

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0112

杜欣俊,于水利,唐玉霖.2014.改性颗粒活性炭对水中溴酸根的吸附特性研究[J].环境科学学报,34(3):630-637

Du X J, Yu S L, Tang Y L. 2014. Adsorptive characteristics of bromate from aqueous solutions by modified granular activated carbon[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(3): 630-637

改性颗粒活性炭对水中溴酸根的吸附特性研究

杜欣俊,于水利*,唐玉霖

同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092

收稿日期:2013-07-23 修回日期:2013-08-30 录用日期:2013-08-30

摘要:采用阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶(CPC)改性颗粒活性炭以提高活性炭对溴酸根的吸附能力.通过小试研究了改性颗粒活性炭(GAC-CPC)对溴酸根的吸附特性,考察了 BrO_3^- 初始浓度、pH、共存阴离子等因素对吸附过程的影响.结果表明,CPC改性能显著提高GAC对 BrO_3^- 的吸附能力,吸附量随着初始浓度升高而增大;在碱性条件下GAC-CPC对 BrO_3^- 的吸附量减小;共存阴离子与 BrO_3^- 在GAC-CPC上存在竞争吸附,其影响顺序为: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-}$.用准一级、准二级和颗粒内扩散动力学模型拟合GAC-CPC吸附 BrO_3^- 的动力学过程,结果表明,准二级动力学能更好的描述吸附过程,且孔扩散可能是改性GAC吸附 BrO_3^- 初始阶段的主要速率控制因素.用Langmuir和Freundlich等温吸附模型拟合不同温度下 BrO_3^- 的吸附平衡过程,结果表明,Langmuir等温吸附模型能很好的描述吸附平衡过程,GAC-CPC吸附 BrO_3^- 的过程是自发且放热的,温度升高不利于吸附.

关键词:溴酸根;阳离子表面活性剂;颗粒活性炭;动力学;等温模型;热力学

文章编号:0253-2468(2014)03-630-08 中图分类号:X52 文献标识码:A

Adsorptive characteristics of bromate from aqueous solutions by modified granular activated carbon

DU Xinjun, YU Shuili*, TANG Yulin

College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092

Received 23 July 2013; received in revised form 30 August 2013; accepted 30 August 2013

Abstract: Granular activated carbon (GAC) coated with cation surfactant cetylpyridinium chloride (CPC) was synthesized to enhance the adsorption of bromate on activated carbon. The adsorption characteristics of bromate on CPC modified GAC (GAC-CPC) were investigated through batch experiments. The effects of initial concentration, pH, coexisting anions on BrO_3^- adsorption by modified GAC were studied. The results showed that CPC significantly increased the adsorption capacity of GAC for bromate. The adsorption capacity of BrO_3^- on GAC-CPC increased with the increase of initial concentration and decreased in alkaline solution. The competitive adsorption exists between coexisting anions in the order of $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-}$. The pseudo first-order and second-order kinetics models and intraparticle diffusion model were employed to fit the process of bromate removal. The results demonstrated that adsorptive kinetics followed pseudo second-order kinetic models. The existed pore diffusion probably was the main controlling step of initial adsorption stage. Langmuir and Freundlich isotherms were applied to fit the BrO_3^- equilibrium at four different temperatures. The results indicated that the adsorption equilibrium could be well fitted by Langmuir isotherm. The adsorption of bromate on GAC-CPC was spontaneous and exothermic and the adsorption capacity decreased with the increase of temperature.

Keywords: bromate; cation surfactant; granular activated carbon; kinetics; isothermal model; thermodynamics

1 引言(Introduction)

溴酸盐是臭氧氧化含溴原水产生的副产物(Krasner *et al.*, 1993).美国环境保护署(USEPA)将溴酸盐划分为潜在致癌物,并规定最大容许浓度(MCL)为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (USEPA, 1999),我国最新颁布

实施的《生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006)》将溴酸根列入常规水质检查指标,并规定限值为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

溴酸根在环境中性质稳定,不易分解,一旦形成通过常规工艺去除的难度大.目前减少溴酸根的方法主要有3类,即去除前体物溴离子、控制溴酸根

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(No.2012ZX07403-001)

Supported by the National Water Pollution Control and Management Technology Major Projects (No.2012ZX07403-001)

作者简介:杜欣俊(1988—),女,E-mail:xinjun.d@163.com; *通讯作者(责任作者),E-mail:yls@tongji.edu.cn

Biography: DU Xinjun(1988—), female, E-mail: xinjun.d@163.com; * Corresponding author, E-mail: yls@tongji.edu.cn

的生成以及溴酸根的去除.控制溴酸根的生成主要从溴酸根的产生途径控制其生成,包括调节原水 pH,投加硫酸铵,投加 H_2O_2 ,减少臭氧投加量,改进臭氧接触方式等(Marhaba *et al.*, 2003).这些方式在生产实践中成本较高,可操作性差,同时可能对臭氧氧化效果有降低作用.溴酸根去除措施有 Fe(0) 还原(Wang *et al.*, 2009)、离子交换(Wiśniewski *et al.*, 2010)、膜技术(Listiarini *et al.*, 2010)、生物降解(Davidson, *et al.*, 2011)、活性炭吸附还原(Wang *et al.*, 2010)、新型吸附剂吸附(Zhong *et al.*, 2013; He *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2012; Bhatnagar *et al.*, 2012)等.其中活性炭吸附工艺以其构造简单、成本低廉、易于操作等优势受到广泛关注,但活性炭对溴酸根的吸附性能还有待提高.研究表明,活性炭的物理化学性质对其吸附溴酸根有较大影响,活性炭表面碱性官能团含量高、等电点高有利于溴酸根的吸附(Huang *et al.*, 2008).表面活性剂可以改变活性炭表面电荷特性,利用表面活性剂改性活性炭以提高其高氯酸根吸附能力的研究国内外已有报道(Xu *et al.*, 2011; Parette *et al.*, 2005),如利用阳离子表面活性剂化十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)改性后,高氯酸根饱和和吸附容量提高 1.1 倍以上(Xu *et al.*, 2011),但是利用表面活性剂改性活性炭吸附溴酸根的研究较少,不同文献报道的去除效果差别较大(Chen *et al.*, 2012; Farooq *et al.*, 2012).本文介绍了阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶改性颗粒活性炭的方法及改性颗粒活性炭去除 BrO_3^- 的特性,包括初始浓度、pH、共存离子等因素的影响,并进行吸附动力学和热力学分析,初步探讨了改性颗粒活性炭去除溴酸根的机理.

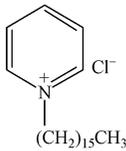
2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 试验材料

试验所用活性炭为木质颗粒活性炭(16~30目),使用前用去离子水清洗,然后在 60 °C 烘 24 h 备用.试验所需药剂均为分析纯,由相应的钠盐配制 1000 $mg \cdot L^{-1}$ 的 BrO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 标准储备液,不同浓度的溶液均由标准储备液稀释而成.改性物质氯化十六烷基吡啶一水合物(1-Hexadecylpyridinium Chloride Monohydrate, 或 Cetylpyridinium Chloride, CPC)为 Adamas 化学试剂,分析纯.表 1 为 CPC 的结构和性质,其中 CMC (Critical micelle concentration) 为表面活性剂的临

界胶束浓度(Hong *et al.*, 2009).

表 1 阳离子表面活性剂 CPC 结构及性质
Table 1 Characteristics of cationic polymer CPC

表面活性剂名称	单体结构	单体分子量	CMC / ($mmol \cdot L^{-1}$)
氯化十六烷基吡啶一水合物(CPC)		358	0.9

2.2 试验方法

2.2.1 颗粒活性炭改性 称取 0.2 g GAC 添加到 100 mL 浓度为 2 $mmol \cdot L^{-1}$ 的阳离子表面活性剂 CPC 溶液中,置于 25 °C 的摇床中振荡 24 h,确保达到吸附饱和状态,用去离子水清洗至中性,改性后的活性炭在 100 °C 下烘箱中干燥 12 h,密闭封存待用,清洗液用两相滴定法测定剩余 CPC 含量.未改性颗粒活性炭和 CPC 改性后的颗粒活性炭分别用 GAC 和 GAC-CPC 表示.

2.2.2 改性活性炭静态吸附试验 取 5.00 $mg \cdot L^{-1}$ BrO_3^- (39 $\mu mol \cdot L^{-1}$) 溶液 200 mL,准确称取改性活性炭 0.2 g 与溴酸根溶液一起放于 250 mL 磨口锥形瓶中,置于 (25.0±0.1) °C,转速 150 $r \cdot min^{-1}$ 的恒温摇床振荡 24 h,取样经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后分析 BrO_3^- 浓度.改变 BrO_3^- 的初始浓度、pH (滴加 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ HCl 或 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液)、温度或增加其它共存阴离子,重复进行吸附试验,考察初始浓度、pH、共存阴离子对 GAC-CPC 吸附 BrO_3^- 的影响.

2.2.3 吸附动力学与吸附等温线 动力学试验条件为:准确称取 GAC-CPC 活性炭 0.2 g,放于 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 200 mL 去离子水配制的溴酸根溶液,置于 (25.0±0.1) °C,转速 150 $r \cdot min^{-1}$ 的恒温摇床振荡,期间定时取样,膜滤后分析 BrO_3^- 浓度.吸附等温线试验在 4 个温度下进行,分别是 15 °C、25 °C、35 °C 和 45 °C,根据预实验,GAC-CPC 取量为 0.2 g.在一系列 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 GAC-CPC 和 200 mL 不同浓度的 BrO_3^- 溶液 (0~80 $mg \cdot L^{-1}$, pH 为 5.6~5.8),与无 GAC-CPC 的空白样品瓶同时置于恒温摇床中以 150 $r \cdot min^{-1}$ 频率振荡,24 h 后,取样膜滤后分析.

2.3 分析方法

BrO_3^- 采用离子色谱测定.仪器采用 Dionex ICS-

1000(美国 Dionex 公司)离子色谱仪分析,采用 AS 19(4 mm×250 mm)色谱柱和 AG19(4 mm×50 mm)保护柱,150 μL 定量进样环.淋洗液 KOH 浓度为 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,抑制电流 50 mA.阳离子表面改性剂采用以四溴酚酞乙酯钾盐为指示剂的两相滴定法测定(Tsubouchi *et al.*, 1981).

改性活性炭的性能表征.GAC 和 GAC-CPC 比表面积和孔体积采用全自动比表面积和孔隙度分析仪(TriStar 3000,美国麦克公司)检测,等电点采用 zeta 电位仪(Zetasizer Nano Z,英国 Malvern 公司)测定,GAC 和 GAC-CPC 的形貌通过场发射扫描电镜(XL30FEG,荷兰 Philips 公司)观察.

2.4 计算方法

溴酸根的吸附量根据式(1)计算:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

表 2 GAC 和 GAC-CPC 特性

Table 2 Characteristics of GAC and GAC-CPC

名称	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$			孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$			孔径/nm	
	BET	微孔 ^a	BJH ^b	总体积 ^c	微孔 ^a	BJH ^b	平均孔径 ^d	BJH ^b
GAC	710	495	591	0.35	0.21	0.50	1.97	3.39
GAC-CPC	388	195	227	0.25	0.13	0.22	2.58	3.94

说明:a.微孔;t-方法;b. BJH: BJH 吸附累积总孔体积;孔径为 1.7~300 nm 孔区间的总孔体积;c. 单点吸附总孔体积(孔径<250 nm, $P/P_0 = 0.99$);d. 平均孔径=4×单点吸附总孔体积/多点 BET 比表面积.

3.1.2 SEM 图 图 1 为 GAC 和 GAC-CPC 的扫描电镜图,放大倍数为 50000 倍.由图可见,未改性的颗粒活性炭 GAC 含有大量小孔并构成复杂的孔结

式中, q_t 为 t 时刻 GAC-CPC 上的 BrO_3^- 的含量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 、 C_e 分别为初始时刻、 t 时刻溶液中的 BrO_3^- 浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为活性炭质量(g).

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 改性活性炭的特性

3.1.1 比表面积 表 2 为未改性颗粒活性炭 GAC 和改性颗粒活性炭 GAC-CPC 的特性.与 GAC 相比, GAC-CPC 的比表面积由 $710 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $388 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔体积由 $0.35 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $0.25 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.比表面积和总孔体积分别下降 45% 和 29%,说明 CPC 已负载到 GAC 的孔道结构中,通过两相滴定法测定清洗液剩余 CPC 量进而计算出 CPC 在活性炭上的负载量为 $0.96 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

构,经 CPC 改性后的改性活性炭,孔道被 CPC 覆盖或填充,导致其比表面积和孔体积减少,这点可从表 2 所列比表面积和孔径特征看出.

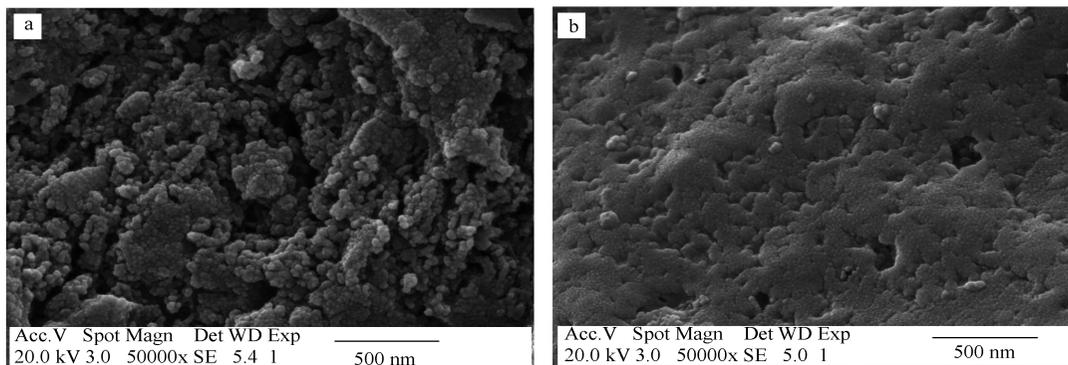


图 1 GAC(a)和 GAC-CPC(b)的扫描电镜图

Fig.1 SEM micrographs of the virgin GAC (a) and GAC-CPC (b)

3.1.3 zeta 电位 图 2 为不同 pH 下 GAC 和 GAC-CPC 的 zeta 电位,由图 2 可知,GAC 和 GAC-CPC 的 pH_{pzc} 分别为 5.48 和 8.64.经 CPC 改性后,GAC-CPC 的等电点增大,在试验 pH 范围 3~11 内,GAC-CPC

的 zeta 电位均高于 GAC 的相应值,这可能是因为在 CPC 中氯解离产生带正电的基团(CP^+),从而使得 GAC-CPC 等电点增大.

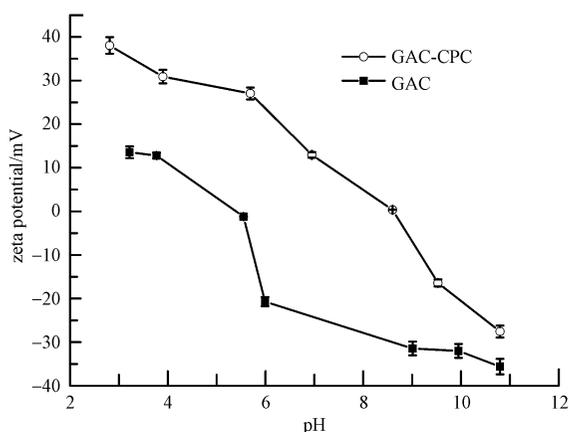


图2 不同 pH 下 GAC 和 GAC-CPC 的 zeta 电位

Fig.2 Zeta potentials of the GAC and GAC-CPC at different pH values

3.2 GAC-CPC 吸附 BrO_3^- 的影响因素

3.2.1 BrO_3^- 初始浓度的影响 考察了不同 BrO_3^- 初始浓度对 GAC-CPC 吸附量的影响. 图 3 所示为 BrO_3^- 初始浓度分别为 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附量随时间的变化趋势. 由图 3 可知, BrO_3^- 初始浓度对吸附量有较大影响, 初始浓度越大, GAC-CPC 对 BrO_3^- 的吸附量越大. 溴酸根初始浓度分别为 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, GAC-CPC 对 BrO_3^- 的平衡吸附量分别为 $4.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $8.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $16.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这是因为 GAC-CPC 具有大量活性吸附位, 在试验浓度范围内, GAC-CPC 尚未达到吸附饱和, 较低浓度的 BrO_3^- 未能完全占据 GAC-CPC 上的活性吸附位, 随着初始浓度的升高, BrO_3^- 占据的吸附位增多, 导致吸附量增大.

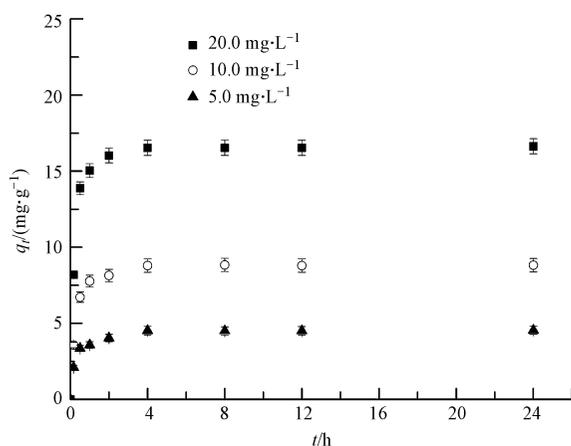


图3 初始浓度对溴酸根去除的影响

Fig.3 Effect of initial concentration on bromate removal

3.2.2 pH 的影响 图 4 为 BrO_3^- 初始浓度为 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, pH 对 BrO_3^- 去除的影响. 图 4 可见, 在试验 pH 范围内, 改性活性炭对 BrO_3^- 吸附过程受 pH 的影响远小于未改性活性炭. pH 由 4.06 增至 7.96 时, GAC 对 BrO_3^- 吸附量由 $2.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 GAC-CPC 对 BrO_3^- 的吸附量均在 $4.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 这是因为相比于 GAC, GAC-CPC 的表面 pH_{pzc} 增大, 由图 2 知, GAC 和 GAC-CPC 等电点分别为 5.48 和 8.64, 当 $\text{pH} > 5.48$ 时, GAC 表面带负电, 其与 BrO_3^- 离子间的静电引力作用变为静电斥力作用, 导致吸附量降低, 而 GAC-CPC 在 $\text{pH} < 8.64$ 时, 表面带正电, GAC-CPC 与 BrO_3^- 之间为静电引力作用增强了其对溴酸根的吸附. 当 pH 由 9 增至 11 时, GAC-CPC 对 BrO_3^- 的吸附量由 $3.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $1.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这是因为 $\text{pH} > 8.64$ 时, GAC-CPC 表面呈电负性且负电荷随 pH 增大而增加, 从而降低了 GAC-CPC 表面对 BrO_3^- 的静电作用, 同时, 强碱性条件下大量 OH^- 与 BrO_3^- 形成竞争吸附, 占据了 GAC-CPC 上的大部分活性吸附位, 减少吸附量. 强酸性条件下, GAC-CPC 对 BrO_3^- 的吸附量有所下降可能是因为调节 pH 时, 引入的 Cl^- 浓度过高对 BrO_3^- 的吸附有阻碍作用, 抵消了氢离子浓度增加带来的促进作用.

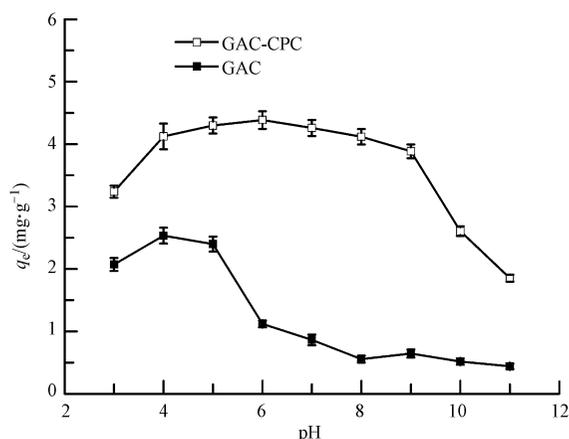


图4 pH 对溴酸根去除的影响

Fig.4 Effect of pH on bromate removal

3.2.3 共存阴离子的影响 天然水体中一般存在的 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等离子与 BrO_3^- 可能在 GAC-CPC 上形成竞争吸附, 分别考察溶液中共存阴离子对浓度为 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BrO_3^- 在 GAC-CPC 上的吸附的影响, 为消除阳离子的影响均采用钠盐. 图 5 为溶液里 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 各自浓度与 BrO_3^- 浓度的摩

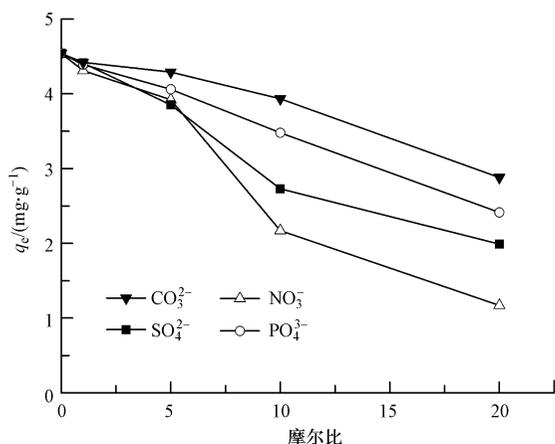


图5 共存阴离子对溴酸根去除的影响

Fig.5 Effect of coexisting anions on bromate removal

尔比为1~20时,GAC-CPC对 BrO_3^- 的吸附量.由图5可知,投加其他阴离子后,溴酸根的去除量总体呈下降趋势,当 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 浓度分别为 $48.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $75.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $74.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $46.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,GAC-CPC对 BrO_3^- 的平衡吸附量分别降至为原来的26%、44%、53%和63%,说明 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 在GAC-CPC上与 BrO_3^- 存在明显的竞争吸附,占据了部分属于 BrO_3^- 的活性吸附位,降低了GAC-CPC对 BrO_3^- 的吸附量.4种阴离子(浓度在 $39 \sim 780 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,初始pH为6.0)对GAC-CPC吸附 BrO_3^- 的影响顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-}$,这与4种阴离子的水合自由能(ΔG_h , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)大小顺序基本一致:即 NO_3^- 为 $-300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, SO_4^{2-} 为 $-1080 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, PO_4^{3-} 为 $-2773 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, CO_3^{2-} 为 $-1315 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Chitrakar *et al.*, 2011).水中存在的干扰离子对溴酸根吸附的影响与离子的水合程度有关,一价阴离子 NO_3^- 的水合度最低,因此,竞争吸附效果最明显.此外,二价阴离子 CO_3^{2-} 的竞争吸附影响大于三价阴离子 PO_4^{3-} 的影响,这可能与干扰离子本身的结构以及GAC-CPC表面结构和性质有关.

3.3 吸附动力学

准一级和准二级和颗粒内扩散动力学模型分别可用公式(2)~(4)表示(Bhatnagar *et al.*, 2009):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

式中, q_e 、 q_t 分别为平衡时和 t 时刻GAC-CPC上 BrO_3^- 的含量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为吸附时间(min); k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)和 k_{id} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)分别为准一级、准二级和颗粒内扩散动力学模型速率常数; h 为初始吸附速率[$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$]; C 为截距,与边界层厚度相关.

将图3中数据分别带入公式(2)~(4),通过作图法计算出不同初始浓度下GAC-CPC吸附 BrO_3^- 的动力学参数,列于表3中.分析表3所列动力学数据并比较相关系数 R^2 发现,准二级动力学方程拟合最好($R^2 > 0.995$),说明其在GAC-CPC对 BrO_3^- 的吸附过程中占主导地位. BrO_3^- 初始浓度从 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $20.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,准二级动力学初始吸附速率 h 由 $0.2329 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 增至 $0.8020 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,这是因为较大的初始浓度导致吸附初期溴酸根在液相和固相间的扩散速度加快,相同质量的GAC-CPC上的活性吸附位很快被 BrO_3^- 占据从而影响反应动力学.

图6为溴酸根在GAC-CPC上吸附的颗粒内扩散模型拟合,颗粒内扩散模型拟合为一条直线时说明吸附过程主要由颗粒内扩散控制,反之则存在多个反应阶段分别对应不同反应动力学模型(Bhatnagar *et al.*, 2009).由图6可见,GAC-CPC吸附 BrO_3^- 的过程包括两个阶段,在阶段一(0~60 min),当 BrO_3^- 初始浓度分别为 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,GAC-CPC分别吸附了72%、78%和75%的 BrO_3^- ,相关系数 $R^2 > 0.8971$,

表3 GAC-CPC吸附溴酸根的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for adsorption of bromate on GAC-CPC

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{e, \text{exp}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型			
		$k_1/$ min^{-1}	$q_{e, \text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_{e, \text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_{id,1}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	R^2	$k_{id,2}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	R^2
5.00	4.54	0.0544	4.28	0.9617	0.0113	4.53	0.9991	0.4784	0.8971	0.0278	0.6022
10.00	8.82	0.0497	8.62	0.9915	0.0091	8.80	0.9994	1.0432	0.9618	0.0308	0.4615
20.00	16.63	0.0320	16.28	0.9839	0.00291	6.43	0.9950	2.0196	0.9204	0.0401	0.4108

说明初期的吸附速率主要由颗粒内扩散控制.随着吸附达到一定时间,颗粒内扩散模型不再适用于 BrO_3^- 在 GAC-CPC 上的吸附.这可能是由于随着 BrO_3^- 吸附量的增加,空间位阻和静电作用导致吸附在 GAC-CPC 表面的 BrO_3^- 孔内扩散阻力增大.

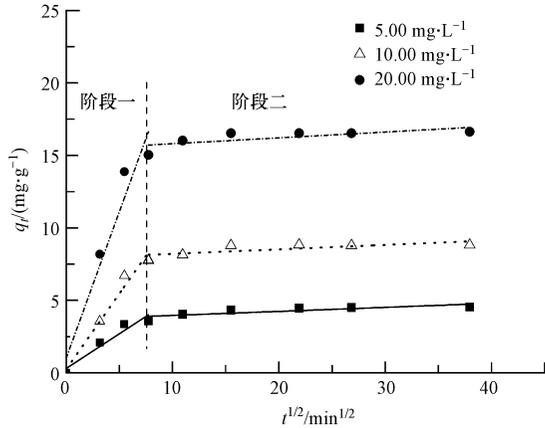


图 6 GAC-CPC 吸附溴酸根的颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig.6 Intraparticle diffusion plots for adsorption of bromate onto GAC-CPC

3.4 吸附等温线

吸附等温线是描述一定温度下吸附平衡时的吸附特性的曲线,用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型对 15 °C、25 °C、35 °C 和 45 °C 下的试验数据进行拟合如公式(5)~(6)所示(Bhatnagar *et al.*, 2009):

Langmuir 吸附模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (5)$$

Freundlich 模型:

$$\log q_e = \frac{\log C_e}{n} + \log k_f \quad (6)$$

式(5)中, q_{\max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为 Langmuir 吸附等温线的饱和吸附容量; b 为 Langmuir 常数.公式(6)中, k_f 和 n 均为 Freundlich 常数.

Langmuir 等温线特性可由平衡常数的无量纲系数 R_L (Bhatnagar *et al.*, 2009) 表示:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_{0\max}} \quad (7)$$

式(7)中, $C_{0\max}$ 为溴酸根最大初始浓度, $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

两种模型的拟合结果见表 4, 从表 4 可看出, 在 288~318 K 温度区间内, Langmuir 模型拟合曲线的线性相关性 R^2 值较 Freundlich 模型拟合曲线的 R^2 值大, 这说明 GAC-CPC 对 BrO_3^- 的吸附更符合 Langmuir 模型, 即该吸附过程类似于单分子层吸附过程. 在 298 K 下, 溴酸根在 GAC-CPC 上的饱和吸附容量为 $47.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于 Chen 等(2012) 利用 CTAC 改性 GAC 对溴酸根的吸附效果. 此外, Langmuir 等温线特性可由平衡常数 R_L 介于 0~1 之间说明溴酸根在 GAC-CPC 上的吸附容易进行 (Bhatnagar *et al.*, 2009).

表 4 不同温度下 GAC-CPC 吸附溴酸根的 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数

Table 4 Langmuir and Freundlich constants for adsorption of bromate on GAC-CPC at different temperatures

T/K	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	$R_L \times 10^2$	R^2	$k_f/$ ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$)	$1/n$	R^2
288	49.06	0.35	3.45	0.9872	14.03	0.35	0.9100
298	47.17	0.17	6.85	0.9905	10.05	0.42	0.9260
308	46.49	0.15	7.69	0.9879	8.74	0.43	0.9561
318	40.87	0.14	8.20	0.9932	7.94	0.44	0.9429

3.5 吸附热力学

吸附热力学从能量的角度描述溴酸根在 GAC-CPC 上的吸附过程, 根据 Van't Hoff 方程, 吸附 Gibbs 自由能 ΔG^0 、焓变 ΔH^0 和熵变 ΔS^0 可由公式(8)和(9)表示(Cho *et al.*, 2011):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

$$K_d = b \times 55.5 \quad (10)$$

式中, K_d 为热力学平衡常数, 与 Langmuir 常数 b 通过方程(10)计算得出(Bhatnagar *et al.*, 2009).

不同温度下的吸附 Gibbs 自由能变 ΔG^0 、焓变 ΔH^0 和熵变 ΔS^0 见表 5. 自由能 ΔG^0 为负值说明 GAC-CPC 吸附 BrO_3^- 是自发进行的. ΔH^0 为负值说明反应是放热的, 升温不利于 BrO_3^- 在 GAC-CPC 上的吸附, 这点可以从表 4 所示温度升高, Langmuir 等温吸

附模型拟合的饱和吸附容量降低的现象得到验证。 ΔS^0 为负值说明溴酸根从水中溶解的自由态到被吸附状态是固/液界面有序度增加的过程。根据 Makhorin 等 (Lyubchik *et al.*, 2004) 测定的离子交换反应导致的焓变值为 $8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对比表 5 所示 ΔH^0 值, 说明 GAC-CPC 吸附 BrO_3^- 过程可能存在离子交换力。此外, 根据 Von Oepen 等 (Yue *et al.*, 2007) 测定的吸附中可能存在的相互作用力的自由能, 如范德华力 $4 \sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 疏水作用力约 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氢键结合力 $2 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 配位体交换力约 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 偶极力 $2 \sim 29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 化学键力大于 $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对比试验 ΔH^0 计算结果 (表 5), GAC-CPC 吸附 BrO_3^- 的过程中, 除了化学键力和配位体交换力, 其他作用力有可能存在。

表 5 不同温度下溴酸根在 GAC-CPC 上吸附的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for adsorption of bromate on GAC-CPC at different temperatures

温度/ K	K_d	$\Delta G^0 /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^0 /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^0 /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
288	19.42	-7.10		
298	9.44	-5.56	-18.08	-42.22
308	8.32	-5.43		
318	7.77	-5.42		

4 结论 (Conclusions)

1) CPC 改性 GAC 可以有效去除水中 BrO_3^- , 但受反应条件影响。吸附量随 BrO_3^- 浓度增加而增大, pH 为 4.06~7.96 时去除率较高, 共存离子对 BrO_3^- 去除的影响顺序为: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-}$ 。

2) 准二级动力学模型可很好地描述 BrO_3^- 在 GAC-CPC 上吸附动力学过程。Langmuir 模型能很好的拟合 BrO_3^- 在 GAC-CPC 上吸附平衡的过程, 温度为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的饱和吸附容量分别为 $49.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $47.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $46.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $40.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。热力学分析说明 BrO_3^- 在 GAC-CPC 上吸附是自发且放热的, 升温不利于吸附。

责任作者简介: 于水利 (1962—), 男, 教授, 博士生、硕士生导师, 主要研究方向: 水的膜分离技术研究、饮用水安全保障理论与技术、非传统水资源利用理论与工艺。E-mail: yls@tongji.edu.cn.

参考文献 (References):

Bhatnagar A, Choi Y, Yoon Y, *et al.* 2009. Bromate removal from water

by granular ferric hydroxide (GFH) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1): 134-140

Bhatnagar A, Sillanpää M. 2012. Sorption studies of bromate removal from water by Nano- Al_2O_3 [J]. *Separation Science and Technology*, 47(1): 89-95

Chen W F, Zhang Z Y, Li Q, *et al.* 2012. Adsorption of bromate and competition from oxyanions on cationic surfactant-modified granular activated carbon (GAC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 203: 319-325

Chitrakar R, Makita Y, Sonoda A, *et al.* 2011. Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo-montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 51(3): 375-379

Cho D W, Chon C M, Kim Y, *et al.* 2011. Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 175: 298-305

Davidson A N, Chee-Sanford J, Lai H Y M, *et al.* 2011. Characterization of bromate-reducing bacterial isolates and their potential for drinking water treatment [J]. *Water Research*, 45(18): 6051-6062

Farooq W, Hong H J, Kim E J, *et al.* 2012. Removal of Bromate BrO_3^- from water using cationic surfactant-modified powdered activated carbon SM-PAC [J]. *Separation Science And Technology*, 47(13): 1906-1912

He S L, Zhang D D, Gu L, *et al.* 2012. Bromate adsorption using Fe-pillared bentonite [J]. *Environmental Technology*, 33(20): 2337-2344

Hong H J, Kim H, Lee Y J, *et al.* 2009. Removal of anionic contaminants by surfactant modified powdered activated carbon (SM-PAC) combined with ultrafiltration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2/3): 1242-1246

Huang W, Cheng Y. 2008. Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate [J]. *Separation and Purification Technology*, 59(1): 101-107

Krasner S W, Glaze W H, Weinberg H S, *et al.* 1993. Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide [J]. *Journal-American Water Works Association*, 85(1): 73-81

Listiarini K, Tor J T, Sun D D, *et al.* 2010. Hybrid coagulation-nanofiltration membrane for removal of bromate and humic acid in water [J]. *Journal of Membrane Science*, 365(1/2): 154-159

Lyubchik S I, Lyubchik A I, Galushko O L, *et al.* 2004. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes [J]. *Colloids and Surfaces (A: Physicochemical and Engineering Aspects)*, 242(1/3): 151-158

Marhaba T, Bengraïne K. 2003. Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 5(2): 101-112

Parette R, Cannon F S, Weeks K. 2005. Removing low ppb level perchlorate, RDX, and HMX from groundwater with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) pre-loaded activated carbon [J]. *Water Research*, 39(19): 4683-4692

Tsubouchi M, Mitsushio H, Yamasaki N. 1981. Determination of cationic surfactants by two-phase titration [J]. *Analytical Chemistry*, 53(12): 1957-1959

- USEPA. 1999. EPA 815-R-99-014 Alternative disinfectants and oxidants, Guidance Manual[S]. Washington D C: Office of Water
- Wang L, Zhang J, Liu J Z, *et al.* 2010. Removal of bromate ion using powdered activated carbon[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 22(12): 1846-1853
- Wang Q, Snyder S, Kim J, *et al.* 2009. Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis, characterization, and reactivity [J]. *Environmental Science and Technology*, 43(9): 3292-3299
- Wiśniewski J A, Kabsch-Korbutowicz M. 2010. Bromate removal in the ion-exchange process[J]. *Desalination*, 261(1/2): 197-201
- Xu C H, Shi J J, Zhou W Z, *et al.* 2012. Bromate removal from aqueous solutions by nano crystalline akaganeite (β -FeOOH)-coated quartz sand (CACQS)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 187: 63-68
- Xu J H, Gao N Y, Deng Y, *et al.* 2011. Perchlorate removal by granular activated carbon coated with cetyltrimethyl ammonium chloride [J]. *Desalination*, 275(1/3): 87-92
- Yue Q Y, Li Q, Gao B Y, *et al.* 2007. Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes [J]. *Applied Clay Science*, 35(3/4): 268-275
- Zhong Y, Yang Q, Luo K, *et al.* 2013. Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251: 345-353