

水中高氯酸根的颗粒活性炭吸附过程及影响因素分析

卢宁, 高乃云*, 黄鑫

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:通过批量实验研究了颗粒活性炭(GAC)对水中高氯酸根(ClO_4^-)的吸附特性, 考察了 pH、 ClO_4^- 初始浓度和共存阴离子对吸附作用的影响, 并分析了吸附动力学和等温吸附模型. 结果表明, GAC 对 ClO_4^- 的吸附容量在碱性条件下减小, 随初始浓度升高而增大, 共存阴离子与 ClO_4^- 在 GAC 上存在竞争吸附, 其影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{BrO}_3^- \approx \text{Cl}^-$. ClO_4^- 在 GAC 上的吸附最符合准二级动力学模型, 吸附中存在大孔扩散过程, 且孔扩散可能为 GAC 吸附 ClO_4^- 的主要速率控制步骤. 试验浓度范围内吸附过程符合 Langmuir、Freundlich 和 Tempkin 3 种等温吸附模型, 吸附过程是自发且放热的, 温度升高不利于 GAC 对 ClO_4^- 的吸附, 温度为 288、298 和 308 K 时的饱和吸附容量分别为 13.00、11.21 和 8.04 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 说明 GAC 虽较易吸附水中 ClO_4^- , 但必须控制反应条件, 如温度、pH 和共存阴离子浓度等, 以取得最佳吸附效果.

关键词:高氯酸盐; 颗粒活性炭(GAC); 吸附; 动力学; 等温模型

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1572-06

Adsorption of Perchlorate in Water by Granular Activated Carbon and Impact Factors Analysis

LU Ning, GAO Nai-yun, HUANG Xin

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

Abstract: The adsorption of perchloric ion (ClO_4^-) on granular activated carbon (GAC) was studied in aqueous solution through batch experiments. The effect of pH, initial ClO_4^- concentration and co-existed anions on ClO_4^- adsorbed by GAC, adsorption kinetics and isothermal models were studied. The results show that the adsorption capacity of ClO_4^- on GAC decreases in the alkaline solution, and increases with the increasing initial concentration. The competitive adsorption exists between co-existed anions and ClO_4^- on GAC and the order of competitive effect is $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{BrO}_3^- \approx \text{Cl}^-$. The adsorption process follows pseudo-second order kinetics. The existed pore diffusion probably is the main rate-controlling step of adsorption process. In addition, adsorption of ClO_4^- on GAC fits the Langmuir, Freundlich and Tempkin isothermal models in the range of experimental concentration. The adsorption of ClO_4^- on GAC is spontaneous and exothermic, and the increase of temperature decreases the adsorption capacity. The maximum adsorption capacity is 13.00, 11.21 and 8.04 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at the temperatures of 288, 298 and 308 K, respectively. Adsorption of ClO_4^- on GAC is favorable, but the reaction conditions, such as temperature, pH and co-existed concentration, should be controlled to improve the adsorption efficiency.

Key words: perchlorate; granular activated carbon (GAC); adsorption; kinetics; isothermal model

高氯酸盐是近年来国际水处理领域重点关注的环境污染物之一, 具有干扰人体内碘的吸收以及抑制甲状腺调节荷尔蒙分泌和新陈代谢能力的毒理学特征^[1]. 美国环境保护署 (Environmental Protection Agency, EPA) 的安全饮用水法案 (Safe Drinking Water Act, SDWA) 已将高氯酸盐列入第一批环境污染物候选名单 (Contaminant Candidate List, CCL), 并建议饮用水中的高氯酸根 (ClO_4^-) 浓度不能超过 24.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 美国各州制定了更为严格的标准, 如马萨诸塞州和加利福尼亚州分别将低于 2 和 6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为饮用水中 ClO_4^- 浓度的公共健康控制目标^[2].

高氯酸盐主要应用于火箭固体推进剂、军工、烟火和火柴生产中, 其易溶于水, 在水中易迁移扩散, 且性质稳定, 不易分解, 在正常的环境条件下存在达

数十年之久, 这使得高氯酸盐污染具有广泛性和持久性, 且处理难度极大^[3,4]. 我国存在大量以高氯酸盐为直接产品的化工厂, 且是烟火制造和消费的传统大国, ClO_4^- 污染不容忽视. 但我国相关研究仍处于起步阶段^[5], 目前检测的北京少数水厂出水中 ClO_4^- 含量为 0.1 ~ 6.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6], 此外, 苏州某污水处理厂污泥中 ClO_4^- 含量高达 379.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[7]. 国外研究表明, GAC 对 ClO_4^- 具有吸附效果, 且吸附容量受 GAC 表面带电状态的影响^[8~10]. 鉴于 GAC 吸

收稿日期: 2007-06-23; 修订日期: 2007-09-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2004AA649410, 2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目 (2003BA808A17)

作者简介: 卢宁 (1980 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: 05498124@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com

附 ClO_4^- 的影响因素以及机理研究尚少,本试验采用普通颗粒活性炭吸附水中 ClO_4^- ,研究其影响因素、吸附动力学和热力学,以期为我国采用活性炭吸附工艺去除水中 ClO_4^- 提供基础资料.

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用活性炭为水处理用煤质颗粒活性炭(天津卡尔刚公司生产,粒径为 $125 \sim 500 \mu\text{m}$),碘值 $1\,029 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,亚甲蓝值 $196.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,强度 93.5% . 活性炭在试验前用去离子水清洗,并浸泡 24 h ,然后在 110°C 条件下烘 12 h . 试验溶液由高氯酸钠纯品配制($\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $>99.0\%$,分析纯).

1.2 ClO_4^- 分析方法

离子色谱法测定. 仪器采用离子色谱仪(Dionex, ICS1000), AG20 + AS20($4 \times 250 \text{ mm}$)柱, $300 \mu\text{L}$ 大体积定量环进样,淋洗液 KOH 浓度为 $35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,抑制电流 100 mA . 分析软件采用 Dionex Chromeleon 6.60 chromatography workstation.

1.3 试验方法

1.3.1 影响因素和吸附动力学

根据预试验和相关文献^[11],准确称取干燥恒重的 GAC 0.02 g ,置入若干 250 mL 磨口细颈瓶中,并加入去离子水配制的 pH 为 6.10 ,初始浓度 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 溶液,在恒温摇床中以 25°C , $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 频率振荡,间隔时间取样,过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜后分析. 改变溶液的初始 pH (滴加 HCl 或 NaOH 溶液)、改变 ClO_4^- 初始浓度或增加其它共存阴离子,重复进行吸附试验,考察 pH 、初始浓度和共存阴离子对 GAC 吸附 ClO_4^- 的影响. 在该试验基础上考察不同 pH 或初始浓度条件下 GAC 吸附水中 ClO_4^- 的动力学.

1.3.2 吸附等温线

分别在不同温度下进行等温吸附试验,根据预试验, GAC 取量为 0.02 g . 在一系列 250 mL 磨口细颈瓶中,加入 GAC 和 200 mL 不同浓度的 ClO_4^- 溶液($100 \sim 2\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 与无 GAC 的空白样瓶同时置于恒温摇床中以 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 频率振荡, 72 h 后,取样过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜后分析.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的影响

2.1.1 pH

溶液酸碱度通过改变 GAC 表面带电状态影响吸附^[12],因此考察溶液初始 pH 分别为 3.12 、 6.10 、 9.15 和 12.23 时 ClO_4^- 在 GAC 上的吸附情况. 图 1 为不同 pH 条件下 GAC 上吸附的 ClO_4^- 浓度 q_t 随接触时间 t 的变化趋势. 由图 1 可知, GAC 吸附 ClO_4^- 在接触时间达 24 h 后基本趋向平衡,并且 pH 对 GAC 吸附容量影响较大, pH 为 3.12 、 6.10 、 9.15 和 12.23 时, GAC 对 ClO_4^- 的平衡吸附容量分别为 4.50 、 5.83 、 1.34 和 $0.29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,说明溶液在偏中性条件下吸附效果最好,酸性下略差,而碱性时 ClO_4^- 在 GAC 的吸附容量大为削减,仅为偏中性时的 5.0% . 这是因为溶液呈碱性时,大量的 OH^- 与 ClO_4^- 形成竞争吸附,占据了 GAC 上的大部分活性吸附位,同时 pH 升高有利于表面酸性官能团特别是羧基离解,增加 GAC 表面负电荷^[12],从而降低 GAC 表面对 ClO_4^- 的静电作用,减少吸附容量,这也表明可以将碱溶液作为再生吸附剂. 酸性条件下吸附容量下降可能是因为调节 pH 引入的 Cl^- 浓度过高对 ClO_4^- 的吸附有影响.

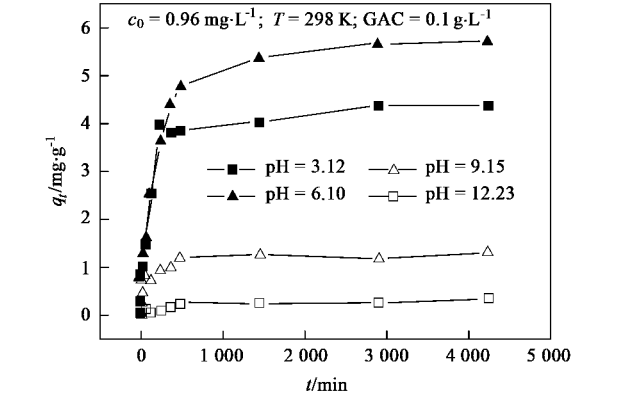


图1 pH对GAC吸附 ClO_4^- 的影响
Fig.1 Effect of pH on GAC adsorbing ClO_4^-

2.1.2 初始浓度

初始浓度往往影响吸附速率^[13],因此需考察不同 ClO_4^- 初始浓度对 GAC 吸附容量的影响. 图 2 所示为 ClO_4^- 初始浓度分别为 0.11 、 0.55 和 $1.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, q_t 随时间的变化趋势. 结合图 1 和 2 可知, ClO_4^- 初始浓度的大小对吸附容量有较大影响,初始浓度越大, GAC 对 ClO_4^- 的吸附容量越大. ClO_4^- 初始浓度分别为 0.11 、 0.55 、 0.96 和 $1.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, GAC 对 ClO_4^- 的平衡吸附容量分别为 1.01 、 4.67 、 5.83 和 $9.29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 这是因为在试验浓度范围内,

较低浓度的 ClO_4^- 未能完全占据 GAC 上的活性吸附位,随着初始浓度升高, ClO_4^- 占据的吸附位增多,导致吸附容量增大.

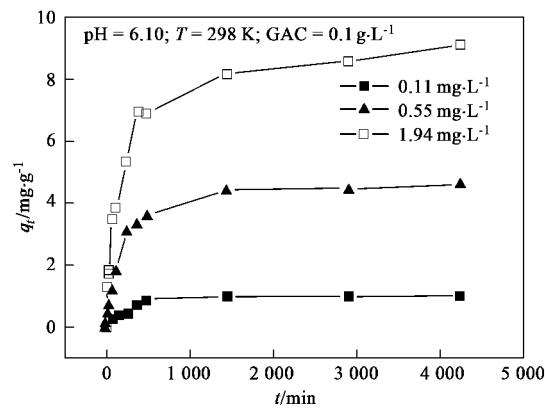


图 2 初始浓度对 GAC 吸附 ClO_4^- 的影响

Fig.2 Effect of initial concentration on GAC adsorbing ClO_4^-

2.1.3 共存阴离子

考虑到正常水体中一般存在 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等离子与 ClO_4^- 可能在 GAC 上形成竞争吸附^[14],分别考察溶液里共存阴离子对浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 在 GAC 上吸附的影响.图 3 为溶液里 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 BrO_3^- 浓度各自为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附后溶液中残留的 ClO_4^- 浓度与初始浓度的比值随吸附时间的变化关系.由图 3 可知,3 种阴离子对 GAC 吸附 ClO_4^- 的影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{BrO}_3^- \approx \text{Cl}^-$,其中 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BrO_3^- 和 Cl^- 对 ClO_4^- 的吸附影响并不大,而 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等二价阴离子或 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 等一价阴离子存在时,GAC 对 ClO_4^- 平衡吸附容量分别降至为原来的 60%、71%、66% 和 85%,说明 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 在 GAC 上与 ClO_4^- 存在明显的竞争吸附,占据了部分本属于 ClO_4^- 的活性吸附位,降低了 GAC 对 ClO_4^- 的吸附容量.

2.2 反应动力学

准一级、准二级和颗粒内扩散动力学模型分别可用式(1)~(3)表示^[15]:

lg(q_e - q_t) = lgq_e - k₁t/2.303 (1)

t/q_t = 1/h + t/q_e = 1/(k₂q_e²) + t/q_e (2)

q_t = k_{id}t^{1/2} + L (3)

式中,q_e、q_t 分别为平衡和 t 时刻 GAC 上 ClO_4^- 的浓度($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); t 为吸附时间 (min); k₁ (min^{-1})、k₂ [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]和 k_{id} [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$]分别为准一

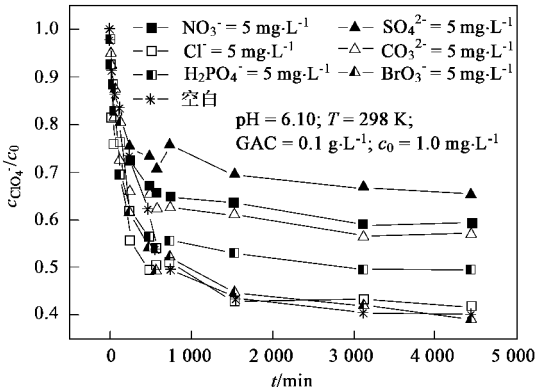


图 3 共存阴离子对 GAC 吸附 ClO_4^- 的影响

Fig.3 Effect of co-existed anions on GAC adsorbing ClO_4^-

级、准二级和颗粒内扩散动力学模型的速率常数; h 为初始吸附速率 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$]; L 为截距.

将吸附试验数据代入 Bangham 方程可确定孔扩散在吸附中是否为唯一的速率控制步骤^[15]:

lg[lg(c₀/(c₀ - q_t))] = lg(k₀m/2.303V) + αlg(t) (4)

式中,c₀ 为 ClO_4^- 初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); m 为 GAC 投加量($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(mL); α (< 1)和 k₀ 为常数.

溶液 pH 的变化对吸附反应动力学的影响往往较大^[15].将图 1 中试验数据点分别代入式(1)~(4),通过作图法(图略)计算出 GAC 吸附 ClO_4^- 的动力学参数,列于表 1 中.分析表 1 所列动力学数据并比较相关系数 r² 发现,准二级反应动力学可以最好地描述 GAC 在溶液 pH 条件变化下对 ClO_4^- 的吸附过程(r² > 0.990 9),并且初始吸附速率(h 值)在偏中性和酸性条件下明显大于碱性条件.偏中性和酸性条件下颗粒内扩散模型(r² 为 0.941 2 ~ 0.993 5)和 Bangham 方程(r² 为 0.964 5 ~ 0.995 7)的拟合度较好,说明 GAC 表面存在大量可瞬时被 ClO_4^- 占据的活性吸附位,吸附存在大孔扩散过程,且孔扩散可能为吸附的主要速率控制步骤^[15].

通常认为反应速率常数与初始浓度无关,但在实际的实验中,反应过程相当复杂,有必要考虑污染物初始浓度对反应速率常数的影响.同上法计算出的不同初始浓度下 GAC 吸附 ClO_4^- 的动力学参数列于表 1 中.由表 1 可知,4 种动力学模型拟合均较好,说明 GAC 对水中 ClO_4^- 的吸附可能是个复杂的非均相固液反应,存在多个反应阶段分别对应不同的反应动力学模型.其中准二级反应动力学方程拟

合最好($r^2 > 0.9957$),说明其在 GAC 对 ClO_4^- 的吸附过程中占主导地位^[16]. ClO_4^- 初始浓度从 $0.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $1.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,准二级反应动力学的反应速率常数 k_2 从 $0.0068 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 降低到 $0.0009 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$,初始吸附速率 h 也从 $0.0069 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ 升高到 $0.0784 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$. 这可能是因为较大的初始浓度导致吸附初期液相和固相间

的浓度扩散加快,相同质量的 GAC 上有限的活性吸附位很快被占据而影响反应动力学^[15]. 颗粒内扩散模型(r^2 为 $0.9689 \sim 0.9935$)和 Bangham($r^2 = 0.9429 \sim 0.9775$)方程拟合较好的现象验证了上述“吸附存在大孔扩散过程,且孔扩散可能为主要速率控制步骤”的观点.

2.3 吸附等温线

表 1 GAC 吸附 ClO_4^- 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption of ClO_4^- on GAC										
初始条件		准一级反应动力学		准二级反应动力学			颗粒内扩散模型		Bangham 方程	
$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	k_1/min^{-1}	r^2	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$h/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	r^2	$k_{\text{id}}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	r^2	$k_0/\text{mL}(\text{L}\cdot\text{g})^{-1}$	r^2
0.96	3.12	0.001 6	0.822 5	0.002 5	0.050 8	0.999 9	0.203 1	0.941 2	23.76	0.965 7
0.96	6.10	0.001 4	0.969 8	0.001 4	0.047 2	0.999 7	0.232	0.993 5	18.52	0.964 5
0.96	9.15	0.003 9	0.857 5	0.008 8	0.015 7	0.999 0	0.046 3	0.831 7	37.98	0.864 8
0.96	12.23	0.003 5	0.776 1	0.020 0	0.001 7	0.990 9	0.009 6	0.790 0	0.288 2	0.623 8
0.11	6.10	0.001 4	0.980 2	0.006 8	0.006 9	0.998 8	0.040 3	0.968 9	15.46	0.977 5
0.55	6.10	0.001 6	0.938 6	0.001 5	0.032 2	0.998 4	0.186 6	0.978 6	28.73	0.976 5
1.94	6.10	0.000 5	0.903 7	0.000 9	0.078 4	0.995 7	0.345 9	0.979 7	71.45	0.942 9

2.3.1 Langmuir 模型

Langmuir 吸附模型假设吸附剂表面均一,各处吸附能相同;吸附是单分子层的,当吸附剂表面为吸附质饱和时,其吸附量达到最大值. Langmuir 方程可表示为如下线性关系:

$$c_e/q_e = 1/(Q_0b) + c_e/Q_0 \tag{5}$$

式中, c_e 为吸附平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_0 为 Langmuir 吸附等温线的饱和吸附容量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); b 为 $1/2$ 饱和吸附量处平衡浓度倒数($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); q_e 为固相平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

以 c_e/q_e 对 c_e 作图可得到图 4. Q_0 和 b 由图 4 的斜率和截距计算得到,并列于表 2 中. Langmuir 等温线特性可由平衡常数的无量纲系数 R_L ^[17] 表示:

$$R_L = 1/(1 + bc_{0\text{max}}) \tag{6}$$

式中, $c_{0\text{max}}$ 为 ClO_4^- 最大初始浓度, $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

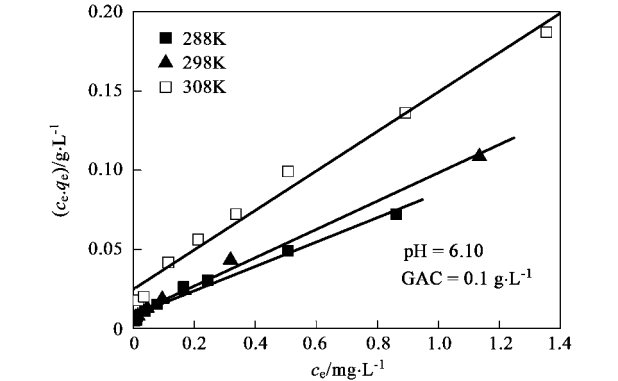


图 4 GAC 对 ClO_4^- 的 Langmuir 吸附等温线

Fig.4 Langmuir isotherm plots for adsorption of ClO_4^- on GAC

表 2 所示的 R_L 介于 $0 \sim 1$ 之间说明 ClO_4^- 在 GAC 上的吸附容易进行.

2.3.2 Freundlich 模型

从吸附剂的表面是不均匀的观点出发,并假定吸附热随覆盖度增加而指数下降,可导出 Freundlich 的线性表达式为:

$$\lg q_e = \lg K_F + (1/n)\lg c_e \tag{7}$$

式中, K_F 和 n 均为 Freundlich 常数.

以 $\lg q_e$ 对 $\lg c_e$ 作图可得到图 5. K_F 和 n 通过图 5 的斜率和截距计算得到,并列于表 2 中. $1/n < 0.5$ 说明 GAC 容易吸附水中 ClO_4^- ^[17].

2.3.3 Tempkin 模型^[17]

Tempkin 考虑到当吸附剂吸附溶质时,若被吸附的溶质间发生相互作用力,则必会对等温吸附行为产生影响,他提出的等温吸附平衡的线性表达式为:

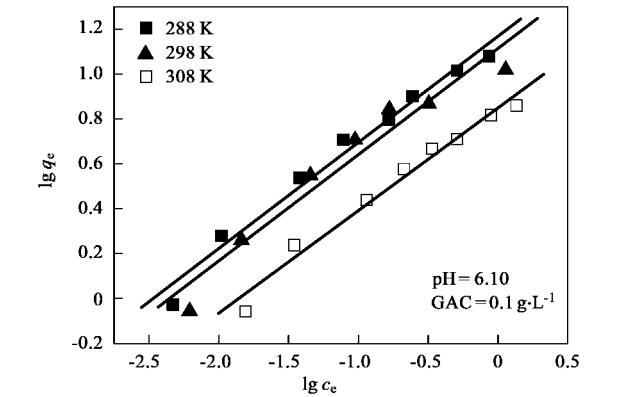


图 5 GAC 对 ClO_4^- 的 Freundlich 吸附等温线

Fig.5 Freundlich isotherm plots for adsorption of ClO_4^- on GAC

表 2 不同温度下 GAC 吸附 ClO_4^- 的等温线参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of ClO_4^- on GAC under different temperatures

T/K	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm				Tempkin isotherm		
	$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b^{[17]}/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R_L	r^2	$K_F^{[18]}/\text{mg}^{(1-1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	n	r^2	$A^{[18]}/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	B	r^2	
288	13.00	9.07	0.052	0.980 0	14.75	2.11	0.979 1	207.65	2.09	0.951 4	
298	11.21	9.86	0.048	0.993 8	13.02	2.11	0.941 1	195.79	1.86	0.983 2	
308	8.04	5.01	0.091	0.984 1	7.07	2.19	0.978 1	88.51	1.42	0.969 6	

$$q_e = B \ln A + B \ln c_e \tag{8}$$

$$B = RT/z \tag{9}$$

式中, A 和 B 为 Tempkin 常数; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 为绝对温度, K ; z 为 Tempkin 等温线吸附热, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

试验所得的 q_e 和 c_e 经 Tempkin 模型线性拟合后, 结果如图 6 所示, 常数 A 和 B 通过图 6 中斜率和截距计算得到, 并列于表 2 中.

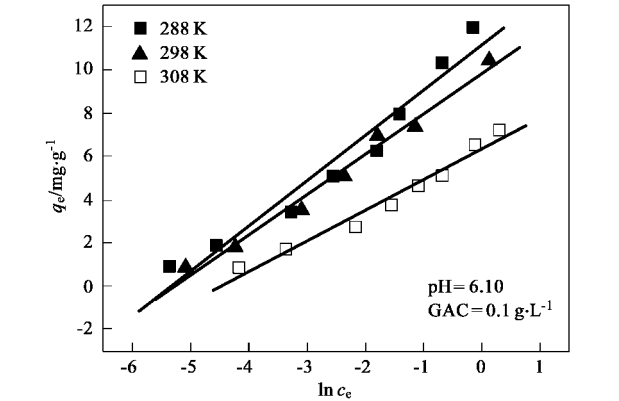


图 6 GAC 对 ClO_4^- 的 Tempkin 吸附等温线

Fig.6 Tempkin isotherm plots for adsorption of ClO_4^- on GAC

由表 2 知, 3 种常用的等温线模型 Langmuir、Freundlich 和 Tempkin 在试验浓度范围内都能较好地描述 GAC 对水中 ClO_4^- 的等温吸附过程, 其中 Langmuir 模型最为符合, $r^2 > 0.98$.

2.4 吸附热力学

根据 Van't Hoff 方程, 吸附 Gibbs 自由能 ΔG^0 、吸附焓 ΔH^0 和吸附熵 ΔS^0 可由公式 (10) 和 (11) 表示^[18]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \tag{10}$$

$$\ln K_d = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \tag{11}$$

式中, K_d 为热力学平衡常数, 可通过 4 种不同的方法计算而得. 前 3 种方法分别由上述 3 种吸附等温线模型的常数(见表 2)计算. 第 4 种方法可根据 $K_d = q_e/c_e$ 的定义, 以 $\ln(q_e/c_e)$ 对 q_e 作图, 拟合直线与垂直轴相交的截距即为 $\ln K_d$ ^[19]. 以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作

图得到图 7, 通过图 7 直线的斜率和截距即可得出 ΔH^0 和 ΔS^0 , 其值列于表 3 中.

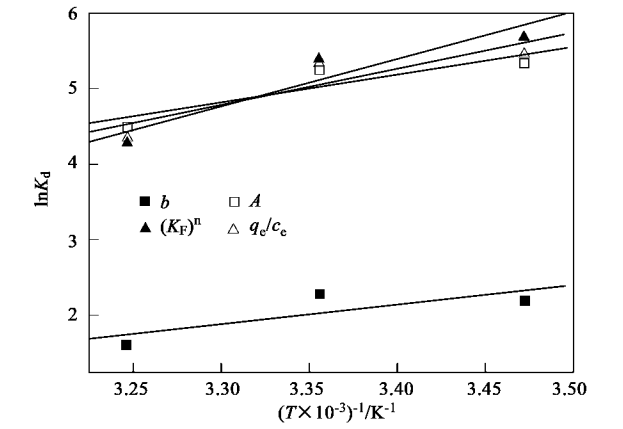


图 7 GAC 吸附水中 ClO_4^- 的 Van't Hoff 拟合

Fig.7 Van't Hoff fitting plots for ClO_4^- adsorption on GAC

Van't Hoff 方程虽然不能完全准确地描述 GAC 吸附过程, 但它有助于对水中 ClO_4^- 在 GAC 上的吸附机理的理解. 由表 3 可知, 不同 K_d 的计算方法虽然导致 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 的计算值不同, 但其值均为负值. 标准自由能 ΔG^0 为负值说明 GAC 吸附 ClO_4^- 的反应是自发进行的, 且后 3 种方法计算所得 ΔG^0 值较为接近, 温度为 288、298 和 308 K 时 ΔG^0 平均值分别为 -13.16 、 -13.25 和 $-11.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 标准吸附焓 ΔH^0 为负值说明反应是放热的, 升温不利于 ClO_4^- 在 GAC 上的吸附, 这点可从图 4~6 所示温度升高, 吸附容量降低的现象得到验证; 标准吸附熵 ΔS^0 为负值说明 ClO_4^- 从在水中溶解的自由状态到被吸附的状态是有序度增加的过程. 吸附过程中一般存在离子交换反应通过交换将固体表面的水分子释放到溶液, 从而导致系统熵值增加, 但表 3 所示 ΔH^0 远大于离子交换反应导致的焓值变化^[21] ($8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 说明离子交换力并不是 GAC 吸附 ClO_4^- 的主要相互作用力. Von Oepen 等^[22] 测定了吸附中可能存在的相互作用力的自由能: 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 $60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 根据试验 ΔH^0 计算结果(表3), GAC 吸附 ClO_4^- 的过程中, 除了化学键力, 其他相互作用力都有可能存在.

表3 不同温度下 GAC 吸附水中 ClO_4^- 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of ClO_4^- adsorption on GAC at different temperatures					
K_d 计算公式	T/K	K_d	ΔG^0 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^0 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^0 / $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
$K_d = b^{[17]}$	288	117.92	-5.28		
	298	110.50	-5.67	-21.56	-55.47
	308	40.27	-4.13		
$K_d = (K_F)^{n[20]}$	288	296.33	-13.63		
	298	226.33	-13.43	-51.73	-131.06
	308	72.12	-10.96		
$K_d = A^{[20]}$	288	207.65	-12.78		
	298	195.79	-13.07	-31.13	-62.70
	308	88.51	-11.48		
$K_d = q_c/c_e^{[19]}$	288	235.43	-13.08		
	298	209.31	-13.24	-40.12	-92.68
	308	78.52	-11.17		

3 结论

(1)GAC 较易吸附高氯酸盐, 准二级动力学模型能很好地描述 GAC 对 ClO_4^- 的吸附过程. 反应条件影响吸附, pH 为中性和 ClO_4^- 初始浓度较高时有利于吸附, 共存阴离子与 ClO_4^- 在 GAC 上形成竞争吸附的影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{BrO}_3^- \approx \text{Cl}^-$.

(2)试验浓度范围内 GAC 对水中 ClO_4^- 的吸附过程符合 Langmuir、Freundlich 和 Tempkin 3 种等温吸附模型, 温度为 288、298 和 308 K 时的饱和吸附容量分别为 13.00 、 11.21 和 $8.04\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 热力学分析说明 ClO_4^- 在 GAC 上的吸附是自发且放热的, 升温不利于吸附.

参考文献:

[1] Kirk A B. Environmental perchlorate: Why it matters[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, **567**(10): 4-12.

[2] Hurley K D, Shapley J R. Efficient Heterogeneous Catalytic Reduction of Perchlorate in Water[J]. Environmental Science and Technology, 2007, **41**(6): 2044-2049.

[3] Thrash J C, Van Trump J I, Weber K A, *et al.* Electrochemical Stimulation of Microbial Perchlorate Reduction[J]. Environmental Science and Technology, 2007, **41**(5): 1740-1746.

[4] Rajagopalan S, Anderson T A, Fahlquist L, *et al.* Widespread Presence of Naturally Occurring Perchlorate in High Plains of Texas and New Mexico[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(10): 3156-3162.

[5] 高乃云, 李富生, 汤浅晶, 等. 去除饮用水中高氯酸盐的研究进展[J]. 中国给水排水, 2003, **19**(7): 47-49.

[6] 刘勇建, 牟世芬, 林爱武, 等. 北京市饮用水中溴酸盐、卤代乙酸及高氯酸盐研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(2): 51-55.

[7] Shi Y L, Zhang P, Wang Y W, *et al.* Perchlorate in sewage sludge, rice, bottled water and milk collected from different areas in China[J]. Environment International, 2007, **33**(7): 955-962.

[8] Chen W F, Cannon F S, Rangel-Mendez J R. Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. I: Characterization of NH_3 thermally tailored GACs[J]. Water Research, 2005, **43**(3): 573-580.

[9] Parette R, Cannon F S. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants[J]. Water Research, 2005, **39**(16): 4020-4028.

[10] Na C, Cannon F S, Hagerup B. Perchlorate removal via iron-preloaded GAC and borohydride regeneration[J]. Journal of the American Water Works Association, 2002, **94**(11): 90-102.

[11] Chen W F, Cannon F S, Rangel-Mendez J R. Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. II: Perchlorate adsorption[J]. Water Research, 2005, **43**(3): 581-590.

[12] Le Leuch L M, Bandosz T J. The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons[J]. Carbon, 2007, **45**(3): 568-578.

[13] 孙庆业, 杨林章. 改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附[J]. 环境科学, 2007, **28**(6): 1300-1304.

[14] Lin Y, Cui X, Bontha J. Electrically Controlled Anion Exchange Based on Polypyrrole and Carbon Nanotubes Nanocomposite for Perchlorate Removal[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(12): 4004-4009.

[15] Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon[J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(1): 14-21.

[16] Septhum C, Rattanaphani S, Bremner J B, *et al.* An adsorption study of $\text{Al}(\text{III})$ ions onto chitosan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **148**(1-2): 185-191.

[17] Tan A W, Hameed B H, Ahmad A L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, **127**(1-3): 111-119.

[18] Sheha R R, Metwally E. Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143**(1-2): 354-361.

[19] Li Y H, Di Z, Ding J, *et al.* Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes[J]. Water Research, 2005, **39**(4): 605-609.

[20] 张增强, 张一平. 几个吸附等温模型热力学参数的计算方法[J]. 西北农业大学学报, 1998, **26**(2): 94-98.

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

[22] Yue Q Y, Li Q, Gao B Y, *et al.* Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes[J]. Applied Clay Science, 2007, **35**(3-4): 268-275.