



阳离子嫩黄染料与苯酚 在活性炭上竞争吸附的研究

方春芽

蒋展鹏

(华东冶金学院, 马鞍山 243002)

(清华大学, 北京 100084)

摘要 用阳离子嫩黄染料和苯酚作为分子量差异悬殊的两种有机吸附质, 研究它们在两种国产活性炭上的吸附性能。在双组分竞争吸附中, 阳离子嫩黄染料的吸附占明显优势, 而苯酚的吸附量则比在单组分系统时要小。本文还用理想吸附溶液(IAS)模型对双组分竞争吸附作了预测。

关键词 阳离子染料 苯酚 活性炭 竞争吸附

1 前言

活性炭吸附作为一种水处理方法已被广泛应用于饮用水处理及废水的深度处理中。

活性炭竞争吸附是水处理中常遇到的现象。水中杂质是多种多样的, 它们在活性炭上的吸附性能也不一样, 必然会发生竞争吸附。在活性炭吸附柱的运行中, 吸附性小的往往会被吸附性大的污染物取代, 以致造成某些毒性大的物质出水浓度高于进水, 形成一定的危害性^[1]。

对于分子量相差并不悬殊的不同有机物在活性炭上的竞争吸附已有不少学者进行过研究。本文着重对吸附质分别为大分子与小分子的吸附系统进行研究, 探讨其竞争吸附规律, 并选用理想吸附溶液模型(IAS模型)进行理论预测, 以检验IAS理论对这种系统的适用性。

2 IAS 理论

IAS理论最早是由 Myers 和 Prausnitz根

据理想稀溶液的热力学和经典的 Gibbs 等温吸附公式推导出的。1972年 Radke和Prausnitz将该理论扩展到多组分稀溶液吸附^[2-4]。根据该理论, 多组分体系在吸附达平衡时, 每个溶质的扩张压应该相等。一个溶质的扩张压(π)定义为纯溶剂-固体界面的界面张力与含有该溶质时溶液-固体界面的界面张力之差。

IAS理论的基本方程是:

$$q_T = \sum_{i=1}^N q_i \quad (i = 1, 2 \dots N) \quad (1)$$

$$Z_i = q_i / q_T \quad (2)$$

$$C_i = Z_i \cdot C_i^0 \quad (3)$$

$$1/q_T = \sum_{i=1}^N Z_i / q_i^0 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \pi_i = \pi_j = \dots &= \frac{RT}{A} \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^0}{C_i^0} dC_i^0 \\ &= \frac{RT}{A} \int_0^{q_i^0} \frac{d \ln C_i^0}{d \ln q_i^0} dq_i^0 \\ &= \frac{RT}{A} \int_0^{q_j^0} \frac{d \ln C_j^0}{d \ln q_j^0} dq_j^0 = \dots \quad (j = 2, 3 \dots N) \end{aligned} \quad (5)$$

1995-04-23收到初稿, 1995-11-04收到修改稿。

式中:

q_i ——总吸附量 (mg/g);

q_i ——混合溶液中 i 组分的吸附量 (mg/g);

Z_i —— i 组分在活性炭表面的摩尔分数;

C_i ——混合溶液中 i 组分的平衡浓度 (mg/L);

C_i^0 ——单组分溶液中 i 组分的平衡浓度 (mg/L);

q_i^0 ——单组分溶液中 i 组分的平衡吸附量 (mg/g);

A ——单位重量吸附剂的表面积 (m^2/g);

R ——通用气体常数 ($8.314J/mol \cdot K$);

T ——绝对温度 (K)。

方程 (4) 表示, 当混合溶液的扩张压为 π 时, 在混合溶液中 $1mol$ 吸附质所占吸附剂面积与在单组分溶液中相同。方程 (5) 表示, 混合溶液中各组分的扩张压相等。

用 IAS 理论预测多组分溶液的吸附平衡时, 需要可靠的单组分吸附数据。为了便于 IAS 模型求解, 单组分数据宜用比较简单的方程表示。

本文选用 Freundlich 吸附等温式求取单组分的吸附数据。

$$q = KC^n \quad (6)$$

式中 q 为平衡吸附量, C 为吸附平衡浓度, K 、 n 为吸附常数。

将单组分的等温吸附数据代入 IAS 方程求解, 经过简化、计算, 最后得:

$$C_i = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N q_j} \left(\frac{\sum_{j=1}^N n_j \cdot q_j}{n_i \cdot K_i} \right)^{n_i} \quad i = 1, 2 \dots N \quad (7)$$

$$\text{又 } C_{i0} - C_i = \frac{M}{V} q_i \quad i = 1, 2 \dots N \quad (8)$$

式中:

C_{i0} ——混合溶液中 i 组分的初始浓度 (mg/L);

M ——吸附剂重量 (g);

V ——溶液体积 (L)。

所以有:

$$\begin{aligned} C_{i0} - C_i &= \frac{M}{V} q_i \\ &= C_{i0} - \frac{M}{V} q_i - \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N q_j} \left(\frac{\sum_{j=1}^N n_j q_j}{n_i \cdot K_i} \right)^{n_i} \\ &= 0 \quad i = 1, 2 \dots N \end{aligned} \quad (9)$$

方程 (9) 对任何组分均成立, 因此, 对 N 个组分共有 N 个独立非线性方程, 包含 N 个 q_i 未知数。

用 Newton-Raphson 迭代法^[5,6]求解方程组, 便可求得多组分体系中各组分的平衡浓度和平衡吸附量^[7]。

3 试验部分

3.1 吸附剂的选择

选择太原新华化工厂生产的 ZJ-15 型活性炭及上海无机化工研究所的 MPY 炭为吸附剂。活性炭在使用前先用蒸馏水淘洗, 然后在 180°C 烘干, 再粉末化, 最后粒度为 320 目。

3.2 吸附质的选择

选择苯酚与阳离子嫩黄染料为吸附质。苯酚的分子量为 94, 阳离子嫩黄的分子量为 432, 它们在分子量大小及分子性质上差异很大。

3.3 分析方法

采用 UV-250 紫外分光光度计分析苯酚和阳离子嫩黄的浓度。

混合液中各组分浓度根据吸光度加和原理进行计算^[7]。

3.4 试验方法

用静态摇床振荡法进行吸附试验, 其方法如下。

在一系列 500mL 的锥形瓶中, 准确加入不同重量的活性炭 (ZJ-15 炭和 MPY 炭), 再于各瓶中加入 200mL 等浓度的单组分或双组分试验溶液 (苯酚溶液浓度为 140mg/L , 阳离子嫩黄溶液浓度为 280mg/L , 用去离子

水配制), 用 0.1mol/L NaOH 或 0.1mol/L HCl 溶液将试验溶液 pH 调至所需的起始值, 再加入磷酸盐缓冲溶液。置各瓶于振荡器上, 在约20℃振荡24 h 至吸附达平衡后, 取样过滤, 分析滤液中苯酚或阳离子嫩黄的浓度, 计算平衡吸附量。根据平衡浓度及平衡吸附量作图, 绘制吸附等温线。

取一个锥形瓶作为空白(不加活性炭), 以该瓶分析所得浓度作为初始浓度。

3.5 试验结果与讨论

3.5.1 单组分吸附等温线

不同 pH 下, 阳离子嫩黄单组分在两种活性炭上的吸附等温线如图 1、2 所示。

不同 pH 下, 苯酚单组分在两种活性炭上的吸附等温线如图 3、4 所示。

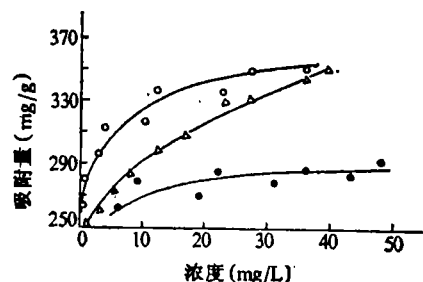


图 1 不同 pH 下阳离子嫩黄单组分在 ZJ-15 炭上吸附等温线

$T = 18^{\circ}\text{C}$;
pH: ●——4.0; △——7.3; ○——9.7。

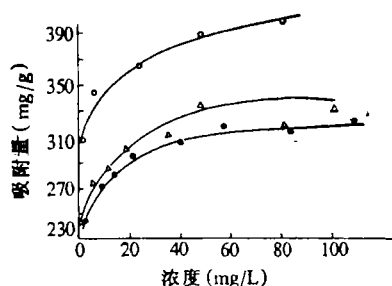


图 2 不同 pH 下阳离子嫩黄单组分在 MPY 炭上吸附等温线

$T = 18^{\circ}\text{C}$;
pH: ●——5.0; △——7.0; ○——10.0。

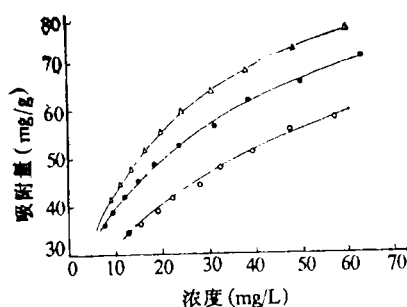


图 3 不同 pH 下苯酚单组分在 ZJ-15 炭上吸附等温线

$T = 20^{\circ}\text{C}$;
pH: ●——5.0; △——7.5; ○——10.5。

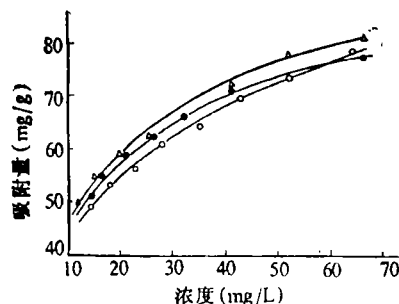


图 4 不同 pH 下苯酚单组分在 MPY 炭上吸附等温线

$T = 25^{\circ}\text{C}$;
pH: ●——10.0; △——7.0; ○——6.0。

由图 1—4 可以看出, 两种活性炭对阳离子嫩黄的吸附量明显大于对苯酚的吸附量, 前者最高可达 350—400mg/g, 而后者只有 80mg/g 左右。这一方面由于苯酚极性较强, 且在水中形成氢键, 与水的亲和力较大^[8]; 另一方面由于阳离子嫩黄分子量比苯酚大得多, 从而与活性炭表面的非极性范德华力也要大得多。特别是溶液 pH 的上升进一步降低了阳离子嫩黄的极性, 使其吸附量更随之增大。

3.5.2 双组分溶液的吸附

两种活性炭对阳离子嫩黄和苯酚双组分溶液的吸附结果及用 IAS 理论预测值见表 1 和表 2。

表1 ZJ-15 炭对双组分竞争吸附结果及理论预测值

加炭量 (mg)	浓度 (mg/L)				吸附量 (mg/g)			
	实 验 值		理 论 值		实 验 值		理 论 值	
	C _阳	C	C' _阳	C' _酚	q _阳	q _酚	q' _阳	q' _酚
0	280.4	132.1						
61.4	179.0	126.6	187.9	132.1	330.4	18.1	301.5	0.0050
82.6	146.2	123.7	156.7	132.1	325.1	20.4	299.7	0.0050
107.1	107.4	121.7	121.3	132.1	323.1	19.4	297.1	0.0051
128.2	79.1	124.6	91.8	132.1	314.2	11.7	294.4	0.0052
149.0	45.5	123.5	63.8	132.1	315.4	11.6	290.8	0.0054
169.0	25.1	119.5	38.8	132.1	302.2	14.9	286.0	0.0056
188.9	13.4	116.4	17.4	132.1	282.7	15.1	278.5	0.0059
229.8	1.6	105.2	0.3	132.1	242.6	23.4	243.8	0.0079
252.1	0.6	99.2	0.02	132.1	222.0	26.2	222.5	0.0097

注 (1) 实验条件: pH=5.0, T=25°C;

(2) 表中 C'_酚值均小于132.1。

表2 MPY 炭对双组分竞争吸附结果及理论预测值

加炭量 (mg)	浓度 (mg/L)				吸附量 (mg/g)			
	实 验 值		理 论 值		实 验 值		理 论 值	
	C _阳	C _酚	C' _阳	C' _酚	q _阳	q _酚	q' _阳	q' _酚
0	268.5	123.7						
67.5	161.1	108.8	160.6	123.7	318.3	44.1	319.7	0.0175
86.6	134.3	110.2	131.5	123.7	310.1	31.2	316.4	0.0179
110.7	95.5	108.2	96.2	123.7	312.6	27.9	311.3	0.0185
128.4	71.6	106.6	71.6	123.7	306.7	26.6	306.7	0.0192
151.9	35.4	107.7	41.9	123.7	307.0	21.1	298.3	0.0204
170.6	18.9	104.2	22.2	123.7	292.6	22.8	288.7	0.0220
190.6	7.5	98.4	7.8	123.7	273.9	26.5	273.6	0.0249
209.2	2.8	93.9	2.0	123.7	254.0	28.5	254.8	0.0292
229.4	1.0	89.0	0.4	123.6	233.0	30.2	233.8	0.0356
249.9	0.3	82.1	0.07	123.6	214.7	33.3	214.8	0.0431

注 (1) 实验条件: pH=5, T=27°C;

(2) 表中 C'_酚前8组数据均小于123.7, 后2组数据均大于123.6。

由表1、表2可以看出,在双组分溶液中活性炭对阳离子嫩黄的吸附量明显大于对苯酚的吸附量,对于两种炭,q_阳均为300mg/g左右,而q_酚仅为10—44mg/g。

如果将双组分系统与单组分系统在pH等

于5条件下进行比较,可以看出:两种炭对阳离子嫩黄的吸附量,在单组分系统中为290—310mg/g(见图1、2),在双组分系统中为300mg/g左右,相差不大;对苯酚的吸附量,在单组分系统中为70—75mg/g(见图3、4),

在双组分系统中则大大降低, 仅为 10—44mg/g。

IAS 理论的预测值与实验值的吻合性可用方差 SSE 和相关系数 R-SQUARE 衡量。计算公式为:

$$SSE = \sum_{i=1}^N (\hat{C}_i - C_i)^2$$

$$R-SQUARE = \frac{(\sum C_i^2 - SSE)}{\sum C_i^2}$$

式中:

- C_i ——实验值;
- $\hat{C}_i$ ——理论值;
- i —— 1 — N, 数据个数。

表 1 和表 2 中理论值与实验值的方差和相关系数计算结果如表 3 所示。

表 3 IAS 理论预测值与实验值的方差与相关系数

项 目	活性炭种类	
	ZJ-15	MPY
$SSE_1 = \sum (C'_{阳} - C_{阳})^2$	1085.1	64.0
$SSE_2 = \sum (C'_{酚} - C_{酚})^2$	2550.5	6020.7
$SSE_3 = \sum (q_{阳}' - q_{阳})^2$	3435.3	135.3
$SSE_4 = \sum (q_{酚}' - q_{酚})^2$	3075.6	8203.9
$R-SQUARE_1 = (\sum C_{阳}^2 - SSE_1) / \sum C_{阳}^2$	0.985	0.999
$R-SQUARE_2 = (\sum C_{酚}^2 - SSE_2) / \sum C_{酚}^2$	0.980	0.941
$R-SQUARE_3 = (\sum q_{阳}^2 - SSE_3) / \sum q_{阳}^2$	0.996	0.999
$R-SQUARE_4 = (\sum q_{酚}^2 - SSE_4) / \sum q_{酚}^2$	0	0

由表 3 看出, IAS 理论预测阳离子嫩黄在不同 pH 下的吸附行为, 相关性较好, 对于 ZJ-15 和 MPY 炭, 相关系数 R-SQUARE₃ 分别为 0.996 和 0.999。尽管随着吸附量的增大, 也会有较小的误差, 但预测是可行的。产生误差的原因是因 IAS 理论是根据稀溶液的假设推导的, 没有考虑吸附质之间的相互作用, 但这种作用在吸附量大时是不容忽视的。

用 IAS 理论预测双组分体系中苯酚的吸附行为时, 误差较大。由表 3 可知, 对两种活性炭相关系数 R-SQUARE₄ 均等于零。从表

中还可看出, 吸附量 $q_{酚}'$ 的理论值都几乎接近于零, 而实验结果表明有较明显的吸附, 其吸附量($q_{酚}$) 虽比单组分时减小, 但数量级相同。产生这种误差的原因是 IAS 理论没有考虑吸附质之间的不均等竞争吸附。苯酚在水中以离子态和分子态两种状态存在。这两种状态的苯酚在活性炭上有不同的吸附位置, 在这些位置上会发生不均等竞争吸附现象。

因此, 用 IAS 理论预测分子量大小及分子性质差异较大的物质之间竞争吸附时, 尚需考虑不均等竞争现象, 有待作进一步的改进。

4 结 论

(1) 在双组分系统, ZJ-15 及 MPY 两种活性炭对阳离子嫩黄的吸附量明显大于对苯酚的吸附量。这说明该两种炭对分子较大、极性较小的物质吸附性强。

(2) 在双组分系统, 活性炭对阳离子嫩黄的吸附量与单组分系统相差不大, 但对于苯酚的吸附则由于阳离子嫩黄的竞争吸附, 其吸附量比单组分时大大降低。

(3) 用 IAS 理论预测双组分系统的吸附行为时, 对阳离子嫩黄的预测效果较好, 但对于苯酚有较大误差。

参 考 文 献

- 1 蒋展鹏. 活性炭的竞争吸附. 水处理技术, 1985, 11 (特辑): 147—154.
- 2 Radke C. J. et al..J. of American Institute of Chemical Engineering, 1972, 18: 761—768.
- 3 Suffet I. H. et al..Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase, 1980, 1. 18—21.
- 4 Crittenden J.C. et al..Environmental Science and Technology, 1985, 19: 1037.
- 5 李庆扬等. 数值分析. 武汉: 华中工学院出版社, 1982.
- 6 [美] J. M. 奥特加等. 朱季纳译. 多元线性方程组迭代解法. 北京: 科学出版社, 1983.
- 7 方春芽. 阳离子嫩黄染料与苯酚在活性炭上竞争

- 吸附的研究(清华大学硕士论文). 1987.
- 8 谢有畅等. 结构化学下册. 北京: 高等教育出版

社, 1985.

Research on Competitive Adsorption of Phenol and a Cationic Dye onto Activated Carbon

Fang Chunya

(East China Institute of Metallurgy, Maanshan 243002)

Jiang Zhanpeng

(Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: In the research, a cationic dye and phenol with great difference in molecular weights are selected as organic adsorbates. Their adsorption behaviors on two kinds of activated carbon made in China are studied. In the competitive adsorption of a dual component system, the adsorption of dye is superior to phenol, meanwhile the adsorbed quantity of phenol is less than that for its single component system. In addition, an IAS (ideal adsorption solution) model is used to predict the competitive adsorption of a dual component system.

Keywords: cationic dye, phenol, activated carbon, competitive adsorption.

(上接第151页)

- | | |
|---|---|
| 27 高凌虹. 硫铁矿渣制硫酸亚铁. 化学世界, 1960, 15(6): 270. | 35 信息拾零. 硫酸工业, 1987, (3): 60. |
| 28 叶树滋. 谈谈硫酸厂开发化工新产品的几个问题. 硫酸工业, 1985, (5): 1—7. | 36 姚福琪. 由黄铁矿制酸矿渣生产黄色氧化铁 (γ - Fe_2O_3). 河北化工, 1989, (1): 8. |
| 29 卢世鲁. 硫铁矿渣制硫酸高铁. 化学世界, 1960, 15(2): 83—84. | 37 于永生等. 1984年我国硫酸工业大事纪要. 硫酸工业, 1985, (6): 1—7. |
| 30 张龙银. 淄博钴厂以硫酸为中心的资 源 综 合 利 用硫酸工业, 1991, (1): 28—32. | 38 信息拾零. 硫酸工业, 1985, (5): 46. |
| 31 卢世鲁. 硫铁矿渣综合利用的新途径. 化学世界, 1959, 11(6): 263—264. | 39 刘湘如. 利用生产氟硅酸钠的母液废水提取硫铁矿烧渣中铜. 化工环保, 1989, 9(5): 312—314. |
| 32 陈小川. 用硫铁矿渣制保险粉. 化学世界, 1960, 15(1): 37—38. | 40 茹至刚. 硫铁矿渣的综合利用与处理. 广东化工, 1983, (3): 36. |
| 33 王文才等. 从硫铁矿烧渣湿法制取纯铁粉. 环境杂志, 1987, (6): 7. | 41 杭永和等. 利用硫铁矿渣生产标准砖. 硫酸工业, 1985, (3): 52—53. |
| 34 于永生等. 1989年我国硫酸工业信息汇编. 硫酸工业, 1990, (5): 13. | 42 杨晋藩. 硫铁矿烧渣制砖. 硫酸工业, 1982, (3): 27—30. |

(下转第168页)