活性炭表面物理化学性质对溴酸盐吸附的影响

刘彤冕,赵志伟,崔福义

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室,哈尔滨 150090,hit_zzw@163.com)

摘 要: 为了探求活性炭去除水中溴酸盐离子的吸附机理,研究活性炭表面物理化学性质对饮用水中溴酸盐去除的影响. 选取唐山炭、新华炭和默克炭 3 种活性炭作为实验用炭,重点考察 3 种活性炭表面孔径大小、官能团分布的异同对溴酸盐吸附的影响,测定了 3 种活性炭吸附溴酸盐的吸附等温线. 结果表明: 含有中孔数量最多的默克炭对溴酸盐的吸附能力最强. 此外,由于默克炭表面含有的内酯基官能团最多,也对溴酸盐的吸附能力起到了积极作用. 默克炭的对溴酸盐的吸附能力最强,而新华炭的吸附能力最弱,唐山炭介于二者之间.

关键词: 活性炭; 溴酸盐; 表面性质; 吸附

中图分类号: TU111.19 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)08-1274-04

The effect of the physical and chemical character of activated carbon surface on the bromate adsorption

LIU Tong-mian, ZHAO Zhi-wei, CUI Fu-yi

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, hit_zzw@163.com)

Abstract: In order to exploit the adsorption principle of bromate adsorbed onto the activated carbon, the effect of physical and chemical characters of the activated carbon surface on the bromate adsorption was studied. Tangshan activated carbon, Merck activated carbon and Xinhua activated carbon were compared in the experiment. Effects of the pore size and volume as well as the functional group distribution on the bromate adsorption were researched. The results show that Merck activated carbon which has the largest amount of mesopores has the best adsorption capability. Moreover, the surface of Merck activated carbon has the largest amount of lactones, which plays a positive role in the bromate removal. At last, the adsorption isotherms of the three activated carbons were measured. It is found that the adsorption of Merck activated carbon is the highest, that of Xinhua activated carbon is the lowest and that of Tangshan activated carbon is in the middle.

Key words: activated carbon; bromate; surface character; adsorption

随着我国国民经济的快速发展,人们对饮用水的水质要求也越来越高,因此臭氧氧化净水技术等饮用水深度处理的应用也越来越广泛. 但随着现代分析检测技术的进步和卫生毒理学研究的进展,臭氧在饮用水处理中产生的副产物的危害也逐步被认识和重视. 尤其是在臭氧化技术处理含溴离子原水时,经过一系列的复杂反应,会产生溴酸盐离子[1-4]. 而溴酸盐已经被证明是一种致癌物,主要会引起人体的肾脏、腹膜以及甲状腺的病变[5]. 世界卫生组织估计饮用水中溴酸盐的含量为 3 μg/L 时,人的癌症患病风险为 10^{-5}[6].

因此近年来各国学者针对饮用水中溴酸盐去除工艺和相关机理的开展了大量研究. 研究发现,活性炭吸附工艺是去除溴酸盐的有效工艺之一.

收稿日期: 2008-11-26.
基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B09, 2006BAJ08B02); 哈尔滨工业大学优秀青年教师培养计划资助(HITQNJS.2008.044).
作者简介: 刘彤冕(1973—),女,博士研究生;
崔福义(1958—),男,教授,博士生导师.

而且针对活性炭去除溴酸盐离子的反应机理做了相关研究. 研究发现,活性炭去除溴酸盐离子的能力与活性炭本身的性质和原水水质有关[7-8]. 此外还发现,活性炭表面是否有金属离子的存在不会对溴酸盐离子的吸附产生影响[9]. 关于活性炭表面的化学性质对溴酸盐吸附性能的影响的研究也已经开展[10].

本文针对活性炭表面的物理化学性质对活性炭去除溴酸盐性能的影响进行深入研究. 包括活性炭表面孔径大小和分布情况对溴酸盐吸附性能的影响; 各种官能组成的不同对溴酸盐吸附性能的影响. 为活性炭吸附溴酸盐工艺的实际应用提供理论基础.

1　实　验

1.1　材料

BrO_3^- 混合溶液的配制采用分析纯 $KBrO_3$ 试剂,按照适宜的比例在蒸馏水中按特定质量浓度进行配置.

实验中选取 3 种不同类型活性炭,分别为德国默克产品(AC_m) ,唐山产活性炭(AC_t) 和新华公司产活性炭(AC_x) . 各种炭的物理性质见表 1.

表 1　实验用 3 种活性炭的物理性质

炭种	平均粒径/ mm	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	填充密度/ ($g \cdot mL^{-1}$)	硬度/ (% min)	碘值/ ($mg \cdot g^{-1}$)	磨损值/ (% min)	灰分/ %	水分/ %
AC_m	1.2	1 197	0.42 ~ 0.63	97	1 275	62	< 3	1.3
AC_t	1.5	927	0.44 ~ 0.68	93	973	84	4.5	1.6
AC_x	1.4	963	0.38 ~ 0.59	91	981	90	6	2.5

实验之前,先将活性炭进行筛分,确保实验用的活性炭的平均粒度在 230 ~ 330 目之内. 然后用去离子水进行清洗. 清洗完毕后在 175 ℃温度下烘烤 1 周,去除活性炭表面的挥发性物质; 然后放入 105 ℃干燥箱内. 用之前放入干燥器内冷却至室温.

1.2　方法

活性炭表面物理化学性质的测定. 活性炭表面的孔径分布,大孔、中孔和微孔的数量均根据 N_2 在 77 K 条件下的吸附、脱附等温线测定. 实验中使用 Dollimore-Heal 法测定活性炭表面的孔径分布和中孔的数量[1]; 使用 T - 点法测定微孔的数量[2]. 活性炭的表面化学性质根据 Boehm 滴定法测定.

溴酸盐检测方法. 溴酸盐采用离子色谱检测法检测. 离子色谱: ICS - 3000. IonpacAS19 色谱柱,淋洗液为 30 mmol/L 的 KOH 溶液,流速为 0.9 mL/min,电导检测器,检测池温度为 30 ℃.

实验装置. 实验中,精确称取 50 mg 磨细的并烘干的颗粒活性炭,依次放入 10 个 150 mL 的细口瓶中,加入 100 mL 配好的原水($B_rO_3^-$ 质量浓度为 500 μg/L) ,盖好盖子,在数显恒温水浴振荡器中振荡,实验温度为 25 ℃,振荡方式采用的是往复式振荡. 每间隔一段时间取出一个细口瓶,过滤后测定溴酸盐. 取样时间分别为 15、30、45 min 及 1、1.5、2、2.5、3、4 h 和 5 h.

2　结果与讨论

2.1　活性炭表面的孔体积容量及官能团的种类

表 2 是 3 种活性炭表面孔体积容量和官能团的分布情况. 从表中可以看出,默克炭表面含有的羧基和内酯基最多,分别为 0.05 mmol/g 和 0.075 mmol/g,但是含有的碱性基团最少,只有 0.425 mmol/g. 而新华炭含有的碱性基团最多,达到了 0.925 mmol/g,其他官能团则具有最少的含有量. 唐山炭介于二者之间.

表 2　活性炭表面的孔体积容量与官能团的种类及含量

炭种	含量/ ($mmol \cdot g^{-1}$)				孔体积容量/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	
	羧基	内酯基	酚羟基	碱性基团	中孔	微孔
唐山炭	0	0.025	0.15	0.725	0.784	0.231
新华炭	0.025	0.025	0.1	0.925	0.721	0.344
默克炭	0.05	0.075	0.125	0.425	0.853	0.192

另外,默克炭表面含有的中孔数量最多,达到了 0.853 cm^3/g,但是含有的微孔最少,只有 0.192 cm^3/g. 而新华炭含有的微孔最多,中孔则具有最少的含有量. 唐山炭介于二者之间.

2.2　溴酸盐吸附性能曲线

图 1、图 2 分别为活性炭吸附量和溶液含量的比值随吸附时间的变化曲线和溶液中溴酸盐质量浓度随吸附时间的变化曲线.

从图 1 和图 2 可以看出,不同种类的活性炭对溴酸盐的吸附速度和去除效果是有所不同的. 唐山炭对溴酸盐的总的去除率为 63.4%,吸附后水中的溴酸盐为 183 μg/L,在对溴酸盐的吸附过

程中可以发现，吸附30 min后，C/C_0（活性炭吸附量/溶液中溴酸盐质量浓度）为0.53，GAC对水中的溴酸盐的去除率为34.6%，在随后的2 h，对其去除率都是小幅度的上升，到吸附3 h，去除率达到40.5%，基本达到稳定状态. 30 min内的去除率占总去除率的85.4%. 在吸附的3 h内，去除率占总去除率的93.7%. 可见，该活性炭吸附溴酸盐时，达到吸附饱和所需要的时间为3 h. 在30 min内，活性炭对溴酸盐的平均吸附速度为0.47 mg/(g·h)，5 h的平均吸附速度分别为0.63 mg/(g·h).

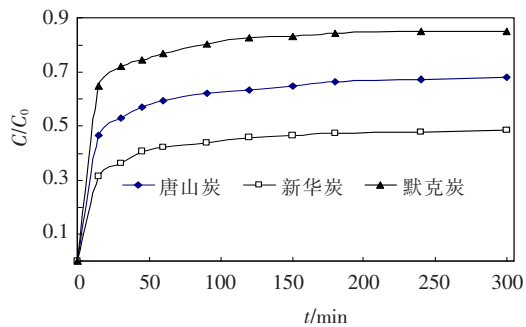


图1　活性炭吸附量和溶液含量的比值与吸附时间的关系

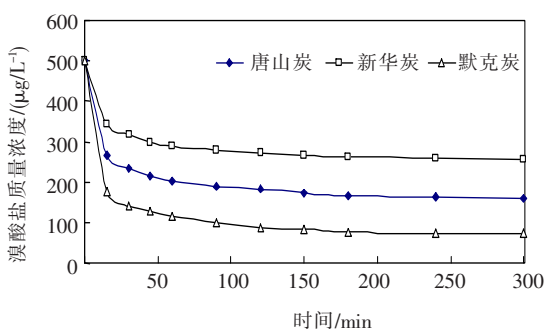


图2　溶液中溴酸盐质量浓度与吸附时间的关系

新华炭对水中溴酸盐的总去除率为31.6%. 吸附后的溴酸盐为342 μg/L. 在对溴酸盐的吸附过程中，15 min时，新华炭对溴酸盐的去除率达到31.6%. 平均吸附速度为0.35 mg/(g·h). 吸附的前15 min内平均吸附速度为0.63 mg/(g·h). 最大吸附速度出现在0～15 min.

默克炭对溴酸盐的总的去除率为82.8%，吸附后的溴酸盐为86 μg/L. 在对溴酸盐的吸附过程中，45 min时，默克炭对溴酸盐的去除率达到74.4%，占总去除率的89.8%. 平均吸附速度为0.83 mg/(g·h)，吸附的前45 min内的平均吸附速度为0.496 mg/(g·h). 因此该活性炭对溴酸盐的吸附效果要好于其他炭，并且在短时间内能达到良好的吸附效果.

默克炭对溴酸盐的吸附速度最快，30 min内对溴酸盐的去除率为72%. 在以后的4 h内，对其去除率都是小幅度上升，吸附4 h，去除率达到82.4%，基本达到稳定状态. 可见，该活性炭吸附溴酸盐时，达到吸附饱和所需要的时间为4 h. 在30 min内，活性炭对溴酸盐的平均吸附速度为0.72 mg/(g·h).

从实验结果可以看出，默克炭对溴酸盐的吸附能力最强，而新华炭的吸附能力最弱. 而这种实验结果与活性炭表面的性质是密不可分的.

国外学者经过实验已经证明，活性炭吸附溴酸盐的最大吸附量是和中孔数量呈正相关性，而本研究再次证明了这个观点. 通过检测发现，默克炭含有的中孔数量最多，实验结果发现默克炭对溴酸盐的吸附能力也最强. 而含有中孔数量最少的新华炭则具有最弱的吸附能力.

一般来说，活性炭表面含氧官能团中酸性化合物越丰富的活性炭在吸附极性化合物时应具有较高的效率，而碱性化合物较多的活性炭易吸附极性较弱或非极性物质.

默克炭的酸性基团中羧基和内酯基都要高于另两种炭，而碱性基团要少于其他炭，故在吸附溴酸盐极性物质时，具有较高的效率.

2.3　溴酸盐吸附等温线

本文用Freundlich公式来表征活性炭吸附溴酸盐的吸附等温线.

$$\lg q_e = \lg k_f + \left(\frac{1}{n}\right)\lg C_e.$$

其中：q_e为平衡吸附容量，mg/g；k_f为Freundlich系数，(mg/g)/(mg/L)$^{1/n}$；$\frac{1}{n}$为Freundlich指数；C_e为溶液平衡浓度，mg/L.

图3—图5分别为默克炭、新华炭和唐山炭的吸附等温线. 各炭的Freundlich吸附等温式参数如表3所示，由表3可知默克炭吸附等温线的斜率$1/n$最小，为0.177 3，次之为唐山炭，$1/n$为3.624，而新华炭$1/n$最大，达到6.912 9. 由前述各活性炭对溴酸盐吸附性能比较可知默克炭对溴酸盐吸附性能最好，唐山炭次之，新华炭最差. 可见，$1/n$可以反应活性炭对溴酸盐吸附性能，$1/n$越小，吸附性能越好. 反之，吸附性能越差.

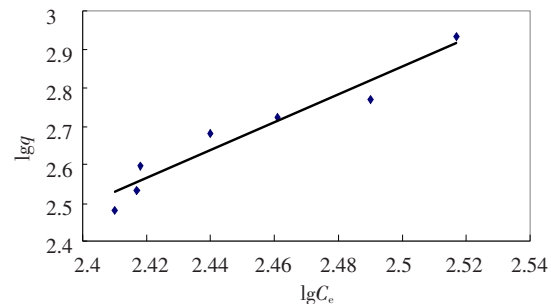


图3　唐山炭的吸附等温线

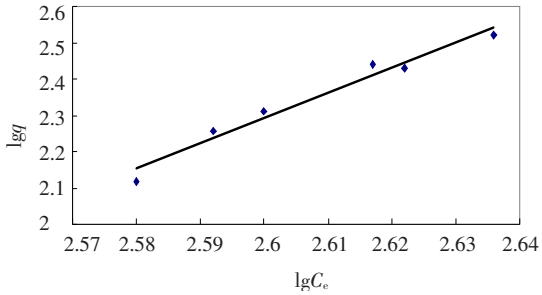


图 4　新华炭的吸附等温线

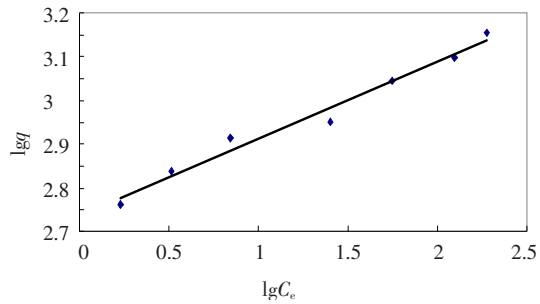


图 5　默克炭的吸附等温线

表 3　溴酸盐离子在活性炭上吸附平衡参数

炭种	$\log k_f$	$1/n$	R^2
默克炭	2.935 3	0.177 3	0.978
新华炭	−15.68	6.912 9	0.967 4
唐山炭	−6.202 6	3.624	0.937 7

3　结　论

1) 在活性炭吸附溴酸盐过程中，活性炭表面中孔的数量起到关键的作用. 经过检测，默克炭表面的中孔数量最多，唐山炭次之，新华炭最低. 实验结果发现，默克炭对溴酸盐的吸附能力最强，唐山炭次之，新华炭则最弱.

2) 默克炭的酸性基团中羧基和内酯基都要高于其他两种炭，而碱性基团要少于其他炭，故在吸附溴酸盐极性物质时，具有较高的效率，也是默克炭对溴酸盐离子吸附能力强的一个原因.

3) 通过对默克炭、新华炭和唐山炭的 Freundlich 吸附等温线比较发现，默克炭附等温线的斜率 $1/n$ 最小，而新华炭的 $1/n$ 最大，唐山炭介于二者之间. $1/n$ 越小，活性炭对溴酸盐的吸附性能越好.

参考文献:

[1] VON GUNTEN U, HOIGNÉ J. Bromate formation during ozonation of bromide containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 1234 – 1242.

[2] GLAZE W H, WEINBERG H S, CAVANAGH J E. Evaluating the formation of brominated DBPs during ozonation [J]. J Am Water Works Assoc, 1993, 85: 96 – 103.

[3] KRASNER S W. Formation and control of BrO^{3-} during ozonation of waters containing bromide [J]. J Am Water Works Assoc, 1993, 85: 73 – 80.

[4] SIDDIQUI M S, AMY G L. Factors affecting DBP formation during ozone bromate reactions [J]. J Am Water Works Assoc, 1994, 86: 63 – 72.

[5] DELKER D G. Molecular biomarkers of oxidative stress associated with bromate carcinogenicity [J]. Toxicology, 2006, 221: 158 – 165.

[6] WHO. Bromate in drinking water: background document for of WHO guidelines for drinking-water quality [R]. Veneva: WHO, 2005: 4 – 10.

[7] KIRISITS M J, SNOEYINK V L, KRUITHOF J C. The reduction of bromate by granular activated carbon [J]. Water Res, 2000, 34: 4250 – 4260.

[8] BAO M L. Removal of bromate ion from water using granular activated carbon [J]. Water Res, 1999, 33: 2959 – 2970.

[9] MILLER J, SNOEYINK V L, HARRELL S. The effect of granular activated surface chemistry on bromate reduction [C]//MINEAR R A, AMY G L. Disinfection by-products in drinking water treatment: the chemistry of their formation and control. Boca Raton: CRC Press, 1996: 293 – 309.

[10] SIDDIQUI M S, ZHAI W, AMY G L, *et al.* Bromate ion removal by activated carbon [J]. Water Res, 1996, 30: 1651 – 1660.

[11] DOLLIMORE D, HEAL G R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data [J]. J Appl Chem, 1964, 14: 109 – 114.

[12] LIPPENS B C, DE BOER J H. Studies on pore system in catalysts V: the *t* -method [J]. J Catal, 1965, 4: 319 – 323.

(编辑　魏希柱)