

# 不同吸附材料对水中高氯酸盐的去除效果比较研究

于哲, 陈维芳, 王宏岩, 林淑英

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

**摘要:** 首先通过高氯酸盐的吸附平衡实验, 比较8种不同吸附材料的吸附能力。实验结果表明: 对高氯酸盐吸附, Langmuir模型拟合效果要优于 Freundlich模型, 吸附类型主要为单层吸附。对不同吸附材料的高氯酸盐吸附自由能计算也得出, 高氯酸盐的吸附主要为化学吸附。8种材料吸附能力由大到小依次为: 阴离子交换树脂 > 木质活性炭 > 椰壳活性炭 > 煤质活性炭 > 壳聚糖 > 沸石 > 膨润土 > 颗粒氢氧化铁。研究中还对高氯酸盐的吸附动力学进行探讨。并对吸附动力结果进行了一级和二级动力学方程拟合。二级拟和的线性相关系数明显高于一级。说明不同材料对本研究中所使用的高氯酸盐的吸附更符合二级动力学方程。对吸附速率的比较则得出, 阴离子交换树脂和活性炭的吸附速率要明显高于其他吸附材料。

**关键词:** 水污染; 高氯酸盐; 吸附剂; 吸附能力; 水处理

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)04-0180-04

## Comparative study on removal effect of perchlorate in water by different adsorbents

YU Zhe, CHEN Weifang, WANG Hongyan, LIN Shuying

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The paper compared the adsorption capacity of 8 different adsorbents for perchlorate through adsorption isotherm test. Results indicate that perchlorate adsorption effect of Langmuir model is much better than that of Freundlich. The adsorption type of Perchlorate is single layer. The free energy of adsorption of different adsorption materials of perchlorate was calculated. The adsorption of perchlorate is chemical adsorption. As far as adsorption capacities is concerned for these 8 adsorbents, it follows the order of anion exchange resin > wood-based activated carbon > coconut-based activated carbon > coal-based activated carbon > chitosan > zeolite > bentonite > granular ferric hydroxide. The kinetics of perchlorate adsorption was also studied in this research. Results were fitted to pseudo-first order and pseudo-second order kinetics. Pseudo-second order reaction showed a much higher correlation coefficient than first order which indicates that the adsorption of perchlorate of different materials accord with the equation of second dynamic. The adsorption rate of anion exchange resin and activated carbon is much higher than that of other materials.

**Key words:** water pollution; perchlorate; adsorbent; adsorption capacity; water treatment

## 1 概述

高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )是高氯酸形成的盐类,高氯酸根离子为四面体型,其中氯的氧化态为+7。作为一种强氧化剂,高氯酸盐可用于火箭、导弹或者烟花的固体推进器中。它也可以作为媒染剂用于纺织印染、电镀、橡胶、油漆工业<sup>[1]</sup>。

高氯酸盐是一种新型的持久性污染物质,分子量小、溶解性好,在水中高氯酸盐很稳定,不挥发,在地表或地下水环境中扩散速度快,残存时间长,从而极易使饮用水水源受到污染<sup>[2]</sup>。高氯酸盐离子的电荷和离子半径与碘离子非常接近,与碘离子竞争进入哺乳动物和人体的甲状腺,较低浓度的高氯酸盐便可以干扰人体甲状腺的正常功能<sup>[3]</sup>。美国的

收稿日期:2013-03-17; 修回日期:2013-04-03

基金项目:国家自然科学基金项目(81075233);上海市科学技术委员会浦江人才计划(10PJ1407900);上海教委科研创新项目(11YZ115)

作者简介:于哲(1989-),男,河南人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

通讯作者:陈维芳(1972-),女,浙江诸暨人,博士,副教授,主要从事水和废水方面的研究。

许多州已经对环境水和饮用水中的高氯酸盐的浓度做出了建议性的临时规定,美国国家环保局将其列入饮用水污染物候选名单。并在2005年将高氯酸盐的参考剂量(reference dose, RfD)定为0.007 mg/(kg·d)(相当于24.5 μg/L)浓度范围<sup>[4]</sup>。

随着高效灵敏的分离检测方法的发展,研究人员在多种环境介质中都检测到了高氯酸根,其环境污染问题引起了广泛的关注。国内对水环境中的高氯酸盐污染研究主要集中在地下水、地表水、饮用水和瓶装水几个方面。刘勇建等<sup>[5]</sup>采集了北京市水厂源水、各工艺出水及市售瓶装水共139个样品,其中75%的样品检出高氯酸盐。

目前,去除高氯酸盐常用的技术包括物理去除(吸附、离子交换和膜技术等)、化学还原和生物处理技术<sup>[6-9]</sup>。其中,吸附法由于其工艺简便,去除完全,处理过程不会形成二次污染而受到越来越多的青睐。随着各种高效吸附剂的开发与应用,吸附工艺成本进一步降低。吸附剂种类繁多,固体吸附剂可以分为碳吸附剂(如活性炭)、矿物吸附剂(如金属氧化物、膨润土)及其他吸附剂(如壳聚糖、离子交换树脂)。本文比较了8种不同吸附材料对高氯酸盐的吸附能力,分析高氯酸盐的主要吸附机理。为将来选择适合去除高氯酸盐的吸附材料提供理论和实验依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验材料

实验中所用的3种活性炭(分别为椰壳、煤质和木质)、沸石、颗粒铁氢氧化物、壳聚糖和氯型717阴离子交换树脂来自国药集团化学试剂有限公司;膨润土则来自上海试四赫维化工有限公司。其中颗粒铁氢氧化物的铁含量为52%~60%;离子交换树脂含水量40%~50%。实验所用的高氯酸盐溶液由高氯酸钾配制( $\text{KClO}_4 > 99.5\%$ ,分析纯),高氯酸钾试剂来自于国药集团化学试剂有限公司。

### 2.2 实验方法

2.2.1 吸附平衡实验 分别称取0.05、0.1、0.2、0.5、1、2和5 g吸附剂与锥形瓶中,加入200 mL浓度为20 mg/L的高氯酸盐溶液。混合液于振荡器(25℃,120 r/min)中振荡24 h后过滤并检测滤液中的高氯酸盐浓度。

实验结果分别用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型进行拟合<sup>[10]</sup>。 Freundlich 经验公式:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (1)$$

式中:  $q_e$  为平衡时吸附量,mg/g;  $C_e$  为平衡时溶液中高氯酸盐浓度,mg/L;  $K, 1/n$  为吸附常数。

Langmuir 吸附等温公式:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

式中:  $q_{\max}$  为最大吸附量,mg/g;  $b$  为与吸附能有关的常数。

2.2.2 吸附动力学实验 分别称取0.5 g吸附材料于8个锥形瓶中,再加入200 mL浓度为100 μg/L的高氯酸盐溶液。将锥形瓶放入振荡器中振荡,在10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h和24 h分别取出其中一个,将吸附剂过滤分离后检测滤液中高氯酸盐浓度。

实验结果用一级和二级吸附动力学模型模拟<sup>[11]</sup>。

一级动力学:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

二级动力学:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中:  $q_e$  为平衡时吸附量,mg/g;  $q_t$  为  $t$  时刻吸附量,mg/g;  $k_1, k_2$  为一级和二级吸附速率常数,单位分别为1/min和mg/(g·min)。

2.2.3 检测方法 高氯酸盐离子浓度用戴安 Dionex ICS2100 离子色谱仪检测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 高氯酸盐的吸附平衡实验

研究中通过吸附平衡实验来具体评价不同吸附材料对高氯酸盐的吸附能力。图1为8种材料对高氯酸盐的吸附等温线。

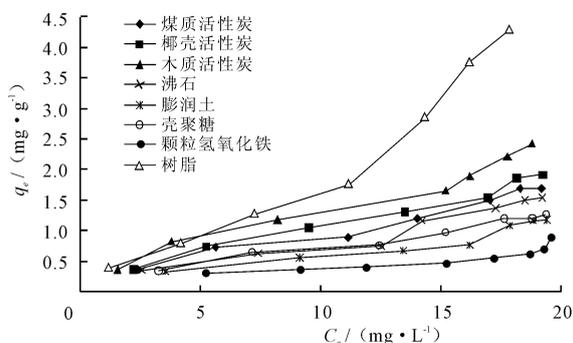


图1 不同吸附材料对高氯酸盐的吸附等温线

等温吸附结果分别用 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型进行拟合。表1为8种材料分别用 Langmuir

和 Freundlich 拟合后的吸附参数。从表中可以看出,等温实验结果用 Langmuir 拟合的相关系数  $R^2$  普遍要好于 Freundlich 拟合。这说明在实验浓度范围内,较之于 Freundlich 模型,Langmuir 模型能更好的描述 8 种材料对水中高氯酸盐的等温吸附过程。Langmuir 吸附模型假设被吸附的吸附质分子之间没有相互作用力,且在吸附剂表面只形成单分子层。Xu 等的研究也表明,水中高氯酸盐基本以阴离子形式存在,其吸附去除主要通过离子交换或静电吸引作用,其吸附情况更符合 Langmuir 单层吸附<sup>[12]</sup>。同时,从最大吸附量  $q_{\max}$  可以看出,8 种材料的吸附能力依次为阴离子交换树脂 > 木质活性炭 > 果壳活性炭 > 煤质活性炭 > 壳聚糖 > 沸石 > 膨润土 > 颗粒氢氧化铁。阴离子交换树脂效果最好,是颗粒氢氧化铁的 4 倍以上。

表 1 高氯酸盐吸附等温参数 L/mg, mg/g

吸附材料 种类	Langmuir			Freundlich		
	$b$	$q_{\max}$	$R^2$	$K$	$1/n$	$R^2$
果壳活性炭	0.062	2.72	0.98	0.19	0.73	0.87
煤质活性炭	0.063	2.96	0.99	0.22	0.70	0.58
木质活性炭	0.110	2.57	0.94	0.29	0.64	0.83
沸石	0.080	2.08	0.93	0.16	0.74	0.73
膨润土	0.070	1.65	0.92	0.12	0.72	0.90
壳聚糖	0.050	2.24	0.98	0.15	0.71	0.62
颗粒氢氧化铁	0.070	1.10	0.94	0.09	0.69	0.81
阴离子交换树脂	0.070	4.42	0.96	0.26	0.90	0.65

注:K 单位为  $\left[\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)^{1/n}$ 。

### 3.2 高氯酸盐吸附自由能

Langmuir 模型中  $q_{\max}$  表示吸附剂的最大吸附能力,而  $b$  则与吸附自由能有关。吸附自由能可以根据下式计算<sup>[13]</sup>:

$$\Delta G_{ads}^0 = -2.303RT \log b \quad (5)$$

式中: $b$  为 Langmuir 吸附常数, L/mmol。

液相中吸附自由能  $\Delta G_{ads}^0$  又可以进一步用下式表示:

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{chem}^0 + \Delta G_{coul}^0 + \Delta G_{solv}^0 \quad (6)$$

式中:  $\Delta G_{chem}^0$ 、 $\Delta G_{coul}^0$ 、 $\Delta G_{solv}^0$  分别代表吸附化学能,库仑静电吸附能和二级溶解能,库仑静电吸附能根据界面电动势来计算,而二级溶解能则为离子通过自己的水合层和吸附材料表面的水合层到达固体表面所需的能量。水溶液中高氯酸盐在固体表面的吸附时  $\Delta G_{coul}^0$  和  $\Delta G_{solv}^0$  分别为  $-2.17$  kJ/mol 和  $1.58$  kJ/mol<sup>[14]</sup>。表 2 为根据式(5)和(6)计算所得的吸附自由能和吸附化学能。

表 2 高氯酸盐的吸附自由能

材料	$\Delta G_{ads}^0$	$\Delta G_{coul}^0$	$\Delta G_{solv}^0$	$\Delta G_{chem}^0$
果壳活性炭	-10.03	-2.17	1.58	-9.61
煤质活性炭	-10.33	-2.17	1.58	-9.68
木质活性炭	-13.42	-2.17	1.58	-12.84
沸石	-11.31	-2.17	1.58	-10.72
膨润土	-10.75	-2.17	1.58	-10.17
壳聚糖	-9.47	-2.17	1.58	-8.88
颗粒氢氧化铁	-10.66	-2.17	1.58	-10.07
阴离子交换树脂	-11.11	-2.17	1.58	-10.52

从表 2 可以看出,高氯酸盐吸附过程中主要的能量变化为化学能,说明吸附过程中吸附剂和吸附质之间的化学作用是主要的吸附机理。也就是说,高氯酸盐的吸附过程是一个化学吸附的过程。因此,对高氯酸盐的吸附来说,吸附剂的选择非常重要。吸附剂如阴离子交换树脂或活性炭由于有官能团存在,更易于化学吸附发生,因此,吸附能力也相对较强。

### 3.3 高氯酸盐的吸附动力学

图 2 是吸附材料对高氯酸盐的去除率随时间的变化曲线。高氯酸盐的起始浓度为  $100 \mu\text{g/L}$ ,溶液的 pH 保持在 7.0。氯型 717 阴离子交换树脂对高氯酸盐的吸附去除在 2 h 左右去除率基本已达到 80%,经过 4 h 后,去除率 > 95%。说明该阴离子交换树脂对微污染的高氯酸盐的去除比较完全。与此相比,活性炭的吸附速率要低于阴离子交换树脂,3 种活性炭中木质活性炭表现最好,但其对高氯酸盐吸附去除在 2 h 后就达到约 60%,反应时间再增加,去除率不再发生很大变化,经 24 h 后,去除率也均未超过 80%。膨润土、壳聚糖、沸石和氢氧化铁对高氯酸盐的吸附能力较差,4 种材料经 24 h 吸附后,对高氯酸盐的去除率均未超过 40%,去除能力有限。

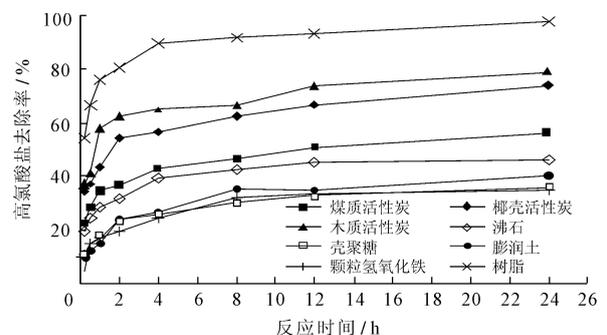


图 2 高氯酸盐的吸附去除率随时间变化

实验结果经一级和二级动力学模型模拟得出 8 种材料吸附高氯酸盐的动力学参数(表 3)。由一

级反应和二级反应拟合相关系数  $R^2$  可知,实验数据与二级动力学模型拟合较好( $R^2 > 0.92$ )。表中  $k_1$  和  $k_2$  值为分别为一级和二级动力学的速率常数。

表3 高氯酸盐的吸附动力学参数

吸附材料	$\mu\text{g/g}, \text{min}^{-1}, \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$					
	一级动力学			二级动力学		
	$q_e$	$k_1$	$R_2$	$q_e$	$k_2$	$R_2$
果壳活性炭	4.79	0.043	0.62	9.43	21.25	0.95
煤质活性炭	5.56	0.023	0.67	11.38	25.62	0.94
木质活性炭	6.24	0.026	0.85	15.87	18.33	0.99
壳聚糖	4.58	0.030	0.75	7.43	11.22	0.97
沸石	6.89	0.0023	0.64	14.97	10.61	0.99
膨润土	5.44	0.0027	0.39	8.39	9.85	0.92
颗粒氢氧化铁	4.82	0.0041	0.25	7.28	12.65	0.96
离子交换树脂	5.72	0.0030	0.65	19.69	23.75	0.95

从吸附速率常数看,阴离子交换树脂和活性炭的去除速率常数最高,可以达到  $18.00 \sim 25.62 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。这可能与阴离子树脂和活性炭的孔径结构有关系,树脂和活性炭分别有很好的孔隙分布,易于离子进行扩散。而膨润土由于主要是层间吸附,扩散过程缓慢,因此,二级吸附速率常数仅为  $9.85 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

## 4 结 语

不同吸附剂对高氯酸盐的吸附能力不同。研究中用吸附平衡实验对吸附能力进行比较,8种吸附剂对高氯酸盐的吸附能力由大到小依次为:阴离子交换树脂、木质活性炭、果壳活性炭、煤质活性炭、壳聚糖、沸石、膨润土和氢氧化铁。同时,高氯酸盐的吸附更符合 Langmuir 模型,主要为单层吸附。而从吸附自由能的计算可以得出,高氯酸盐吸附去除主要为化学吸附。吸附动力学实验则证明高氯酸盐的吸附比较符合二级吸附反应。高氯酸盐在阴离子交换树脂和活性炭上的吸附最快,二级吸附速率常数达到  $18.33 \sim 25.62 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。从对吸附能力和吸附速率的总结可以看出,阴离子交换树脂从吸附能力和吸附速率都要高于其他吸附剂。高氯酸盐对吸附剂的要求较高,要达到有效吸附,必须选择阴离子交换树脂等对高氯酸盐阴离子有专门性吸附的吸附剂。

## 参考文献:

[1] Urbansky E T, Schock M R. Issues in managing the risks associated with perchlorate in drinking water [J]. Journal

of Environment Management, 1999,56:79-95.

- [2] Kannan K, Praamsma M L, Oldi J F, et al. Occurrence of perchlorate in drinking water, groundwater, surface water and human saliva from India [J]. Chemosphere, 2009,76(1):22-26.
- [3] 顾华坚. 高氯酸盐对女性甲状腺功能的影响调查[J]. 中国现代医生, 2012,50(20):5-7.
- [4] Dasgupta P K, Dyke J V, Kirk A B, et al. Perchlorate in the United States. Analysis of relative source contributions to the food chain [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(21):6608-6614.
- [5] 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.
- [6] Wang D M, Huang C P. Electrodialytically assisted catalytic reduction (EDACR) of perchlorate in dilute aqueous solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2008,59(3):333-341.
- [7] Ye L, You H, Yao J, et al. Water treatment technologies for perchlorate: A review [J]. Desalination, 2012,298:1-12.
- [8] 吴春笃, 窦金亮, 许小红, 等. 椰壳基活性炭吸附高氯酸盐污染物的研究[J]. 工业安全与环保, 2012,38(5):15-17+48.
- [9] 王蕊, 刘菲, 张苑, 等. 环境介质中高氯酸盐污染及微生物修复技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2012,31(4):689-698.
- [10] Xie Y H, Li S Y, Liu G L, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on perchlorate adsorption by cross-linked quaternary chitosan [J]. Chemical Engineering Journal, 2012,192:269-275.
- [11] 魏立国, 解丽萍, 李哲, 等. 霍林河褐煤吸附铬离子的动力学分析[J]. 黑龙江科技学院学报, 2012,22(5):485-488.
- [12] Xu J H, Gao N Y, Deng Y, et al. Perchlorate removal by granular activated carbon coated with cetyltrimethyl ammonium chloride [J]. Desalination, 2011,275(1-3):87-92.
- [13] Mahnudov R, Huang C P. Selective adsorption of oxyanions on activated carbon exemplified by Filtrasob 400 (F400) [J]. Separation and Purification Technology, 2011,77(3):294-300.
- [14] Hristovski K, Westerhoff P, Moller T, et al. Simultaneous removal of perchlorate and arsenate by ion-exchange media modified with nanostructured iron (hydr) oxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,152(1):397-406.