 nm 和 287 nm 处有两个吸收带^[11], 由于在 230 nm 处有吸收的有机物较多, 因此我们选择 287 nm 作为测定波长, 以减少其它有机物干扰苯胺测定的可能性. 由试验结果可知, 在浓度为 1—100 mg/L 范围内, 吸光度和苯酚(苯胺)的浓度存在很好的线性关系, $n = 6$ 时 R^2 分别为 0.9999 和 0.9998, 因此采用该法测定水中的苯酚和苯胺的含量是可靠的. 采用顶空法测定氯仿和四氯化碳, 峰高与浓度之间的线性关系也很好, $n = 7$ 时 R^2 分别为 0.9989 和 0.9966.

表 2 单溶质溶液的 Freundlich 常数

Table 2 Freundlich constant of single solute system

Freundlich 常数	苯酚	苯胺	氯仿	四氯化碳
K	1.161	1.224	0.8557	0.8708
$1/n$	0.4177	0.4333	0.6315	0.5971
$R^2 (n=9)$	0.9944	0.9973	0.9933	0.9979

将表 1 中单溶质溶液的 Freundlich 常数代入理想吸附等温线的 Henry 系数公式(5)得到的预测值与实测值的对比见图 1. 由结果可见, 该理想吸附模型可很好地预测活性炭对双溶质体系中非主要溶质的吸附. 但在次要吸附质和主要吸附质的浓度接近时, 预测值和实际值有较大的偏离(图 1), 这可能是由于在该条件下, 模型的基本假设已不成立. 与活性炭对含苯酚溶液中氯仿的吸附相比, 活性炭对含苯胺溶液中的四氯化碳的吸附更接近于理想吸附, 这可能与苯胺和四氯化碳间的浓度差别更大有关.

由痕量有机物的 Henry 系数公式(式 5)可以得出其影响因素主要有: (1) 痕量有机物的单溶质吸附的 Freundlich 参数 n_i , K_i 之积的 n_i 次方. 该值越大表明活性炭对痕量有机物的吸附越强, Henry 系数越大. (2) 主要溶质的 Freundlich 参数 n_2 、 K_2 . 由于 n 通常大于 1, 所以 n_2 、 K_2

值越大(活性炭对主要溶质的吸附越强), Henry 系数越小. (3) 主要溶质的浓度 $C_{2,e}$. 同样由于 $n > 1$, 所以 $C_{2,e}$ 越大, 主要溶质对痕量溶质的影响也越大, Henry 系数越小.

3.4 各因素敏感度分析

为了对比各因素对 Henry 系数的影响程度的大小, 对模型进行敏感度分析. 方法为: 将各参数(酚和氯仿的单溶质溶液的 Freundlich 参数, 初始浓度为 40 mg/L 的酚的平衡浓度)的实际值增减 20% (分别标识为 +20%、-20%、0% 则为原值, 如 $C_2 + 20%$ 为酚的浓度增加 20%), 比较活性炭对氯仿的理想吸附的 Henry 系数大小.

图 2 是主要溶质酚的 Freundlich 参数和浓度对活性炭吸附痕量有机物氯仿的影响程度对比, 图 3 是氯仿的 Freundlich 参数对活性炭吸附含酚溶液中氯仿的影响程度对比. 由结果可知, 酚的 Freundlich 参数特别是 $1/n$ 的大小将严重影响活性炭对氯仿的吸附, 而酚浓度的影响相对要小一些. 氯仿 $1/n$ 的减小将显著增加活性炭对它的吸附. 改变参数后活性炭对氯仿的吸附容量从小到大依次为:

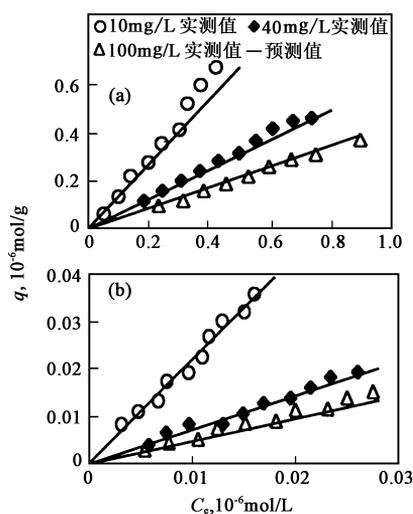


图 1 活性炭对含酚水溶液中氯仿(a)及含苯胺水溶液中四氯化碳(b)的理想吸附

Fig. 1 Adsorption of chloroform in phenol solution (a) and tetrachloromethane in aniline solution (b) onto GAC

$$1/n_2 - 20\% < K_1 - 20\% < 1/n_1 + 20\% < K_2 + 20\% < C_2 + 20\% < 0\% < C_2 - 20\% < K_2 - 20\% < K_1 + 20\% < 1/n_2 + 20\% < 1/n_1 - 20\%$$

由此可见,活性炭对含有主要溶质的双溶质溶液中的痕量有机物的吸附容量主要受活性炭对二者的吸附特性(Freundlich 参数)的影响,也就是说,活性炭对双溶质体系中痕量有机物的吸附量主要取决于活性炭对两种吸附质吸附力的相对大小,而主要溶质浓度的影响相对要小一些.因此,在用单溶质吸附质的吸附等温线参数预测活性炭对双溶质体系中痕量吸附质的吸附时,应通过各种措施提高试验的准确性,否则将引入较大的误差.

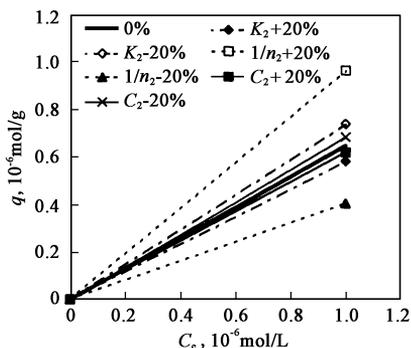


图2 酚的各参数对活性炭吸附氯仿的影响

Fig. 2 Influence of phenol on the adsorption of chloroform onto GAC

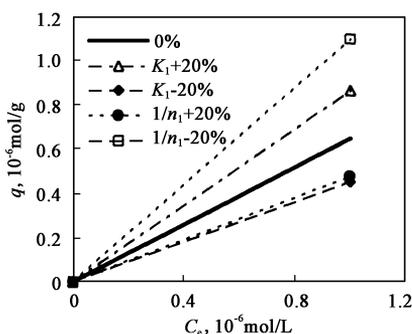


图3 氯仿的 Freundlich 参数对活性炭吸附氯仿的影响

Fig. 3 Influence of Freundlich parameters of chloroform on the adsorption of chloroform onto GAC

4 结论

由 IAST 理论推导的简化模型很好地解释了活性炭对存在一种主要溶质的双溶质体系中痕量溶质的理想吸附.影响 Henry 系数的主要因素有单溶质溶液的 Freundlich 参数和主要溶质的平衡浓度. Henry 系数与主要溶质的平衡浓度间不是简单的反比关系.活性炭对含苯酚、苯胺溶液中的氯仿和四氯化碳的吸附实验结果与模型预测值相符.各参数的敏感度分析表明:单溶质溶液的 Freundlich 参数对活性炭吸附痕量有机物的影响要大于主要溶质的平衡浓度的影响.

参考文献:

- [1] 周祖康,顾惕人,马季铭. 胶体化学基础(第二版)[M]. 北京:北京大学出版社. 1996. 12
- [2] 顾惕人, M Manes. Multicomponent adsorption from water onto activated carbon [J]. J Phys Chem, 1982, 86:4221—4223
- [3] 顾惕人. 溶液中的理想吸附-直线型等温线的实现和展望[J]. 环境化学, 1984, 3(2): 1—10
- [4] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学(第四版)[M]. 北京:高等教育出版社. 1990
- [5] Harrington G W, DiGano F A. Adsorption equilibria of natural organic matter after ozonation [J]. J AWWA, 1989, 81(6): 93
- [6] Myers A L, Prausnitz J M. Activated carbon adsorption [J]. AIChE J, 1965, 11: 121
- [7] Crittenden J C. Prediction of multicomponent adsorption equilibria in background mixtures of unknown composition [J]. Water Research, 1985, 19(12): 1537—1548
- [8] Contescu A, Contescu C, Schwarz J A, et al. Surface acidity of carbons characterized by their continuous and Boehm titration [J]. Carbon, 1997, 35(1): 83—94
- [9] Baroon S S, Evans M J B, Halliop E, et al. Acidic & basic site on the surface of porous carbon [J]. Carbon, 1997, 35(9): 1361
- [10] Mehta M P, Flora J R V. Effects of electrochemical treatment of granular activated carbon on surface acid groups and the adsorptive capacity for phenol [J]. Water Research, 1997, 31(9): 2171—2176
- [11] 邢其毅,徐瑞秋,周政. 基础有机化学[M]. 北京:高等教育出版社. 1980