

硅烷化活性炭的吸附性质

赵振国* 樊艾星

(北京大学物理化学研究所, 北京, 100871)

本工作测定了 25℃ 和 35℃ 时硅烷化活性炭自水溶液中吸附苯甲酸和苯甲醛的等温线; 计算了吸附过程的 ΔG° , ΔH° 和 ΔS° ; 用 Hill-de Boer 方程处理了实验结果. 所得结果表明: (1) 随硅烷化时间延长, 苯甲酸和苯甲醛的吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) 明显增加; $-\Delta G^\circ$ 和 $-\Delta H^\circ$ 略有升高, ΔS° 为正值; (2) 吸附分子之间的相互作用很弱, 吸附分子与活性炭表面间的作用随硅烷化程度增加而加大; (3) 芳香化合物可能是以苯环吸附在炭表面上的.

关键词: 自溶液中的吸附, 吸附热力学, 活性炭, 硅烷化.

在实际应用中, 人们常对活性炭做进一步处理以满足不同的需要. 如, 以化学方法对活性炭表面进行氧化处理可以提高水在其上的润湿性质和对某些物质的吸附能力. 这种处理方法使活性炭表面上的含氧基团增多, 从而使表面亲水性增强^[1].

现时, 对使通常认为是非极性的活性炭表面进一步疏水化的研究较少. 硅烷化是增强炭表面疏水性的方法之一. 该方法的原理是, 使硅烷化试剂与炭表面的某些可反应基团作用, 形成疏水性强的硅烷基. 强疏水性的硅烷化活性炭可以在水中漂浮, 对某些物质具有较强的吸附能力.

本工作研究了苯甲酸和苯甲醛在不同程度硅烷化的活性炭上的吸附性质, 探讨了溶液吸附热力学规律.

实 验

原料 活性炭为光华木材厂产品, 经冰醋酸和氢氟酸处理^[2]. 苯甲酸为 A.R. 级试剂, 经两次重结晶. 苯甲醛为 A. R. 级试剂, 未做进一步处理.

活性炭的硅烷化 方法见文献[3].

溶液吸附等温线的测定 称取一定量经 200℃ 处理 4h 的炭样置于磨口锥形瓶中, 加入已知浓度的苯甲酸或苯甲醛的水溶液, 在空气恒温振荡器中连续振荡 6h (200r/min). 实验证明, 对所研究体系 6h 已达吸附平衡. 根据吸附前后溶液浓度的变化计算吸附量. 因所用溶液浓度很稀, 溶剂吸附对溶液浓度的影响可以忽略. 溶液浓度用上海第三分析仪器厂生产的 752C 型紫外可见分光光度计测定. 使用波长: 苯甲酸, 273nm; 苯甲醛, 277nm.

苯在活性炭上吸附热的测定 用脉冲色谱法测定不同温度下苯在各炭样上的比保留时间以计算吸附热^[4]. 选用上海分析仪器厂生产的 102G 型气相层析仪. 实验条件: N_2 流速, $21\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量, $2\mu\text{L H}_2 + 2\mu\text{L}$ 苯; 温度, 100~180℃.

结果与讨论

吸附等温线 原始活性炭和用三甲基氯硅烷蒸气处理 1, 3, 5d 后的样品分别用 0, 1, 2, 3 号表示. 用低温氮吸附法测定的比表面依次为 1212, 1066, 671, 435 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 根据比表面和比孔容计算出的平均孔半径在 0.73~0.89nm 间^[3].

图 1, 2 是在 25℃ 和 35℃ 时不同硅烷化程度的活性炭样品自水溶液中吸附苯甲酸和苯甲醛的等温线, 它们均可用 Langmuir 方程处理:

$$n^s = n_m^s bc / (1 + bc) \quad (1)$$

式中 n^s 是平衡浓度为 c 时的吸附量, n_m^s 是极限吸附量, b 是吸附常数. 用式 (1) 的直线形式处理可得出 n_m^s 和 b 值 (见表 1).

表 1 硅烷化活性炭自水中吸附苯甲酸和苯甲醛的 Langmuir 参数 n_m^s 和 b 值

吸附质	炭样编号	25℃		35℃	
		$n_m^s / 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	$b / 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$n_m^s / 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	$b / 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
苯甲酸	0	2.93	2.31	2.66	2.30
	1	3.23	2.36	2.84	2.26
	2	3.84	2.31	3.81	1.96
	3	5.10	2.51	5.25	2.19
苯甲醛	0	3.47	1.82	3.59	1.45
	1	3.75	2.08	3.72	1.70
	2	4.81	1.88	4.81	1.53
	3	5.99	2.13	6.57	1.52

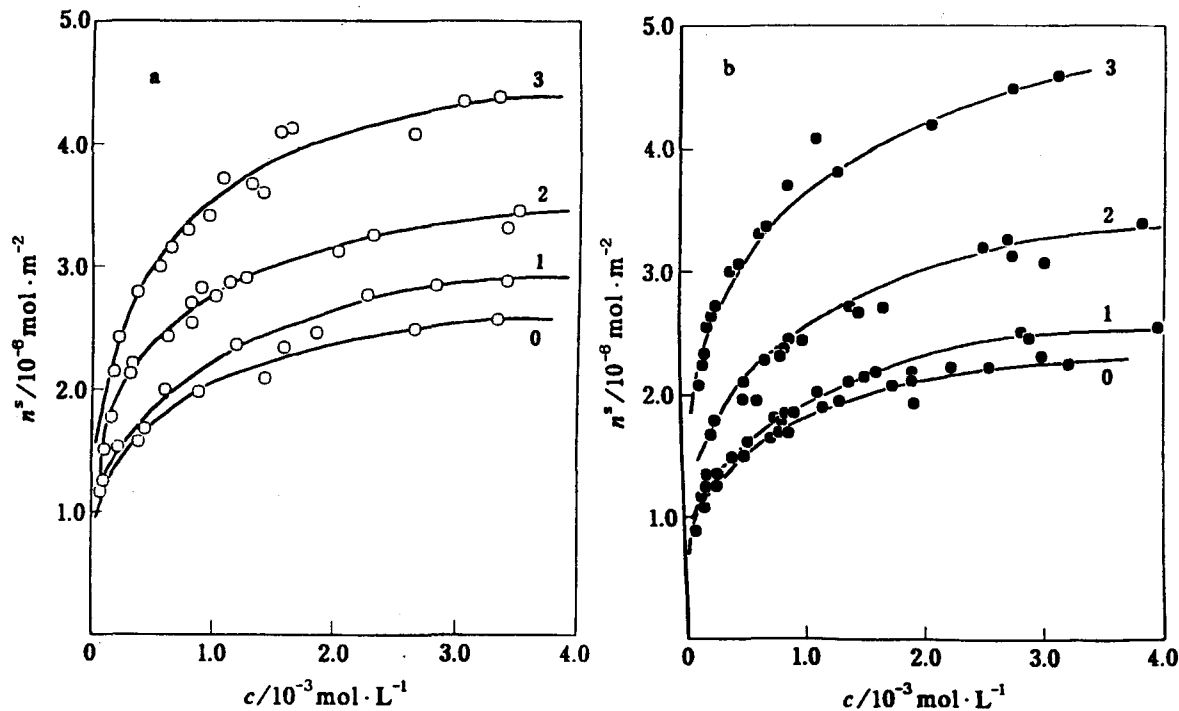


图 1 硅烷化活性炭自水溶液中吸附苯甲酸的等温线

(a) 25℃; (b) 35℃

0, 1, 2, 3—炭样编号

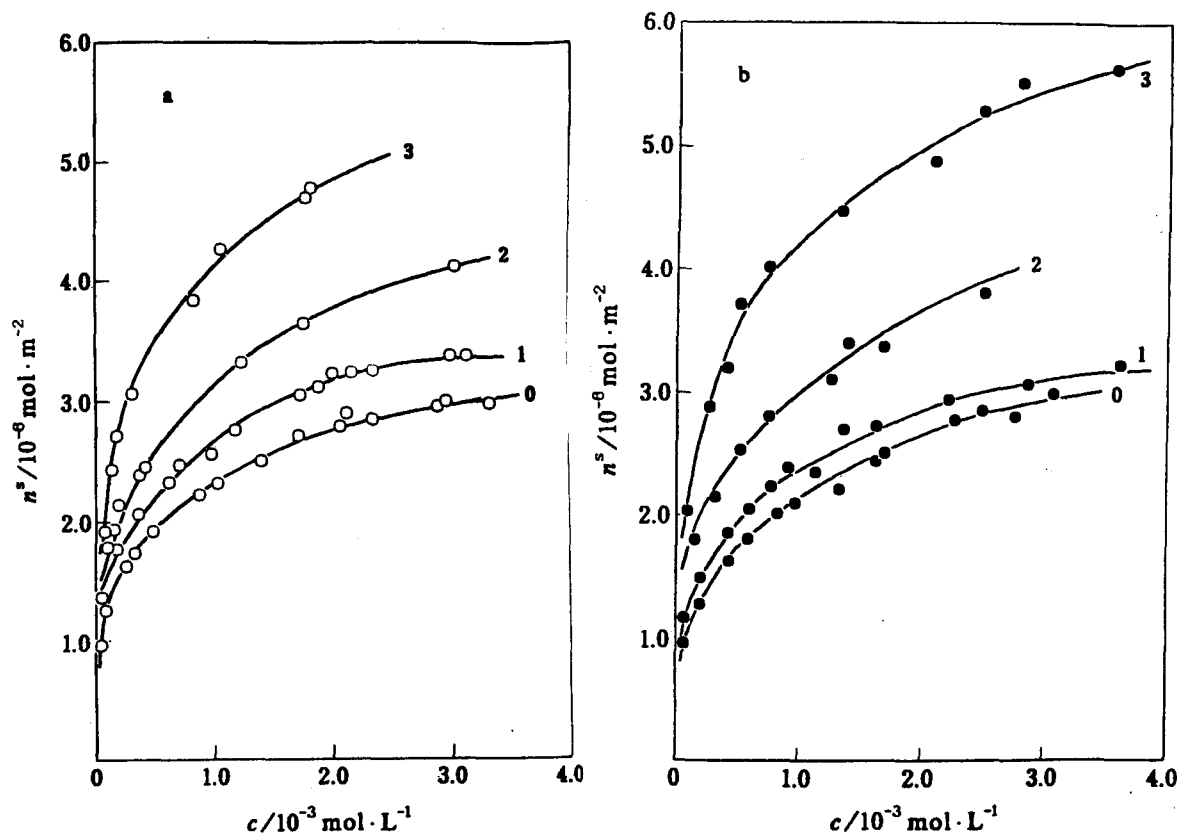


图2 硅烷化活性炭自水溶液中吸附苯甲醛的等温线

(a) 25°C; (b) 35°C

0, 1, 2, 3—炭样编号

由图1, 2和表1数据可知, 随着活性炭硅烷化时间的延长, 吸附量 n^s 和极限吸附量 n_m^s ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) 明显增加. 即随着活性炭表面疏水性的增强, 它自水中吸附有机物的能力也增加, 这表明苯甲酸和苯甲醛主要以其弱极性的苯环吸附在炭表面上. 还应当说明的是, 由于活性炭的硅烷化不引起平均孔半径和孔径分布的明显变化^[3], 故吸附量的改变不是因孔效应所引起的.

吸附热力学 吸附热力学研究可以提供吸附的趋势, 程度和驱动力的信息, 有助于了解吸附机理. 由于体系的复杂, 溶液吸附热力学研究得较少^[5].

对于服从 Langmuir 等温方程的结果, 我们曾提出一种计算吸附标准热力学函数 ΔG° 的方法^[2,6], 该方法避免了 Alexander^[7]和 Bartell^[8]等求算方法的困难之处. 我们的公式是:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(n_m^s b / st) \quad (2)$$

式中 n_m^s 和 b 的意义同前, s 是吸附剂的比表面, t 是吸附层的有效厚度. 若苯甲酸和苯甲醛以单层平躺方式吸附在炭上^[5], 吸附层的厚度 t 可以苯的衍生物水平厚度 0.37 nm ^[9] 代替.

对于微孔吸附剂, st 也可近似用比孔容 V_p 代替^[10], 即

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(n_m^s b / V_p) \quad (3)$$

由式 (2) 或 (3) 得到 ΔG° 后, 应用 Gibbs-Helmholtz 方程计算 ΔH° :

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} - T \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

从而可求出 ΔS° :

$$\Delta S^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}) / T \quad (5)$$

根据式 (2)~(5) 计算出的硅烷化活性炭自水中吸附苯甲酸和苯甲醛的标准热力学函数列于表 2 中.

表 2 硅烷化活性炭自水中吸附苯甲酸和苯甲醛的 ΔG° , ΔH° 和 ΔS° *

吸附质	炭样编号	$-\Delta G^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$-\Delta H^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
		25°C	35°C		
苯甲酸	0	24.3 (24.2)	24.9 (24.7)	6.4 (9.3)	61 (50)
	1	24.6 (24.6)	25.0 (25.0)	12.7 (12.7)	40 (40)
	2	25.0 (24.5)	25.4 (24.9)	13.1 (12.6)	40 (40)
	3	25.9 (25.8)	26.5 (26.3)	14.0 (10.9)	40 (50)
苯甲醛	0	24.1 (24.0)	24.5 (24.3)	12.2 (15.1)	40 (30)
	1	24.7 (24.7)	25.0 (25.0)	15.8 (15.8)	30 (30)
	2	25.0 (24.6)	25.3 (24.9)	16.1 (15.7)	30 (31)
	3	25.9 (25.8)	26.1 (26.0)	19.9 (19.8)	20 (20)

* 表中括号内的数值是以 V_p 代替 st 所得的.

由表 2 所列结果可以看出:

1. 各体系的 ΔG° 均为较大负值, 吸附过程能自发进行; 在硅烷化炭上苯甲酸和苯甲醛吸附的 ΔG° 接近; 随着硅烷化程度加大, 吸附量虽有明显提高 (见图 1, 2), 但 $-\Delta G^{\circ}$ 仅略有增加. 这些结果暗示芳香化合物在炭上主要以苯环吸附.

2. ΔH° 亦均为负值, 且随活性炭硅烷化时间延长 $-\Delta H^{\circ}$ 也增加. 若如 1 中所述, 芳香化合物以苯环吸附, 则可设想自溶液中吸附的

表 3 苯在硅烷化活性炭上的气相吸附热

炭样编号	0	2	3
$-\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	31.8	32.9	36.4

ΔH° 应与自气相中吸附苯的吸附热 ΔH 有相似的规律. 比较表 3 中列出的用气相色谱法测出的吸附热 ΔH 和表 2 中的 ΔH° 值, 证实了这一看法, 当然, 苯在活性炭上的气相吸附热远大于自水溶液中吸附的标准自由焓变, 这是因为前者是等量吸附热, 而后者是溶液吸附过程中溶质的吸附热、溶剂的脱附热以及因溶质吸附而引起的溶液冲淡热之总和, 自然 $-\Delta H^{\circ}$ 小于 $-\Delta H$.

3. ΔS° 均为较大的正值. 许多研究结果表明^[2,5,6,11], 影响固体自溶液中吸附过程 ΔS° 的因素可归纳为: (1) 吸附质分子因自液相吸附到固体表面而引起的自由度减小; (2) 在吸附质与溶剂分子体积相差很大时, 吸附质分子的吸附引起不等量溶剂分子的脱附; (3) 在液相中为缔合状态的吸附质分子因吸附而引起的解离; (4) 被吸附分子与固体表面作用的强弱等. 哪种因素对 ΔS° 起主要作用视具体体系而定. 对于以水为溶剂的体系, 由于大多数有机物 (特别是大分子化合物, 表面活性剂和芳香化合物) 的分子体积 (或有效截面积) 远大于水的, 故它们的吸附过程的 ΔS° 常为正值.

以上结果与 Wright 等研究自 CCl_4 中吸附芳香羧酸的结果类似. 他们用的吸附剂是槽法炭黑 Spheron 6 和石墨化炭黑 Graphon^[12]. 这些结果说明, 活性炭表面的非极性化 (疏水化, 石墨化) 可以减少表面极性含氧基团, 增加非极性的吸附中心数目, 同时使吸附分子的

非(弱)极性部分与表面作用能略有增加.

Hill-de Boer 公式的应用 为了进一步探讨所研究体系吸附分子间和吸附分子与固体表面间的相互作用, 我们应用 Hill-de Boer 公式对实验数据进行了处理.

Hill-de Boer 公式是在研究低覆盖度吸附时将气体视为非理想气而提出的固-气界面吸附方程, 此公式的特点是考虑了吸附分子间和吸附分子与固体表面间的作用^[13]. 近来, Клименко 等将 Hill-de Boer 公式用于研究固体自溶液中吸附表面活性剂, 得到了一些有意义的结果^[14,15].

用于溶液吸附的 Hill-de Boer 方程可表述为:

$$c = k_2 \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - k_1 \theta\right) \quad (6)$$

式中 c 为平衡浓度, θ 为覆盖度, k_1 和 k_2 为常数.

将式 (6) 稍加变换, 可得

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln c = -\ln k_2 + k_1 \theta \quad (7)$$

若实验结果服从式 (7), 则以 $\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln c$ 对 θ 作图应得直线, 由直线的斜率和截距可求得 k_1 和 k_2 . 在计算 θ 时应已知固体表面完全为吸附质单层覆盖所需分子数. 为此, 我们假设固体自水中吸附时, 苯甲酸和苯甲醛在固体表面上每个分子所占面积与甲苯的相同 (亲水基似应留在水中), 即分子面积为 0.54nm^2 ^[16].

图 3 是 35°C 时依 Hill-de Boer 公式处理的苯甲酸和苯甲醛的吸附等温线. 由图可见, 在 θ 低于 0.6 时, $\theta/(1-\theta) + \ln[\theta/(1-\theta)] - \ln c$ 与 θ 间确近似为直线关系. 由这些直线的斜率和截距求出的 k_1 和 k_2 列于表 4 中.

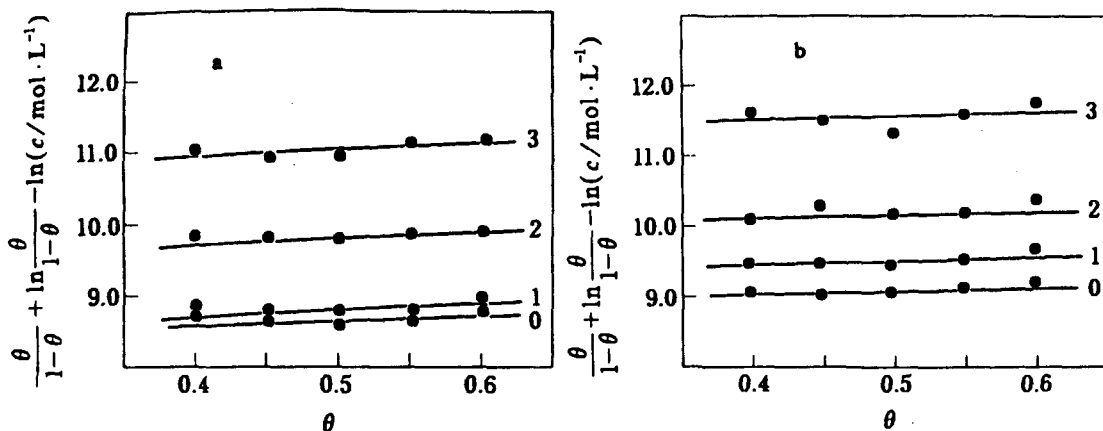


图 3 以 Hill-de Boer 公式处理的硅烷化活性炭自水中吸附的等温线 (35°C)

(a) 苯甲酸; (b) 苯甲醛

根据 Hill-de Boer 公式的导出过程^[13]可知, 常数 k_1 与温度、分子协面积及吸附分子侧向吸引作用有关. 在吸附体系和温度一定时, 它反映吸附分子间的相互作用, k_1 越大, 吸附分子间作用越强. 常数 k_2 是在固体表面上吸附强度的度量. 在极低覆盖度时, 它是等温线的斜率, 反映吸附分子与表面作用的强弱, k_2 越小, 作用越强.

表 4 35℃ 时硅烷化活性炭自水中吸附苯甲酸和苯甲醛的 Hill-de Boer 公式常数 k_1 和 k_2

吸附质	苯 甲 酸				苯 甲 醛			
炭样编号	0	1	2	3	0	1	2	3
k_1	0.83	0.87	1.0	1.0	0.42	0.50	0.63	0.65
k_2	2.5×10^{-4}	1.9×10^{-4}	8.3×10^{-5}	2.3×10^{-5}	1.4×10^{-4}	9.2×10^{-5}	4.5×10^{-5}	1.1×10^{-5}

由表 4 中数据可知, 两种吸附质在不同硅烷化程度的活性炭上 k_1 都较小 (在 0~1 间), 即吸附分子间相互作用小. 相对而言, 苯甲酸的 k_1 大于苯甲醛的, 这可能与苯甲酸分子间能形成氢键有关. k_2 的数值都很小, 且随硅烷化时间延长, k_2 减小, 即吸附分子与炭表面的作用增强, 这与前述 ΔH° 的变化规律是一致的.

综上所述, 在水溶液中芳香化合物主要以 van der Waals 力吸附在炭表面上. 当活性炭硅烷化时, 一方面增加了表面吸附中心的数目, 使吸附量增加; 另一方面也提高了表面与吸附分子的作用能, 吸附过程的 $-\Delta G^\circ$ 增加, k_2 减小. 这一吸附过程自发进行的驱动力之一是溶剂水脱附而引起的熵增加.

硅烷化活性炭样品由江苏石油化工学院沈钟教授提供, 特致谢意.

参 考 文 献

- [1] Barton, S. S.; Dacey, J. R.; Evans, M. J. B., *Colloid Polym. Sci.*, **1982**, 260, 726.
- [2] 赵振国, 赵子建, 顾惕人, 化学学报, **1985**, 43, 813.
- [3] 赵振国, 沈 钟, 陈丽特, 邵长生, 高等学校化学学报, **1989**, 10, 1119.
- [4] 杨锡尧, 侯镜德, “物理化学的气相色谱研究法”, 北京大学出版社, 北京, **1989**, 第199页.
- [5] Parfitt, G. D.; Rochester, C. H., in “*Adsorption from Solution at the Solid / Liquid Interface*”, ed. by Parfitt, G. D.; Rochester, C. H., Academic Press Inc., London, **1983**, p. 42.
- [6] 赵振国, 顾惕人, 化学学报, **1983**, 41, 1091.
- [7] Alexander, A. E.; Johnson, P., in “*Colloid Science*”, vol. 1, Oxford Univ. Press, London, **1949**, p. 72.
- [8] Bartell, F. E.; Thomas, T. L.; Fu, Y., *J. Phys. Chem.*, **1951**, 55, 1456.
- [9] Якимова, Т. И.; Мамченко, А. В.; Когановский, А. М.; Боцан, В. Я., Ж. физ. химии., **1980**, 55, 476.
- [10] Abe, I.; Hayashi, K.; Kitagawa, M.; Urahata, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 1899.
- [11] 赵振国, 吴 根, 林 鑫, 高等学校化学学报, **1986**, 7, 453.
- [12] Wright, E. H. M.; Pratt, N. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1974**, 70, 1461.
- [13] de Boer, J. H., “*The Dynamical Character of Adsorption*”, Oxford Univ. Press, London, **1953**, p. 161.
- [14] Когановский, А. М.; Клименко, Н. А.; Чобану, М. М., Коллоид. ж., **1977**, 39, 358.
- [15] Когановский, А. М.; Клименко, Н. А.; Левченко, Т. М.; Рода, И. Г., “Адсорбция органических веществ из воды”, Химия, Ленинград, **1990**, 120 с.
- [16] Кельцев, Н. В., “Основы адсорбционной техники”, Химия, Москва, **1976**, гл. 2.

The Adsorption Properties of the Silanized Active Carbon

Zhao, Zhen-Guo* Fan, Ai-Xing

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract

The adsorption isotherms of benzoic acid and benzaldehyde from aqueous solution onto the silanized active carbon have been measured at 25°C and 35°C. The changes of standard free energy ΔG° , enthalpy ΔH° and entropy ΔS° in adsorption processes have been calculated from the Langmuir parameter. The experimental data have been treated with Hill-de Boer equation. The results show that, (1) with the lapse of the silanized time, the adsorption amounts ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) of benzoic acid and benzaldehyde increase greatly; $-\Delta G^\circ$, $-\Delta H^\circ$ increase slightly, and ΔS° shows to be positive. (2) the interaction between adsorbed molecules is weak, and the interaction between adsorbed molecule and the surface of the active carbon increase with silanization. (3) the benzene ring of the benzoid compounds is adsorbed on the surface of the active carbon.