

氢氧化锆对卤水中有害有机物的吸附特性研究

曹翠翠

(天津海之凰科技有限公司,天津 300384)

摘要:研究了卤水中有害有机物在吸附剂氢氧化锆上的吸附行为。测定了氢氧化锆对有机物在不同温度下的吸附等温线,利用热力学函数关系计算出了吸附焓、自由能和熵变,并探讨了有机物与氢氧化锆的吸附作用机理。实验结果表明,氢氧化锆对有机物的吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附方程;吸附动力学数据符合拟二级反应动力学模型;吸附焓变 ΔH 及吸附自由能变 ΔG 分别在 $-15 \sim -10 \text{ kJ/mol}$ 及 $-20 \sim 0 \text{ kJ/mol}$ 范围内,表明氢氧化锆对卤水中有害有机物的吸附属于自发的物理吸附过程,且吸附过程主要为范德华力吸附及氢键吸附,经脱附再生后的氢氧化锆可完全恢复其形态特征及吸附能力。

关键词:氢氧化锆;有机物;吸附;氢键;范德华力

中图分类号:O647.3

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2018)01-0059-07

1 前言

卤水中含有丰富的资源,是盐化工产品开发的基础原料,但卤水中含有的大量复杂有机物,使得卤水在开发过程中呈现出浓重的颜色,不仅给深加工精细化工产品造成困难,使盐化工产品难以达到优级品,更重要的是造成了卤水资源的严重浪费^[1-2]。因此,如何有效去除卤水中有害有机物、脱除有色物质成为提高卤水综合利用水平、保障盐化工产业持续发展的关键问题。

目前国内外对水中有机物的去除一般采用混凝法、氧化法、生物降解法、吸附法、萃取法、膜分离法、电解法等^[3-9],从卤水自身性质(含盐量高、黏度大)及去除效率、成本等方面考虑,吸附法是去除卤水中有害有机物比较好的方法。目前常用的吸附材料有活性炭、树脂、沸石等,但这些吸附剂的吸附性能普遍不是很高,且在处理含盐量较高的卤水时,其重复使用率很低^[10],增加了经济成本,因此寻找一种对卤水中有害有机物具有高效吸附性能且可循环使用的吸附剂至关重要。

氢氧化锆(或水合氧化锆)是一种不溶于水,碱性稍强的两性氧化物,目前人们对氢氧化锆的认识多集中于颜料、玻璃、染料及陶瓷等行业,而

对其作为吸附剂用途方面则研究甚少^[11-12]。本文采用氢氧化锆为吸附剂,对长芦汉沽盐场的卤水进行了有机物吸附实验,研究了吸附过程中的吸附动力学和吸附热力学特性,并探讨了氢氧化锆对有机物的吸附作用机理。

2 实验部分

2.1 原料与仪器

卤水(由天津长芦汉沽盐场有限责任公司提供);氢氧化锆(天津市光复精细化工研究所);30% 过氧化氢(天津市化学试剂三厂)。TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 BRUKER 公司);SUPRA 55 型场发射扫描电镜(德国 ZEISS 公司);D8 DISCOVER with GADDS 型 X 射线衍射仪(美国 BRUKER AXS 公司);BT-9300H 型激光粒度分布仪(丹东百特科技有限公司);TriStar 3000 型全自动比表面积和孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司);PHS-25 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);85-Z 型恒温磁力加热搅拌器(江苏荣华仪器制造有限公司);SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵(巩义市英峪仪器厂)。

2.2 样品表征

采用傅里叶变换红外光谱鉴别样品表面存在的官能团 (KBr 与样品比例为 100:1); 采用 X 射线衍射测定样品的晶体结构 (辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 扫描区间为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 步长为 0.02°); 采用场发射扫描电镜观察样品的形貌特征; 采用激光粒度分布仪测定样品的粒径分布及比表面积 (采用水为测试介质)。

2.3 试验方法

1) 氢氧化锆对有机物的吸附等温线测定

准确称取 0.10 g、0.20 g、0.50 g、1.00 g、1.50 g、2.00 g 氢氧化锆各 3 份, 在卤水有机物初始浓度 (以 COD_{Cr} 计) $C_0 = 420 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 293 \text{ K}$ 、 303 K 、 313 K 的条件下进行平衡吸附实验, 测得不同温度下的平衡浓度 C_e (mg/L), 根据 $Q_e = (C_0 - C_e)V/W$ 计算平衡吸附量 Q_e (mg/g)。其中, C_0 、 C_e 分别为原卤水及吸附平衡卤水中有机物浓度 (以 COD_{Cr} 计, mg/L); V 为卤水体积 (L); W 为氢氧化锆质量 (g)。以 Q_e 对 C_e 作图, 得出不同温度下氢氧化锆对有机物的吸附等温线。

2) 氢氧化锆对有机物的吸附动力学研究

准确称取 1.00 g 氢氧化锆于 250 mL 有机物浓度为 420 mg/L 的卤水中, 分别在 $T = 293 \text{ K}$ 、 303 K 、 313 K 的条件下进行振荡吸附, 每隔一定时间测定氢氧化锆在 t 时刻内的吸附量 Q_t , 以 Q_t 对 t 作图, 得出不同温度下氢氧化锆对有机物吸附的动力学曲线。

3 结果与讨论

3.1 氢氧化锆的表征

图 1a 和图 2a 分别为氢氧化锆的粒径分布图及 XRD 谱图, 可以看出氢氧化锆的粒径较小, 且分布较为均匀, 主要集中在 $0.5 \mu\text{m} \sim 7.5 \mu\text{m}$ 之间。粒径的均匀分布, 有利于增大氢氧化锆的比表面积。由比表面积和孔隙度分析仪测得其比表面积为 $233.80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 45.30 nm 。此外, 在 XRD 谱图中无明显的衍射峰, 在 $2\theta = 25^\circ \sim 35^\circ$ 略有起伏, 说明氢氧化锆没有固定的晶形, 主

要呈无定型态。由氢氧化锆的扫描电镜照片 (如图 3a 所示) 可以清晰看到, 氢氧化锆是以胶连连接为主的多孔框架结构, 没有确定的形状, 表面含有很多不规则的褶皱和小孔道, 这些结构大大提高了吸附剂的比表面积和孔容。图 1b、图 2b 和图 3b 分别为脱附再生后氢氧化锆的粒径分布曲线、XRD 曲线及扫描电镜图, 与吸附前相比, 几乎未发生变化, 说明再生过程可以很好地恢复氢氧化锆的形貌特征。

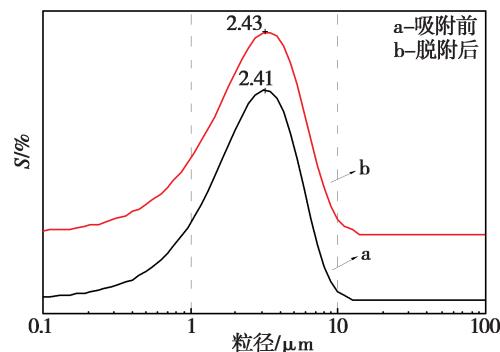


图 1 氢氧化锆的粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution of zirconium hydroxide

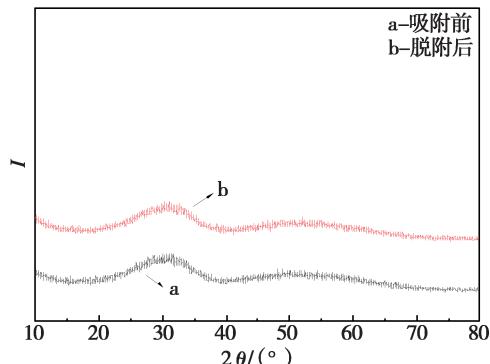


图 2 氢氧化锆的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of zirconium hydroxide

为进一步分析氢氧化锆表面的官能团结构, 对氢氧化锆进行了傅里叶变换红外扫描分析 (如图 4a 所示)。由其特征峰可以看出, 氢氧化锆表面带有大量的羟基; 从化学式分子结构上分析, 这些羟基可分为物理吸附水、结构配位水、架桥以及非架桥 4 种不同的结构^[13-15], 在图 4a 中, 在 3400 cm^{-1} 处的出现的特征吸收峰为 4 种不同羟基伸缩振动峰; 在 1630 cm^{-1} 处为物理吸附水和结构配位水的羟基弯曲振动吸收峰; 1575 cm^{-1}

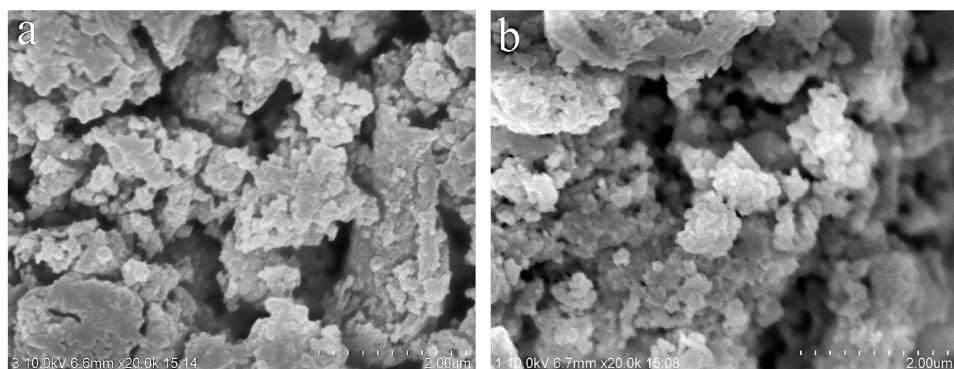


图3 氢氧化锆的扫描电镜图(a-吸附前;b-脱附后)

Fig. 3 SEM images of zirconium hydroxide (a - Before adsorption; b - After desorption)

处为非架桥羟基($\text{Zr}-\text{OH}$)的弯曲振动吸收峰; 1347 cm^{-1} 处为架桥羟基($\text{Zr}-\text{O}-\text{H}$)的弯曲振动吸收峰; 663 cm^{-1} 及 476 cm^{-1} 附近处为 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的特征吸收峰。图4b为再生后氢氧化锆的红外扫描谱图,与吸附前的氢氧化锆谱图(图4a)相比,其特征吸收峰几乎完全一致。由此可见,吸附饱和后的氢氧化锆经脱附再生后,其形态结构特征及官能团结构可完全恢复到吸附前的状态,表明氢氧化锆是一种循环使用性能良好的吸附剂。

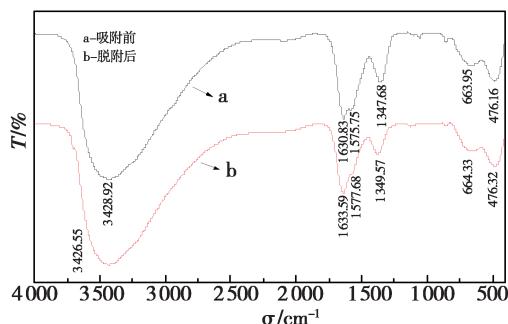


图4 吸附前与再生后氢氧化锆的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of zirconium hydroxide

3.2 不同影响因素对吸附的影响

1) 吸附等温线的测定

图5是氢氧化锆对有机物的吸附等温线,氢氧化锆的吸附量随着温度的升高而逐渐降低,表明氢氧化锆对有机物的吸附是放热过程。

为了更清楚地了解吸附过程,同时使用Langmuir和Freundlich方程对吸附等温线进行了拟

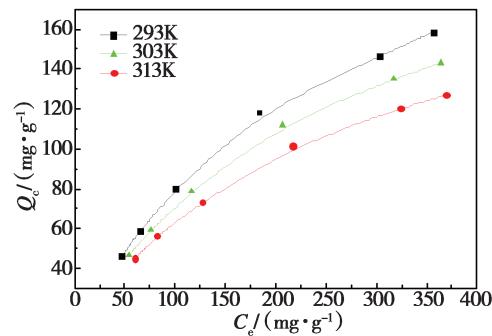


图5 氢氧化锆对有机物的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption Isotherms of organic matter onto zirconium hydroxide

合,拟合结果见图6,拟合出的Langmuir、Freundlich等温方程参数见表1。

$$\text{Langmuir 方程: } C_e/Q_e = 1/K_L Q_m + C_e/Q_m \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 方程: } \lg Q_e = \lg C_e/n + \lg K_F \quad (2)$$

式中, Q_e 为有机物在吸附剂氢氧化锆上的平衡吸附量(mg/g); C_e 为吸附平衡时有机物在溶液中的摩尔浓度(mg/L); Q_m 为饱和吸附量(mg/g); K_F 为平衡吸附系数; K_L 、 n 均为适用于相应方程的常数。

通过拟合结果可以看出,Langmuir等温方程式对数据拟合的相关性较Freundlich方程式好,相关系数 R^2 均大于0.99,由此显示了氢氧化锆对有机物的吸附为单分子层吸附,其理论最大吸附量 Q_m 分别为251.25、225.73和198.02 mg/g ,特征分离系数[$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0)$]的值均在0和1之间,说明有机物在氢氧化锆上的吸附为优惠吸附^[16]。

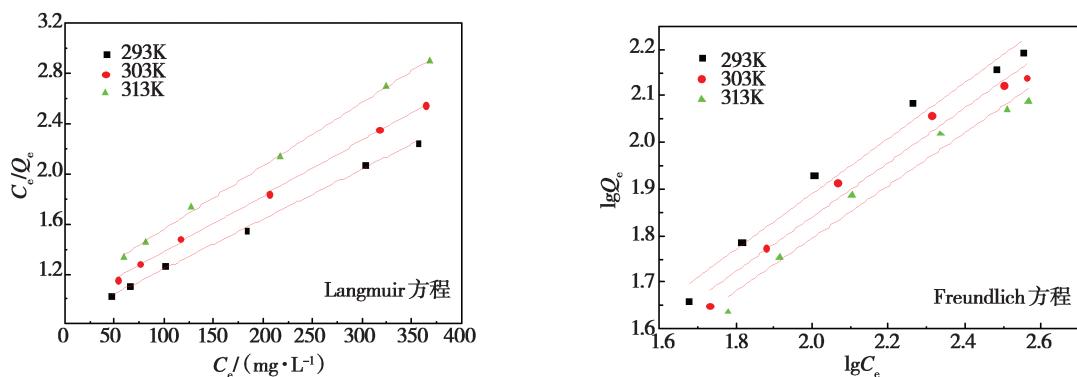


图 6 氢氧化锆吸附有机物的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合曲线

Fig. 6 Linear fit of Langmuir and Freundlich Equation of organic matter onto zirconium hydroxide

表 1 氢氧化锆吸附有机物的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合参数

Table 1 Langmuir equation and Freundlich equation fitting parameters of organic matter onto zirconium hydroxide

K	K_L	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	R_L	K_F	n	R^2
293	0.004 7	251.25	0.998 4	0.335 2	5.048 2	1.685 1	0.970 6
303	0.004 7	225.73	0.999 0	0.484 1	4.705 9	1.712 9	0.971 3
313	0.004 8	198.02	0.998 6	0.512 8	4.617 8	1.769 5	0.969 3

2) 吸附动力学研究

氢氧化锆吸附有机物的动力学实验结果见图 7,为了进一步考察有机物在氢氧化锆表面的吸附过程,分别利用拟一级动力学模型^[17]和拟二级动力学模型^[18]对有机物的吸附行为进行拟合(如图 8 所示),拟合结果列于表 2。

拟一级动力学模型:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

拟二级动力学模型:

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (4)$$

式中, Q_e 和 Q_t 分别为吸附平衡和 t 时的吸附量(mg/g); k_1 为一级吸附速率常数(min^{-1}); k_2 为二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

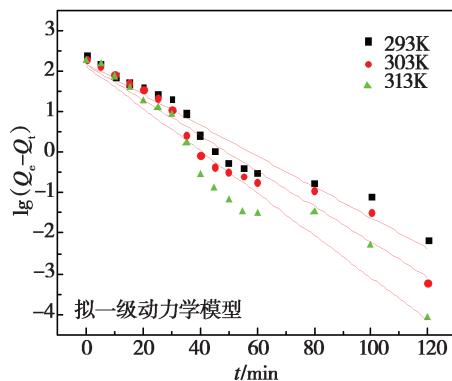


图 8 拟一级及拟二级动力学模型对氢氧化锆吸附有机物动力学拟合曲线

Fig. 8 Adsorption kinetics of organic matter on zirconium hydroxide fitted by the pseudo-first and second-order kinetics models

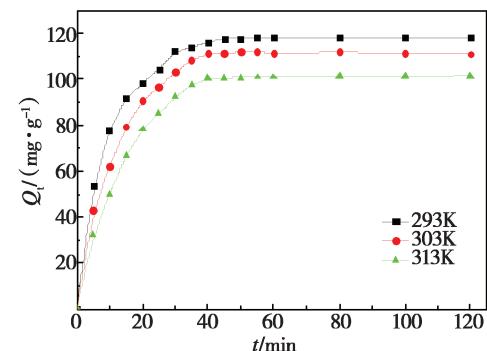


图 7 有机物在氢氧化锆上吸附动力学曲线

Fig. 7 Adsorption kinetic curve of organic matter on zirconium hydroxide

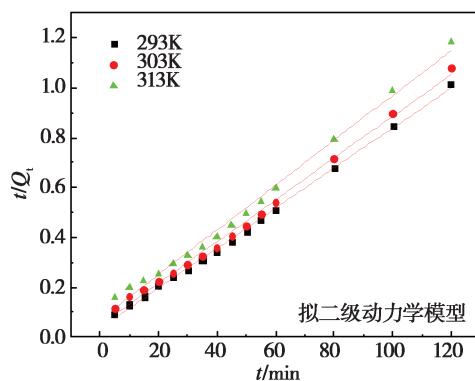


表2 氢氧化锆对有机物吸附动力学参数

Table 2 The parameters of adsorption kinetic organic matter on zirconium hydroxide

K	$Q_{e,\text{exp}}$ /(mg · g ⁻¹)	Q_e /(mg · g ⁻¹)	k_1	R^2	Q_e /(mg · g ⁻¹)	k_2	R^2
293	118.258 44	152.482	0.087 51	0.937 5	124.533	0.001 83	0.998 12
303	112.100 83	143.840 1	0.100 66	0.928 1	119.331 7	0.001 47	0.995 03
313	101.458 44	130.764 5	0.120 1	0.925 3	111.234 7	0.001 15	0.992 36

由拟合结果可以看出,拟二级反应动力学模型的相关系数 R^2 值均要高于拟一级反应动力学模型,且拟合的理论平衡吸附量值 Q_e 与实验平衡吸附量值 $Q_{e,\text{exp}}$ 更为接近。因此,拟二级反应动力学模型能更好地反映氢氧化锆对有机物吸附的动力学过程,从而说明卤水中有机物的浓度及氢氧化锆的自身性质均对吸附过程有很大的影响。

3) 吸附热力学研究

由各温度下反应平衡浓度计算出分配比 K_d , $K_d = [M]_{\text{氢氧化锆}} / [M]_{\text{水}} = (C_0 - C_e) V / C_e W$, 以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图(如图9所示),进而由 Van 't Hoff 方程 $\ln K_d = -\Delta H/RT + \Delta S/R$ 和 Gibbs 方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 求得热力学函数 ΔH 、 ΔG 和 $\Delta S^{[19]}$,结果见表3。

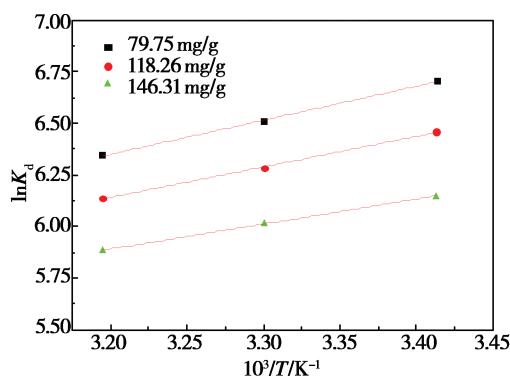


图9 氢氧化锆吸附有机物过程的熵变、焓变

Fig. 9 The entropy change and enthalpy change of adsorption process of organic matter onto zirconium hydroxide

表3 氢氧化锆吸附有机物的热力学参数

Table 3 Parameters of adsorption thermodynamic of organic matter on zirconium hydroxide

Q_e /(mg · g ⁻¹)	ΔH /(kJ · mol ⁻¹)	ΔS /(J · mol ⁻¹)	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
			293K	303K	313K
79.75	-13.684 3	9.008 3	-16.323 7	-16.413 8	-16.503 9
118.26	-12.260 2	11.826 9	-15.725 5	-15.843 8	-15.963 8
146.31	-10.089 1	16.690 3	-14.979 4	-15.146 2	-15.313 2

由表3可以看出,吸附自由能变 ΔG 小于 0,表明该吸附过程能够自发进行。通常认为,物理吸附的自由能变在 $-20 \sim 0 \text{ kJ/mol}$ 范围内,而化学吸附的自由能变在 $-400 \sim -80 \text{ kJ/mol}$ 范围内^[20],由此可见氢氧化锆对卤水中有机物的吸附属于物理吸附过程。

吸附焓变 ΔH 为负值,表明该吸附反应是一个放热过程,低温的条件有利于吸附的进行;此

外,吸附焓变 ΔH 随着吸附量的增加而逐渐下降,表明氢氧化锆的表面活性并不是均一的,使得有机物在氢氧化锆表面的吸附并不是同时同步进行的,在吸附初期有机物将首先吸附在氢氧化锆表面活性较大的位置上,而且即使原来吸附在氢氧化锆表面活性较低位置上的有机物分子也会通过扩散作用转移到活性较大的位置上,从而使得在低吸附量时的吸附焓变 ΔH 相对比较大,随着吸

附量的增加,有机物吸附将逐渐发生在表面活性较小的位置上,致使吸附焓变 ΔH 有所下降^[21]。

吸附熵 $\Delta S > 0$,表明吸附过程是熵变增加的过程。根据吸附交换理论^[22],在固—液吸附体系中,固体吸附剂表面上溶质和溶剂将会同时被吸附,一方面溶质分子由液相吸附到固相表面时会失去一些自由度(包括平动和转动),这是熵减少的过程;而另一方面,溶质的吸附必然伴随着溶剂的脱附,这是熵增加的过程,整个吸附过程的熵变则是两方面的总合,它取决于溶质和溶剂的分子体积。若溶质分子在固体表面占取的截面积越大,则被置换下来的溶剂分子数量就越多,致使溶剂分子脱附引起的熵增加量超过溶质分子吸附引起的熵减少量,因此吸附过程的总熵变为正。在此吸附体系中,由于溶质有机物分子的体积大(或有效截面积远大于溶剂水),使得吸附过程中氢氧化锆表面单位截面积上被脱附下来的水分子数量远大于有机物的吸附数量,从而导致整个吸附过程的总熵变 $\Delta S > 0$ 。

3.3 吸附机理探讨

吸附机理的探讨可以深入理解吸附过程中氢氧化锆与有机物之间的相互作用。在此吸附体系中,氢氧化锆由于其本身比表面积大、吸附能力强的特点,可通过范德华力作用吸附有机物;另外,通过研究发现,氢氧化锆与有机物之间还存在着一定的氢键吸附作用。

氢键是一种专一性较强的分子间或分子内的弱互作用,氢键较低的键能保证了氢键作用的可逆性^[23]。在水体系中,水对氢键有抑制,但当吸附剂与有机物之间的氢键强度大于吸附剂与水之间以及有机物与水之间的氢键强度时,吸附剂就可通过氢键吸附水中的有机物^[24~25]。氢氧化锆羟基中的氧原子含有两对孤对电子,电负性较大,很容易与含有氢键供受体的有机物(如酚类、苯环大 π 键等)形成氢键。通常氢键的键能在 8~50 kJ · mol⁻¹^[23],由表 3 可见,各吸附量的氢氧化锆对有机物的吸附焓变 ΔH 均在氢键的键能范围之内,由此可推测吸附过程中氢键作用的存在。从红外光谱学的观点来讲^[26],氢键 X—H…Y 的

形成,将削弱 X—H 结合,使其伸缩振动的吸收峰 γ_{X-H} 向低波数方向位移,而面内弯曲振动的吸收峰 δ_{X-H} 则往往向高波数移动。通过对氢氧化锆吸附有机物前后的红外光谱(如图 10 所示)分析可以发现,吸附有机物后,氢氧化锆的羟基伸缩振动峰 γ_{O-H} 由 3 428.92 cm⁻¹ 下降到 3 399.53 cm⁻¹,而不同羟基的弯曲振动峰 δ_{O-H} 则相应的向高波数发生了一定程度的移动。位于 1 630 cm⁻¹ 处的物理吸附水和结构配位水的羟基弯曲振动吸收峰以及位于 1 575 cm⁻¹ 峰的非架桥羟基的弯曲振动吸收峰在吸附有机物后合并成一个峰,整体移动到 1 632.66 cm⁻¹;位于 1 347 cm⁻¹ 处的架桥羟基的弯曲振动吸收峰则移动到了 1 397.69 cm⁻¹ 处,这些信息更加确定了氢氧化锆与有机物吸附过程中氢键作用的存在(如图 11 所示)。综上所述,可推测氢氧化锆主要通过表面吸附和氢键吸附两种作用机理来去除卤水的有机物。

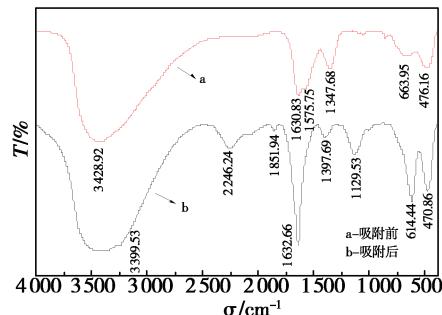


图 10 吸附前与吸附后氢氧化锆的红外光谱图

Fig. 10 FTIR spectra of zirconium hydroxide

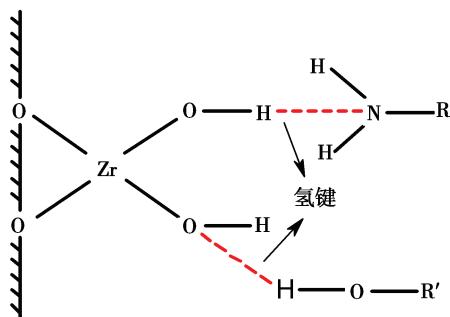


图 11 氢氧化锆对有机物的氢键作用

Fig. 11 Hydrogen bonding interaction between zirconium hydroxide and organic matter

4 结 论

1) 氢氧化锆对卤水中有机物具有很好的吸附效果, 293 K 条件下的饱和吸附量可达 251.25 mg/g。

2) 氢氧化锆吸附有机物的过程为单分子层吸附, 符合 Langmuir 吸附模型, 动力学过程符合拟二级反应动力学模型。

3) 有机物在氢氧化锆上的吸附属于自发的物理吸附过程, 低温条件下有利于吸附的进行; 吸附熵 $\Delta S > 0$, 表明吸附过程使体系的整体混乱度增加。

4) 氢氧化锆可通过分子间范德华力及氢键的共同作用来吸附有机物, 经脱附再生后的氢氧化锆可完全恢复其形态特征及吸附能力。

参考文献:

- [1] 黄西平, 张琦, 郭淑元, 等. 我国镁资源利用现状及发展前景[J]. 盐业与化工, 2004, 33(6):1~6.
- [2] 李海民, 程怀德, 张全有. 卤水资源开发利用技术述评[J]. 盐湖研究, 2004, 11(1):51~64.
- [3] 王海增, 郭鲁钢, 于红. 絮凝吸附法脱除盐湖卤水中的有色物质[J]. 盐业与化工, 2003, 32(1):22~24.
- [4] Bose P, Reckhow D A. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. [J]. Water Research, 2007, 41(7):1516~24.
- [5] 姜炜, 吴赞敏, 吕彤, 等. 生物脱色菌对染料废水脱色的研究[J]. 印染助剂, 2007, 24(1):26~29.
- [6] Okoniewska E, Lach J, Kacprzak M, et al. The trial of regeneration of used impregnated activated carbons after manganese sorption[J]. Desalination, 2008, 223(1):256~263.
- [7] Roubeuf V, Mounier S, Benaim J Y. Solid phase extraction applied to natural waters: efficiency and selectivity. [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(1):127~131.
- [8] 肖谷清, 谢祥林, 徐满才. 疏水/亲水大孔 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1):97~102.
- [9] 张海丰, 孙宝盛, 赵新华, 等. 溶解性微生物产物对浸没式膜生物反应器运行的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(1):82~86.
- [10] 周家艳, 李爱民, 陈金龙. pH 和盐对树脂吸附芳香酸的影响研究[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(4):347~355.
- [11] Guo G Y, Chen Y L, Ying W J. Thermal, Spectroscopic and X-Ray Diffraction Analyses of Zirconium Hydroxides Precipitated at Low pH Values [J]. Materials Chemistry & Physics, 2004, 84(2):308~314.
- [12] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 297(2):426~433.
- [13] Phillipi C M, Mazdiyasni K S. Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 54(5):254~258.
- [14] Drexhage M G, Moynihan C T, Bendow B, et al. Influence of processing conditions on IR edge absorption in fluorohafnate and fluorozirconate glasses [J]. Materials Research Bulletin, 1981, 16(8):943~947.
- [15] Toullec M L, Simmons C J, Simmons J H. Infrared Spectroscopic Studies of the Hydrolysis Reaction During Leaching of Heavy-Metal Fluoride Glasses [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(4):219~224.
- [16] Fadali O A, Magdy Y H, Daifullah A A, et al. Removal of chromium from tannery effluents by adsorption [J]. Journal of Environmental Science & Health Part A Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering, 2004, 39(2):465.
- [17] Ng J C Y. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review [J]. Separation & Purification Reviews, 2000, 29(2):189~232.
- [18] Lazaridis N K, Karapantsios T D, Georgantas D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. [J]. Water Research, 2003, 37(12):3023.
- [19] Alghouti M, Khraisheh M A, Ahmad M N, et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2005, 287(1):6~13.
- [20] Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H, et al. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin [J]. Chemosphere, 2004, 54(3):425~30.
- [21] 顾惕人, 朱步瑶, 李外郎. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999:257~258.
- [22] 范顺利, 孙寿家, 余健. 活性炭自水溶液中吸附酚的热力学与机理研究[J]. 化学学报, 1995(6):526~531.
- [23] 王庆文, 杨玉成, 高鸿斌. 有机化学中的氢键问题[M]. 天津: 天津大学出版社, 1993:191~194.
- [24] Pan B C, Zhang X, Zhang W M, et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution onto a macroporous polymer and its aminated derivative: isotherm analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 121(1~3):233~241.
- [25] Pan B C, Meng F W, Chen X Q, et al. Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 124(1~3):74~80.

(下转第 86 页)

[38] 方贵银. 蓄能空调技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 25 - 56.

Supercooling and Phase Separation of Inorganic Salt Hydrates as Phase Change Materials

LI Yu-ting¹, ZHOU Yong-quan^{1,2}, GE Fei¹, CAO Meng-meng¹, WANG Shi-dong^{1,2}, ZHANG Hui-fang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,

Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China)

Abstract: Inorganic salt hydrates as an important type of phase change materials are widely used in a variety of fields due to their advantages of high thermal conductivity coefficient, high energy storage density, low toxicity, low cost and so on. However, the supercooling and phase separation effects seriously restrict their applications in practice. In the present paper, the supercooling and phase separation for inorganic salt hydrates as phase change materials were summarized. Then, some new approaches to overcome the supercooling and phase separation were presented.

Key words: Inorganic salt hydrates; Phase change materials; Supercooling; Phase separation

(上接第 65 页)

[26] 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学 [M]. 北京: 石油

工业出版社, 1990: 286 - 289.

Adsorption Properties to Zirconium Hydroxide Organic Compounds in Brine

CAO Cui-cui

(Tianjin Hydroking Sci. & Tech. Ltd. Co., Tianjin, 300384, China)

Abstract: In this paper, we investigated the adsorption behavior of organic matter in brine on the adsorbent zirconium hydroxide. The adsorption isotherms at different temperatures were determined. The adsorption enthalpy, free energy and entropy change were calculated on the basis of thermodynamic function. And the adsorption mechanism between the organic matter and zirconium hydroxide was further illustrated. Results show that the adsorption isotherms of zirconium hydroxide are consistent with Langmuir isothermal adsorption equation. The adsorption kinetic data conformed to the quasi-second order reaction kinetics model. The adsorption enthalpy (ΔH) and the adsorption free energy variable (ΔG) are in the range of $-15 \sim -10$ kJ/mol and $-20 \sim 0$ kJ/mol, respectively, indicating that the adsorption of organic compounds in brine on the zirconium hydroxide belonged to spontaneous physical adsorption process majorly based on the van der Waals adsorption and hydrogen-bond adsorption. Zirconium hydroxide that regenerated after the desorption restore the morphological characteristics and adsorption capacity.

Key words: Zirconium hydroxide; Organic matter; Adsorption; Hydrogen bonding; Vander Waals forces