

溴酸根在颗粒活性炭上的还原

黄鑫, 高乃云*, 陆品品

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点试验室, 上海 200092)

摘要: 小试研究了溶液中溴酸根在颗粒活性炭上还原与溴离子生成的过程, 考察 pH、离子强度、温度和初始浓度对该过程的影响. 结果表明, 活性炭对溴酸根的去除性能与表面碱性官能团有一定相关性. 其它阴离子对吸附/还原过程有阻碍作用, 实验中影响顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. 溴酸根的吸附与溴离子的生成可分别用拟二级速率方程和粒子内扩散模型进行模拟, 绝大部分相关系数在 0.97 以上. 低 pH 和低离子强度有利于溴酸根的吸附与还原. 15 ~ 42℃ 范围内吸附与还原速率随温度提高先降低后升高. 实验中活性炭对溴酸根的最大吸附容量可达到 769.23 $\mu\text{mol/g}$ (98.4 mg/g), 但反应较慢且易受干扰. 推测活性炭表面微孔部分对溴酸根的吸附也受到溴离子释放的阻碍.

关键词: 溴酸根; 颗粒活性炭; 动力学; 还原; 吸附

中图分类号: X505; TU991 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2264-06

Bromate Reduction by Granular Activated Carbon

HUANG Xin, GAO Nai-yun, LU Pin-pin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to evaluate the kinetics of reducing bromate to bromide by granular activated carbon. Solution conditions were studied in details, such as pH, ionic strength, temperature and initial bromate concentration. The results showed the removal capacity of GAC was positively relevant to surface basic functional groups. The whole process was inhibited by other anions in solution and the inhibition sequence was $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Pseudo-second order rate equation and intraparticle diffusion model were applied to fit the process of bromate reduction and the process of bromide formation, respectively, with regression coefficients higher than 0.97 at most cases. Bromate removal was found to be favored under conditions with low pH value and low ionic strength. Both sorption rate of bromate and formation rate of bromide were decreased, and then increased along with the increase of temperature during 15 ~ 42℃. In this experiment, the maximum adsorption capacity of GAC is 769.23 $\mu\text{mol/g}$ (98.4 mg/g), whereas the sorption process is slow and easily influenced. It is concluded that the sorption of bromate by the micropore portion of GAC was influenced by the release of bromide.

Key words: bromate; granular activated carbon; kinetics; reduction; adsorption

溴酸根(BrO_3^-)是典型的臭氧化副产物, 由于具有致癌性与遗传毒性而越来越受到关注. 美国国家环境保护局(USEPA)规定饮用水中 BrO_3^- 的最大容许浓度(MCL)为 10 $\mu\text{g/L}$ ^[1]. 世界卫生组织(WHO)最新的《饮用水水质准则》中, 确定 BrO_3^- 的指导值为 25 $\mu\text{g/L}$. 我国最新颁布实施的《生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)》将 BrO_3^- 纳入水质常规检测指标, 并规定限值为 10 $\mu\text{g/L}$. 相信随着研究的深入与去除技术的发展, 这一标准将日趋严格.

溴酸根的产生是由于使用臭氧及基于臭氧的高级氧化工艺处理含溴离子的原水. 目前的研究分为控制与去除 2 大类. 前者主要从溴酸根的产生途径上控制它的生成, 包括改进臭氧投加方式^[2], 减少臭氧投加量, 投加氨水^[3], 调节原水 pH^[4]等. 然而通过改变水质来控制溴酸根的生成在生产应用中代价较高, 同时因为水体中反应的影响因素很多, 可操作性不强. 另一方面, 改进臭氧接触方式只可一定程度上减少溴酸根的生成量, 效果有限且同样对水质变化

的适应性不强. 溴酸根去除措施有 $\text{Fe}(0)$ 还原^[5]、 TiO_2 光催化还原^[6]、生物还原^[7]、UV 光降解^[8]、颗粒活性炭(GAC)过滤等.

净水工艺中, 臭氧一般都与活性炭工艺联用. 活性炭对溴酸根具有一定的吸附与还原能力. 因此, 利用活性炭去除溴酸根这一方法经济性上有较大优势. 国内外多集中于中试实验溴酸根的去除, 对于溴离子的生成研究较少. 不同文献报道的去除效果差别较大^[1,9~12]. 活性炭上溴酸根吸附与还原的本质尚未明了. 本实验系统研究了活性炭上溴酸根还原与溴离子生成的动力学, 分别用拟二级速率方程和粒子内扩散方程进行拟合, 并考察了 pH、共存离子、温度的影响. 所得结果具有一定参考价值.

收稿日期: 2006-10-08; 修订日期: 2007-01-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17); 上海市科学技术委员会基础研究重点项目(05JC14059)

作者简介: 黄鑫(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为给水处理理论与技术.

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com

1 材料与方法

1.1 活性炭表面性质测定

选用国内不同厂家的 4 种颗粒活性炭, 分别标以编号 1~4. 各活性炭的参数见表 1. 表面酸碱官能团的测定采用 Boehm 方法^[13]: 活性炭在 105℃ 下干燥 24 h, 精确称量各种炭 0.100 0 g, 每种炭分 2 组, 分别放入 2 个 100 mL 锥形瓶中, 在锥形瓶中分别加入 50 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液(酸性官能团滴定)和 0.1 mol/L 盐酸溶液(碱性官能团滴定), 25℃ 下振荡 48 h, 同时做相对应的空白试验. 每个瓶中取 15 mL 溶液用 0.45 μm 膜过滤, 酸性官能团滴定加入几滴甲基橙指示剂, 用 0.1 mol/L 的盐酸溶液返滴定, 碱性官能团滴定加入几滴酚酞指示剂, 用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液返滴定. 根据滴加酸碱的量计算出表面酸性(碱性)官能团含量. 各种炭的碘值和亚甲基蓝数据取自文献^[14].

表 1 活性炭基本参数

Table 1 Characteristics of activated carbons

编号	酸性官能团 /mmol·L ⁻¹	碱性官能团 /mmol·L ⁻¹	碘值 ^[14] /mg·g ⁻¹	亚甲基蓝值 ^[14] /mg·g ⁻¹
1	0.243	2.592	1 092	225
2	0.709	1.392	1 009	190.5
3	0.411	1.392	1 032	189
4	1.269	0.832	1 029	196.5

1.2 活性炭静态吸附实验

将 4 种活性炭用去离子水清洗, 烘干, 筛分. 取 5 mg/L BrO₃⁻ (39.1 μmol/L) 溶液 200 mL, 滴加磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液(0.2 mol/L)调节 pH 为 7, 准确称取 1~4 号炭 0.02 mg 与调好 pH 的溴酸根溶液一起放于 250 mL 摇瓶中, 置于摇床恒温振荡 48 h (25℃ ± 0.5℃, 160 r/min), 取溶液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 测定溶液中的溴酸根与溴离子浓度. 根据结果从中挑选出 2 号活性炭进行下一步实验. 选取 0~200 μmol/L 范围内若干点, 分别加入一定量的硝酸根、硫酸根和氯离子, 0.02 g 2 号炭和 200 mL 39.1 μmol/L 溴酸根溶液, 一起放置于 250 mL 摇瓶中, 为避免引入其它离子未投加缓冲溶液, 溶液 pH 在 5.3~6.0 之间. 摇床(25℃ ± 0.5℃, 160 r/min)中振荡 48 h, 取出, 过滤, 测定滤液中各种离子的浓度.

选用 2 号炭做动力学实验. 条件为: 0.02 g 活性炭, 200 mL 去离子水配制溴酸根溶液, 根据实验需要调节溶液 pH、离子强度和溴酸根初始浓度等条件. 250 mL 摇瓶中, 置于摇床恒温振荡(160 r/min), 使用若干条件相同的摇瓶, 期间定时取样, 膜滤, 测

定溶液中的各离子浓度. 实验在 4 个温度点下进行, 分别是 15、25、35 和 42℃. 空白实验表明玻璃瓶与微滤膜对于溶液中阴离子的吸附可以忽略不计.

1.3 试剂、仪器与分析方法

实验中所用试剂均为分析纯. 所用去离子水电导率小于 1 μS/cm. 用溴酸钾溶解于去离子水中配制溴酸根标准溶液. 使用时根据需要稀释. 各种阴离子的分析在 DIONEX ICS-1000 离子色谱仪上进行(恒温电导检测器, Ion Pac AS11-HC 阴离子分析柱)分析条件如下: 操作温度 30℃, 抑制器电流 50 mA, 20 mmol/L KOH 淋洗液(ECG 40 自动发生器)等梯度淋洗, 流速 1 mL/min, 进样量 25 μL. 背景电导在 1.5~2.5 μS/cm. 溴酸根和溴离子在实验浓度范围内(0.1~50 mg/L)线性良好, 线性相关系数 $r^2 > 0.99$.

1.4 计算方法

溴酸根的吸附量根据下式计算:

$$q_t = (c_0 - c_t) \cdot V/m$$

式中, q_t 、 q_e 分别为 t 时刻与平衡吸附容量(μmol/g); c_0 、 c_t 、 c_e 分别为初始时刻、 t 时刻与平衡时溶液中的溴酸根浓度(μmol/L); V 为溶液体积(L); m 为活性炭质量(g); t 为时间(min). 对于溴离子, 初始浓度 c_0 为零, 故按 $q_t = c_t \cdot V/m$ 计算.

吸附动力学曲线分别用拟一级动力学方程、拟二级动力学方程和粒子内扩散模型(intraparticle diffusion model)进行拟合^[15].

拟二级动力学方程:

$$t/q_t = 1/v_0 + t/q_e; v_0 = k_2 \cdot q_e^2$$

粒子内扩散模型: $q_t = k_d \cdot t^{1/2}$

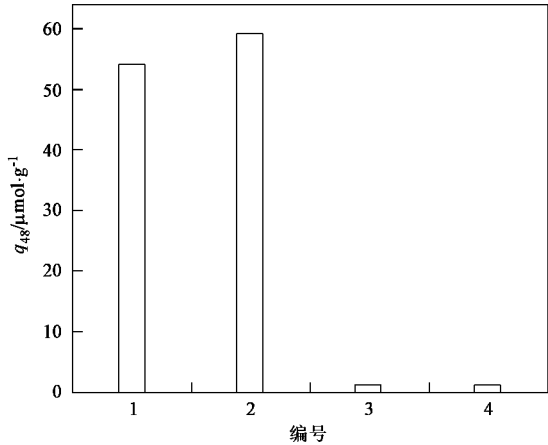
式中, k_1 (min⁻¹)、 k_2 [g/(μmol·min)]、 k_d [μmol/(g·min^{1/2})]分别为相应方程中的系数, v_0 [(μmol/(g·min))]为初始吸附速率. 其它符号意义及单位同前.

2 结果与讨论

2.1 表面性质的影响

活性炭的表面性质与孔径分布是影响表面吸附和表面反应的主要因素. 图 1 为不同炭在设定条件下 48 h 对溴酸根的去除量. 从图 1 可见, 1、2 号炭对 BrO₃⁻ 的去除量明显要高于 3、4 号炭. 对比表 1 中的 4 种活性炭表面性质, 吸附性能与表面碱性官能团的数量具有一定的相关性, 即碱性官能团有利于溴酸根的吸附与还原, 而与酸性官能团、碘值、亚甲基蓝这 3 个指标关系不大. 这与文献中的结论相符^[1, 11, 12]. 此外, 磷酸盐缓冲溶液对 GAC 吸附溴酸根

有屏蔽效果^[9].同时,活性炭对溴酸根的去除效果也与表面金属杂质的种类和含量相关.这可能是2号和3号炭虽有相似官能团含量但性能却大不相同的原因.具体原因还有待进一步分析.考虑到2号炭对溴酸根的吸附效果良好,且其它实验表明其对有机物也有较好的吸附效果.为方便后续研究,故选用2号炭进行动力学实验.



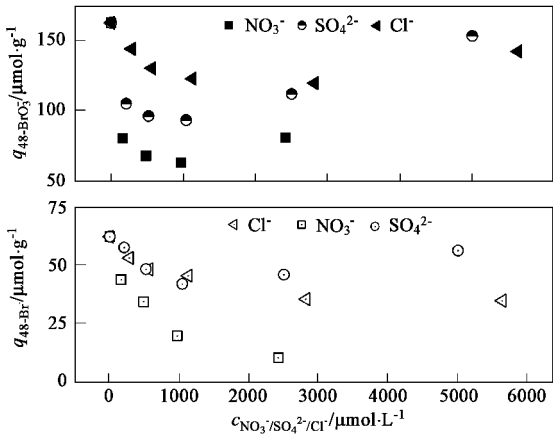
GAC 0.1 g/L, $c_{0(\text{BrO}_3^-)} = 39.1 \mu\text{mol/L}$, pH 7.0, 25℃

图1 不同活性炭对溴酸根的去除效果

Fig.1 Bromate adsorption/reduction capacities of different GACs

2.2 不同阴离子的影响

图2反映不同阴离子共存时活性炭对溴酸根的去.为消除阳离子的影响均采用钾盐.由图2可知,投加其它阴离子后,溴酸根去除量和溴离子生成量总体呈下降趋势.在1 mmol/L投加量以内,随投加量增加活性炭对溴酸根的去.除量减少,在此之后,溴酸根的去.除量又有所增加;对于 Cl^- 和 NO_3^- ,溴离子的生成量在实验范围内单调减少, SO_4^{2-} 则呈现先减小,后又上升的趋势,与其对应的溴酸根去.除量变化趋势一致.文献中对于活性炭吸附溴酸根的阴离子干扰现象研究不多.普遍认为存在竞争吸附,但对具体某种离子是否有干扰则结论不一^[1,9].静态吸附实验表明^[1]:磷酸盐缓冲溶液对于溴酸根去.除无影响.投加不同阴离子(浓度在110~160 $\mu\text{mol/L}$ 之间),影响依次是 $\text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.这和图2中的情况并不完全一致($\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$),且比较图1中的2号炭与图2中的 q_{48} 值,磷酸盐的阻碍作用非常明显.这可能由于炭种类不同所致.综上所述,3种含氧酸根离子的影响都比较大,而投加 Cl^- 时,整个过程的变化比较平缓 and 具规律性,故在接下来的实验中以KCl调节溶液的离子强度.



GAC 0.1 g/L, $c_{0(\text{BrO}_3^-)} = 39.1 \mu\text{mol/L}$, pH 5.80, 25℃

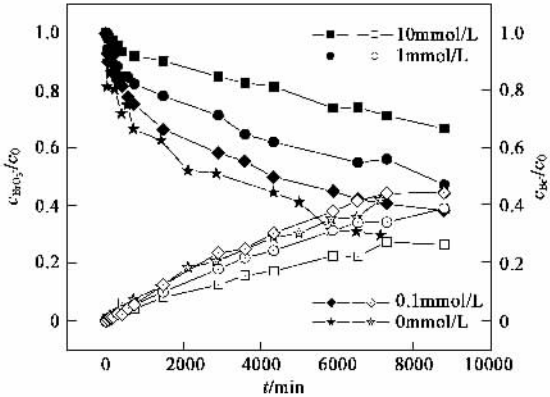
图2 不同阴离子对活性炭还原溴酸根的影响

Fig.2 Effect of anion types on bromate adsorption/reduction by GAC

2.3 吸附与还原动力学

2.3.1 离子强度的影响

以KCl调节溶液离子强度,吸附动力学实验结果如图3所示.4种条件下溴酸根初始浓度分别为:35.365 $\mu\text{mol/L}$ ($I = 10 \text{ mmol/L}$),34.790 $\mu\text{mol/L}$ ($I = 1 \text{ mmol/L}$),30.171 $\mu\text{mol/L}$ ($I = 0.1 \text{ mmol/L}$),37.678 $\mu\text{mol/L}$ ($I = 0 \text{ mmol/L}$).为方便比较,进行规一化处理.可以看到,随离子强度的增大,溶液中溴酸根的吸附速率与溴离子的生成速率均减小.按每条曲线的最后阶段计算,溴酸根的去.除率由0 mmol/L的70%降到10 mmol/L的33.2%.溴离子的生成率也由42.1%降到26.4%.该现象说明, Cl^- 占据了活性炭表面的一些活性位,由于相同电性,使得溴酸根无法接近活性炭表面,因而溴离子的还原反应也受到抑制.这种效果随氯离子浓度增大而增大.另外,离子强度为10、1、0.1和0 mmol/L时,溴酸根前24 h的吸



GAC 0.1 g/L, pH 5.80, 35℃

图3 不同离子强度对活性炭还原溴酸根的影响

Fig.3 Effect of ionic strength on bromate adsorption/reduction by GAC

附量占总吸附量的比例分别是: 28.9%、41.4%、52.9%和 53.1%, 对应溴离子前 24 h 的释放量占总释放量的比例则分别是: 26.1%、25.7%、27.9% 和 28.5%。前者的变化要更明显一些。这从侧面反映氯离子与炭表面吸附位之间的力不是强键力。由于溴酸根与表面基团存在化学反应, 因此作用力更强, 可以通过离子交换或竞争吸附重新占据吸附位^[12]。

考察整个过程, 溴酸根吸附速率在初期快速减小, 此后在较长时间内(1 000 ~ 6 000 min)基本保持不变, 溴离子的释放过程有些类似, 只是在初期先由小增大, 然后保持不变, 最后阶段又变缓。推测速率

保持不变的时间段内整个吸附与反应过程达到似稳态。总过程分为多个步骤, 包括溴酸根的表面扩散与内扩散, 溴酸根的吸附, 表面结合物的反应, 溴离子的生成, 溴离子的释放与扩散一系列的过程。由于反应机理还不明了, 无法对整个过程精确模拟。采取常用的吸附模型对溴酸根与溴离子分别拟合, 发现拟二级速率方程对于溴酸根的吸附过程模拟效果良好, 除 1 个特例其余相关系数在 0.97 以上, 而粒子内扩散模型可以很好地拟合溶液中溴离子的释放过程, 相关系数也在 0.97 以上, 所有拟合结果见表 2。

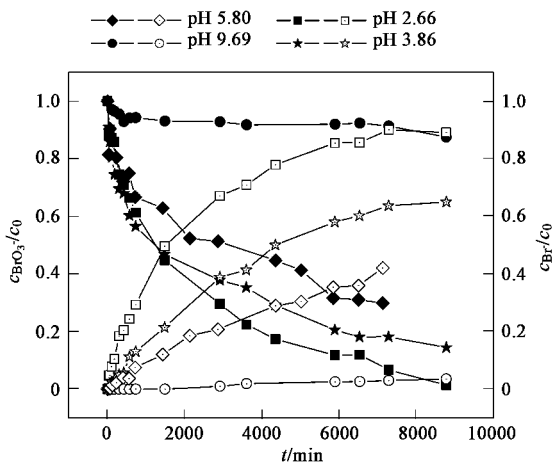
2.3.2 pH 的影响

表 2 溴酸根动态吸附曲线与溴离子释放曲线的拟合

Table 2 Parameters of pseudo-second order rate equation and intraparticle diffusion model										
T/℃	c ₀ / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	I / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	粒子内扩散模型		拟二级速率方程				
				$k_d \times 10^{-3}$ / $\mu\text{mol}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$	R ²	v ₀ / $\mu\text{mol}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	q _e / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2 \times 10^{-3}$ / $\text{g}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{min})^{-1}$	R ² (整个过程)	R ² (平台之前)
15	40.00	5.80	0	0.719	0.982	0.268	166.67	3.108	0.997	—
25	39.70	5.80	0	1.648	0.988	0.320	227.27	2.487	0.976	0.997
35	342.20	5.80	0	4.101	0.985	1.198	769.23	1.423	0.978	0.993
35	138.68	5.80	0	3.197	0.982	0.613	476.19	1.644	0.974	0.990
35	37.68	5.80	0	1.914	0.979	0.301	285.71	1.921	0.974	0.980
35	30.17	5.80	10	0.907	0.985	0.290	256.41	2.316	0.972	0.988
35	34.79	5.80	1	1.553	0.982	0.145	185.18	2.058	0.953	—
35	35.37	5.80	0.1	1.852	0.973	0.240	227.27	2.155	0.980	—
35	37.74	9.69	0	0.141	0.878	0.065	37.59	6.796	0.926	0.997
35	34.25	2.66	0	3.915	0.987	0.357	357.14	1.674	0.989	—
35	35.93	3.86	0	2.947	0.987	0.474	312.50	2.204	0.989	—
42	36.43	5.80	0	2.811	0.978	0.439	238.10	2.781	0.971	0.988

溴酸根的 pK_a 为 0.7, pH 为 1 ~ 14 范围内, 溴酸根在溶液中的存在形式是 BrO₃⁻^[10]。图 4 可见, pH 对整个吸附与还原过程的影响较大, 酸性条件有利于溴酸根的吸附与转化。这和相关文献的结论一致^[1,9,10,12]。以初始吸附速率和氢离子浓度的对数坐标作图, 结果见图 5。pH 为 9.69、5.80、3.86 这 3 个点的线性良好, Miller 等也有相似的结论^[10]。但在 pH 为 2.66 时, 溴酸根的吸附速度 v₀(表 2)有所下降。这是因为调节 pH 值时, 不可避免引入其它的干扰阴离子(本实验中使用 Cl⁻), 阻碍了吸附的发生(图 2), 抵消了氢离子浓度增加带来的促进作用。

此外, 以回收率表示溶液中生成的溴离子与吸附的溴酸根的摩尔比值, 则在实验中每条曲线的最后时刻, 初始 pH 为 2.66、3.86、5.80 和 9.69 时相应的回收率分别是: 90.4%、75.9%、60.1% 和 28.6%。氢离子浓度升高可提高回收率。可能的原因是氢离子存在加速了还原反应, 改变反应平衡。炭表面发生的反应机理还有待进一步的研究。



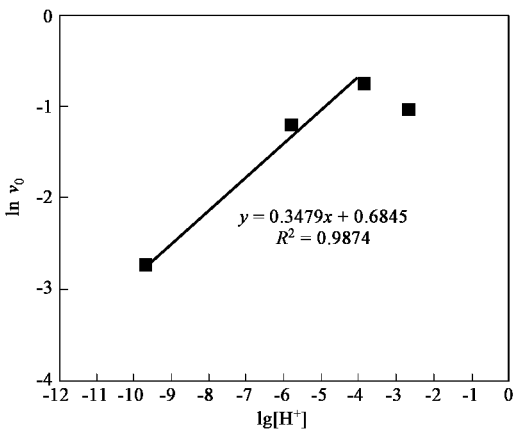
GAC 0.1 g/L, I = 0, 35℃

图 4 不同 pH 对活性炭还原溴酸根的影响

Fig.4 Effect of pH on bromate adsorption/reduction by GAC

2.3.3 初始浓度与温度的影响

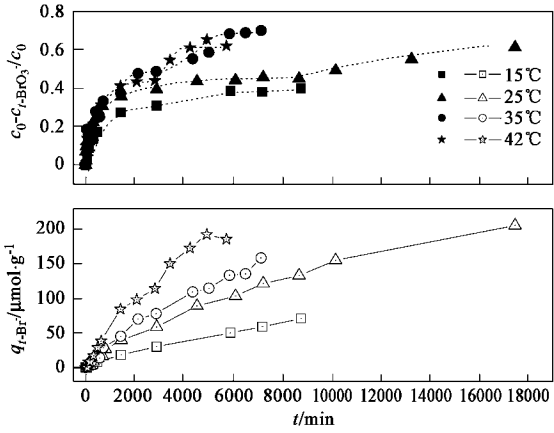
不同初始浓度下溴酸根的吸附与转化见图 6, 图 6(a)中纵坐标为溴酸根的累计吸附容量, 图 6(b)



GAC 0.1 g/L, $I = 0$, 35℃

图 5 不同 pH 活性炭吸附溴酸根的初始速率

Fig.5 Effect of pH on the initial rate of bromate adsorption/reduction by GAC

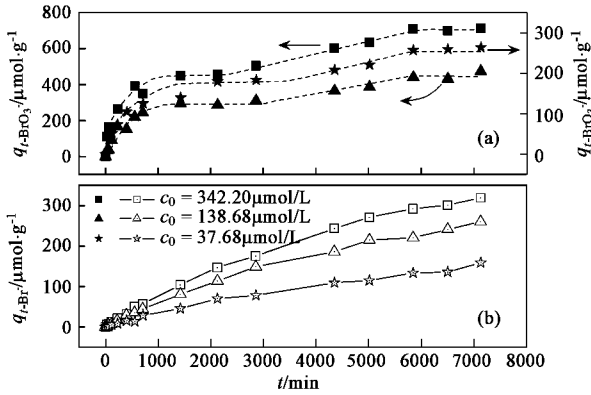


GAC 0.1 g/L, $I = 0$, 35℃

图 7 不同温度对活性炭还原溴酸根的影响

Fig.7 Effect of temperature on bromate adsorption/reduction by GAC

中纵坐标为溴离子的释放容量. 可以看到, 初始浓度增加, 扩散的驱动力增大, 因而相同时间内, 活性炭吸附量与吸附速率, 以及溴离子释放速度均相应增大.



GAC 0.1 g/L, $I = 0$, 35℃

图 6 不同初始浓度对活性炭还原溴酸根的影响

Fig.6 Effect of initial concentration of bromate on its adsorption/reduction by GAC

考察每条曲线线型, 溴离子释放曲线与图 3 和图 4 相似, 而溴酸根的吸附曲线则有些不同: 在整个时间轴的某一段, 溴酸根的吸附缓慢甚至停止, 但随后又开始迅速增加. 图 6(a) 中的 3 条曲线均有这样的“平台”出现. 图 7 中溴酸根吸附曲线也出现了类似“平台”. 将各曲线用拟二级速率方程在平台之前及之后分别拟合, 线性相关系数可以提高(表 2). 按照拟合得到的平衡吸附容量计算, 平台期间的吸附容量占整个过程平衡吸附容量的 65% ~ 81.3%.

“平台”出现和结束的时间不一, 间隔也不同. 但

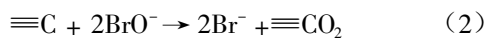
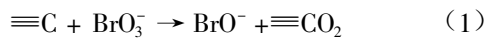
出现和结束时溴离子的释放量都比较接近, 起止时段 q_{t-Br-} 在 70 ~ 147 $\mu\text{mol/g}$ 范围内. 图 6、7 与图 3、4 中吸附条件的区别在于溶液中不存在干扰阴离子. 综合上述讨论, 笔者认为该现象反映了活性炭内微孔部分溴酸根的吸附受到了溴离子释放的影响. 当吸附过程持续一段时间后, 表面吸附位趋于饱和(或由于吸附引起空间位阻和电力作用阻碍吸附的进行), 大孔部分还原性基团剩余较少, 此时微孔内活性基团因不容易抵达而尚留有较多. 但先前进入的溴酸根离子开始还原成溴离子并释放出来, 由于微孔内通道狭小, 必须等溴离子扩散出才能使溴酸根进入孔内. 这段时间内溴酸根的吸附速率显著变小. 直至大部分溴离子扩散出, 孔内阻力变小, 溴酸根得以继续吸附. 本实验中, 溴离子的释放曲线可以很好地被粒子内扩散模型拟合也侧面为上述假设提供支持. 对于其它 I 不为 0 的溶液, 因为氯离子半径 (0.181 nm) 小于溴离子 (0.195 nm) 且带有相同电荷^[10], 更容易堵住微孔入口, “平台现象”就不明显.

提高温度可以促进扩散和提高表面化学反应的速率, 但对于吸附过程(因物理吸附一般为放热)则可能起阻碍作用. 图 7 中各吸附曲线的速率常数分别是: 3.108×10^{-3} (15℃)、 2.487×10^{-3} (25℃)、 1.927×10^{-3} (35℃) 和 2.781×10^{-3} (42℃) $\text{g}/(\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1})$, 初始吸附速率则是 0.268 (15℃)、0.320 (25℃)、0.474 (35℃)、0.439 (42℃) $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min})$ (表 2). 而溴离子的释放速率常数则是 0.719×10^{-3} (15℃)、 1.648×10^{-3} (25℃)、 2.947×10^{-3} (35℃) 和 2.811×10^{-3} (42℃) $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$. 由于整个过程分为几个相互影响的步骤, 因此单个参

数随温度的变化较为复杂,规律性不明显.

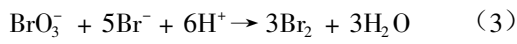
3 机理初探

活性炭去除溴酸根的过程主要分 2 步: 溴酸根的吸附与溴离子的生成. 这中间各个过程互相关联, 目前还没有满意的机理模型可以描述完整的过程. Siddiqui 等提出下式^[12]:



根据本研究的实验结果, 活性炭上溴酸根的吸附与还原发生缓慢. 6 d 之后, 吸附与溴离子生成仍继续进行. 同时, 吸附过程易受到阴离子的干扰. 文献中还发现有机物的影响也比较大^[1, 9~12]. 这些都从侧面反映了 BrO_3^- 与炭表面官能团之间的作用力较弱, 可能以物理吸附为主, 扩散作用占主导. 因此吸附缓慢且易受干扰. 图 6、7 表明不含氯离子的溶液中 BrO_3^- 吸附曲线出现“平台”现象. 推测 BrO_3^- 在微孔中的扩散受到 Br^- 释放过程的影响, 在吸附后期, 这部分微孔得以被利用. Siddiqui 等^[12]也有类似的结论, 他们发现颗粒活性炭(GAC)对 BrO_3^- 的去除效果要好于粉末活性炭(PAC), 并认为原因是 PAC 静态吸附试验中 BrO_3^- 还原生成的 Br^- 占据了 BrO_3^- 的吸附位, 导致 BrO_3^- 的吸附还原过程受阻, 而在 GAC 吸附柱试验中, 生成的 Br^- 能够及时被出水带走.

此外, pH 和温度也是重要的影响因素. pH 变化既影响炭表面的电荷密度, 也影响溴酸根离子的反应活性. 例如反应:



只在 pH 为 1 以下时才发生. 实验中降低 pH 可以显著提高去除率, 有可能低 pH 下炭表面溴离子对溴酸根的还原起了一定的催化作用. 提高温度可以促进扩散, 加快表面反应的速率, 但同时也可能会降低物理吸附的作用. 因此实验中随温度上升溴酸根吸附速率与溴离子释放速率均先升高后降低.

4 结论

(1) 溴酸根离子可被颗粒活性炭吸附并还原成溴离子, 去除性能与表面碱性官能团相关. 其它阴离子对这一过程有干扰, 本实验中影响顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

(2) 活性炭对溴酸根的吸附与溴离子的生成可分别用拟二级速率方程和粒子内扩散模型拟合. 增加 H^+ 浓度有利于溴酸根的吸附与还原. 15 ~ 42℃ 范围内吸附与还原速率随温度提高先降低后升高. 炭表面溴离子的释放也阻碍溴酸根的吸附.

参考文献:

[1] Kirisits M J, Snoeyink V L, Kruithof J C. Reduction of bromate by granular activated carbon[J]. Water Research, 2000, 34(17): 4250 ~ 4260.

[2] 李继, 董文艺, 贺彬, 等. 臭氧投加方式对溴酸盐生成量的影响[J]. 中国给水排水, 2005, 21(4): 1 ~ 4.

[3] Hoffman R, Andrew R C. Impact of H_2O_2 and (bi) carbonate alkalinity on ammonia's inhibition of bromate formation[J]. Water Research, 2006, 40(18): 3343 ~ 3348.

[4] 王祖琴, 李田. 含溴水臭氧化过程中溴酸盐的形成与控制[J]. 净水技术, 2001, 20(02): 7 ~ 11.

[5] Xie L, Shang C. Effects of copper and palladium on the reduction of bromate by Fe(0) [J]. Chemosphere, 2006, 64(6): 919 ~ 930.

[6] Hiroshi N, Akira N, Toshiya W, et al. Design of a photocatalyst for bromate decomposition: surface modification of TiO_2 by pseudo-boehmite[J]. Environment Science and Technology, 2003, 37(1): 153 ~ 157.

[7] Butler R, Ehrenberg S, Godley A R, et al. Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor[J]. Science of Total Environment, 2006, 366(1): 12 ~ 20.

[8] Peldszus S, Andrews S A, Souza R, et al. Effect of medium-pressure UV irradiation on bromate concentrations in drinking water, a pilot-scale study[J]. Water Research, 2004, 38(1): 211 ~ 217.

[9] Bao M L, Griffini O, Santianni D, et al. Removal of bromate ion from water using granular activated carbon[J]. Water Research, 1999, 33(13): 2959 ~ 2970.

[10] Miller J, Snoeyink V L, Kruithof J C. The Reduction of bromate by granular actived carbon in distilled and natural waters[A]. In: Minear R A, Amy G L. Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control[C]. Washington DC: Amer Chem Soc Publication, 1996. 250 ~ 279.

[11] Huang W J, Chen C Y, Peng M Y. Adsorption/reduction of bromate from drinking water using GAC: effects on carbon characteristics and long-term pilot study[J]. Water SA, 2004, 30(3): 369 ~ 375.

[12] Siddiqui M, Ahai W, Amy G, et al. Bromate removal by activated carbon[J]. Water Research, 1996, 30(7): 1651 ~ 1660.

[13] 立本英机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术: 其维持管理及存在问题[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002. 17 ~ 18.

[14] 曾文慧. 上海饮用水深度处理用煤质 GAC 筛选技术研究[D]. 上海: 同济大学, 2006. 29 ~ 30.

[15] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451 ~ 465.