

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.1042

张莉祥, 杨志泉, 李婷, 等. 2015. 改性橘子皮对水中高氯酸盐及共存阴离子的竞争吸附研究[J]. 环境科学学报, 35(10): 3137-3143

Zhang L X, Yang Z Q, Li T, et al. 2015. Competitive adsorption of perchlorate and coexisting anions from water by modified orange peels[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(10): 3137-3143

改性橘子皮对水中高氯酸盐及共存阴离子的竞争吸附研究

张莉祥^{1,2}, 杨志泉^{1,2,*}, 李婷^{1,2}, 周少奇^{1,2}

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006

2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006

收稿日期: 2014-10-05 修回日期: 2014-12-02 录用日期: 2014-12-09

摘要:模拟多种阴离子共存的水体环境, 采用氨基改性处理后的橘子皮作为吸附剂, 研究其在不同离子共存条件下对高氯酸盐的竞争吸附. 分析在不同 pH 条件下, 竞争性阴离子对高氯酸盐吸附的影响; 探讨单、双组分体系下的热力学、动力学吸附机理; 采用红外光谱分析 (FTIR) 表征不同竞争吸附条件下吸附剂材料的结构特征. 结果表明, 不同 pH 范围内, 3 种阴离子与 ClO_4^- 发生竞争吸附, 其影响顺序不同: pH < 3 时, 其影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$; 3 < pH < 10 时, 其影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^-$; pH > 10 时, 3 种阴离子对 ClO_4^- 吸附的影响趋于相同. 单组分吸附下, 改性橘子皮对 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的最大吸附量分别为 217.72、134.97、89.9、65.79 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 竞争条件下, 共存阴离子对 ClO_4^- 吸附的影响顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$, 并且改性橘子皮对 ClO_4^- 的吸附符合 Freundlich 等温线模型及准二级动力学模型, 表明化学吸附为吸附的主要速率控制步骤. 红外光谱分析结果证明了 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 均在改性橘子皮吸附 ClO_4^- 的过程中发生了竞争吸附.

关键词:高氯酸盐; 改性橘子皮; 竞争吸附; 等温线模型; 动力学

文章编号: 0253-2468(2015)10-3137-07

中图分类号: X703

文献标识码: A

Competitive adsorption of perchlorate and coexisting anions from water by modified orange peels

ZHANG Lixiang^{1,2}, YANG Zhiquan^{1,2,*}, LI Ting^{1,2}, ZHOU Shaoqi^{1,2}

1. College of Environmental and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006

2. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education, Guangzhou 510006

Received 5 October 2014; received in revised form 2 December 2014; accepted 9 December 2014

Abstract: By simulating the water environment of multiple coexisting anions, the competitive adsorption of perchlorate on the orange peels modified by amion groups was investigated in the aqueous solution with various coexisting anions. Batch experiments were conducted to investigate the effects of competitive anions on the adsorption of perchlorate under different pH, the adsorption thermodynamics and kinetics in single and binary solutes. The characteristic of adsorbent was also analyzed by FTIR spectroscopy after competitive adsorption. The results showed that three anions had the effects in a different order for perchlorate adsorption in the different pH range. The order of competitive effect was $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$ at pH < 3. When 3 < pH < 10, the order was $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^-$. The effects of three anions on perchlorate adsorption tended to be equal at pH > 10. The maximum adsorption capacity for ClO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} by modified orange peels were 217.72、134.97、89.9、65.79 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in single-solute system, separately. The order of competitive anion in coexisting system was $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. The equilibrium data fit Freundlich isothermal model and pseudo second-order kinetic model well, and the chemisorption is the limit step for adsorption rate. The FTIR analysis results proved that NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} had all involved in competitive adsorption in the process of ClO_4^- adsorption by modified orange peels.

Keywords: perchlorate; modified orange peels; competitive adsorption; isothermal models; kinetic

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51008128); 中央高校基本科研业务费专项资金

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51008128) and the Foundational Research Funds for the Central Universities

作者简介: 张莉祥 (1990—), 男, E-mail: 497478068@qq.com; * **通讯作者 (责任作者)**, E-mail: zqyang@scut.edu.cn

Biography: ZHANG Lixiang (1990—), male, E-mail: 497478068@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail: zqyang@scut.edu.cn

1 引言 (Introduction)

高氯酸盐(ClO_4^-)是一种新型持久性无机污染物,被广泛用于火箭推进器、烟火制造、汽车气袋、皮革加工、橡胶制造等领域(Choi *et al.*, 2008; Sahu *et al.*, 2009).高氯酸盐具有高水溶性、低吸附性、高稳定性和高流动扩散性的特点(Yoon *et al.*, 2009),其在一般环境条件下可存在达数十年之久, ClO_4^- 在较低浓度范围内即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(Kirk, 2006).

目前,水中 ClO_4^- 的去除方法主要有:吸附法、离子交换法、生物修复法、膜分离法及化学还原法.吸附法和化学还原法处理效率低,离子交换法和膜分离法处理成本高,生物修复法环境影响因素较大,治理周期长(彭银仙等, 2011).因此,研究一种低成本、高效的 ClO_4^- 去除方法是十分迫切的.

橘子皮作为一种生活中常见的水果皮,其一般处置办法都是作为生活废物扔弃,这不仅对环境造成了污染,而且浪费了有用的资源,橘子皮中含有丰富的纤维素和木质素等有机成分,其可与一些化学试剂发生交联反应,从而制得有效的吸附剂材料,用于去除水中的污染物,这样达到了变废为宝,以废治废的目的.国内外报道了一些改性橘子皮吸附重金属的研究(Feng *et al.*, 2009),但在高氯酸盐吸附方面的研究尚无报道,此外,于哲等(2013)研究了一些常见吸附材料(木质活性炭、膨润土、壳聚糖等)对高氯酸盐的吸附效果,结果显示这些材料对高氯酸盐的最大单位吸附量为 $4.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,表明常见吸附材料对高氯酸盐的去除效果较差.本实验利用化学试剂与橘子皮发生反应,通过N,N-二甲基甲酰胺作为反应的溶剂;吡啶作为反应的催化剂;环氧氯丙烷作为反应的“桥”;二甲胺作为反应的引入基团,通过一系列反应后,橘子皮表面合成了叔胺盐基团,该基团上含有可交换的氯离子,从而合成了具有高效阴离子交换功能的改性橘子皮. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 是水体中常见的含氧阴离子,当它们以一定浓度存在水体中时会引起生态问题(Clark and Keller, 2012).考虑到常见废水中的复杂问题,本实验研究了 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 与 ClO_4^- 共存下改性橘子皮吸附 ClO_4^- 的影响实验,分别研究了在不同pH范围内对 ClO_4^- 吸附的影响;单、双组分体系下热力学、动力学的吸附机理以及利用红外光谱表征不同竞

争吸附条件下吸附剂材料的结构特征.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 材料

实验中所用的橘子皮由广东生产的柑橘所得,清洗干净后,干燥、粉碎后过40目筛备用.环氧氯丙烷,N,N-二甲基甲酰胺,吡啶,无水乙醇,高氯酸钠,硝酸钠,硫酸钠,磷酸钠等试剂均为国产分析纯,33%二甲胺水溶液为化学纯.实验用水为超纯水.

2.2 实验方法

2.2.1 改性橘子皮的制备 称取4g经预处理后过40目筛的橘子皮于三口圆底烧瓶中,加入60mL环氧氯丙烷和80mL N,N-二甲基甲酰胺混合搅拌,在100℃下恒温活化1h;然后加入催化剂(吡啶)15mL,在100℃下恒温催化1h;再缓慢加入30mL二甲胺,继续恒温100℃反应3h,冷却,静置片刻后,将产物分别用 $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液、 $\text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (质量分数50%)和 $c(\text{NaCl}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液清洗,然后抽滤,最好在60℃下干燥12h(Baidas *et al.*, 2011).

2.2.2 竞争吸附下,pH对吸附的影响 分别配置浓度为 $\text{ClO}_4^- (100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{NO}_3^- (100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$, $\text{ClO}_4^- (100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{SO}_4^{2-} (100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$, $\text{ClO}_4^- (100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{PO}_4^{3-} (100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 的溶液各100mL,分别配置6份置于锥形瓶中,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH将每组溶液中的pH分别调至2、4、6、8、10、12,再在各溶液中加入0.2g改性橘子皮,将所有配好的混合液置于恒温摇床中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 频率振荡,24h后,取样用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后分析 ClO_4^- 浓度.

2.2.3 单组分吸附等温线测定 将配置好的 $60 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ClO_4^- 溶液100mL放入含有0.2g改性橘子皮的锥形瓶中,在30℃条件下振荡24h,然后膜滤测定 ClO_4^- 的浓度.

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 吸附等温线的测定方法同上.

2.2.4 双组分吸附等温线测定 配置浓度为60、80、100、200、300、400、500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ClO_4^- 溶液,再分别加入浓度为60、80、100、300、500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NO_3^- 的5个系列溶液,各溶液的体积均为100mL,在各溶液中加入0.2g改性橘子皮,将混合液置于恒温(30℃)条件下振荡24h,然后膜滤测定溶液中 ClO_4^- 和 NO_3^- 的浓度.

SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 分别与 ClO_4^- 共存下的吸附等温线

测定方法同上。

2.2.5 吸附动力学 配置浓度为 ClO_4^- ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) + NO_3^- ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液 100 mL , 加入 0.2 g 改性橘子皮, 将混合液置于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 转速 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床振荡, 期间定时取样, 膜滤后分析 ClO_4^- 浓度。

SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 分别与 ClO_4^- 共存下的吸附动力学测定方法同上。

2.3 分析方法 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{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 AS20 ($4 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}$) 色谱柱和 AG20 ($4 \text{ mm}\times 50 \text{ mm}$) 保护柱, $200 \mu\text{L}$ 大体积定量环进样, 淋洗液 NaOH 浓度为 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 抑制电流为 87 mA 。

2.4 计算方法

按下式计算改性橘子皮对阴离子的吸附量:

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

式中, q_e 为平衡时改性橘子皮对阴离子的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 、 C_e 分别为吸附前后溶液中阴离子的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (mL); m 为改性橘子皮质量 (g)。

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 材料的 Zeta 电位

图 1 为改性前后橘子皮及吸附 ClO_4^- 后橘子皮的 Zeta 电位与 pH 的关系图。由图可以看出, pH 在 $3\sim 11$ 范围内, 改性前橘子皮的 Zeta 电位都是负值, 并且随着 pH 的增加, 橘子皮的 Zeta 电位不断降低。然而, 改性后橘子皮的 Zeta 电位变为正值, 这是由

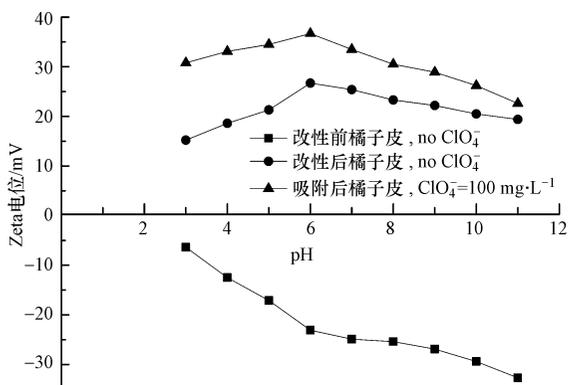


图 1 pH 对橘子皮 Zeta 电位的影响

Fig.1 Effect of pH on Zeta potential of orange peel in aqueous suspension

于氨基基团嫁接到橘子皮上的缘故, 并且从图中可以看出, 改性后橘子皮的 Zeta 电位的大小随 pH 的变化不明显。吸附 ClO_4^- 后的改性橘子皮, 其表面 Zeta 电位相比吸附前有所增加, 这表明改性橘子皮吸附 ClO_4^- 不是由静电吸附的机制所决定 (Xu *et al.*, 2013)。

3.2 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 共存下, 溶液 pH 对 ClO_4^- 吸附的影响

图 2 为初始浓度均为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 分别与 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 共存时, 不同 pH 条件下的 ClO_4^- 吸附效果情况。由图可见, 在 $\text{pH} < 4$ 时, 随着 pH 的增加, 共存离子影响下的 ClO_4^- 的吸附量均不断增加, 这是由于在极酸条件下, ClO_4^- 可能有一部分以 HClO_4 的形式存在, 从而会降低 ClO_4^- 的吸附量, 另外, 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; 当 $4 < \text{pH} < 10$ 时, 3 种共存离子分别存在下, ClO_4^- 的吸附量均趋于稳定, 表明在此 pH 范围内, ClO_4^- 吸附量的大小主要取决于竞争离子的种类; 当 $\text{pH} > 10$ 时, 3 种共存离子分别存在下, ClO_4^- 的吸附量迅速下降, 这是由于溶液中大量 OH^- 与 ClO_4^- 发生竞争吸附, 占据了改性橘子皮表面的大部分交换位点, 从而减少了 ClO_4^- 的吸附量。

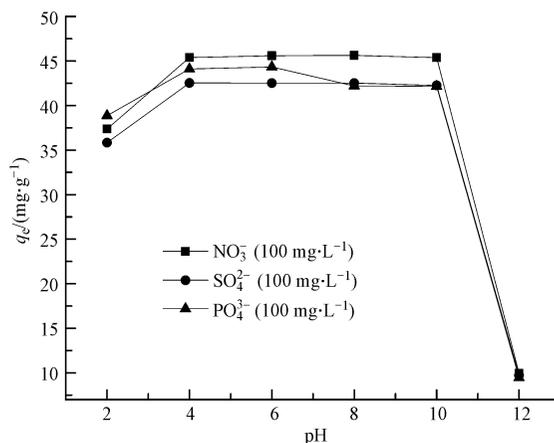


图 2 不同竞争离子在不同 pH 范围内对 ClO_4^- 吸附的影响

Fig.2 The effect of different anions for perchlorate adsorption at different pH range

3.3 不同 pH 条件下, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对 ClO_4^- 吸附的影响

由图 2 可见, 在 $\text{pH} < 3$ 时, 竞争离子对 ClO_4^- 的影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$, 由于离子价态因素的影响, 高价态的离子对 ClO_4^- 的吸附影响更大, 然而

当 $\text{pH} < 3$ 时, PO_4^{3-} 主要以 H_3PO_4 , H_2PO_4^- 形式存在 (Wang *et al.*, 2013), 导致其对 ClO_4^- 的吸附影响最小.

当 $3 < \text{pH} < 10$ 时, 3 种共存离子的 ClO_4^- 的竞争影响趋于稳定状态, 并且此时竞争离子对 ClO_4^- 的影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^-$, 在此 pH 范围内, 溶液中 PO_4^{3-} 主要以 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 的形式存在 (Wang *et al.*, 2013), 其影响效果小于 SO_4^{2-} , 大于 NO_3^- .

当 $\text{pH} > 10$ 时, 3 种共存离子对 ClO_4^- 的吸附竞争影响趋于相同, 并且随着 pH 的增加, ClO_4^- 的吸附量迅速下降. 这是由于此时大量 OH^- 与 ClO_4^- 发生竞争吸附导致 3 种共存离子对 ClO_4^- 的竞争作用被掩盖了.

3.4 单组分平衡吸附

图 3 所示为 ClO_4^- 在单一组分系统中吸附等温线的非线性拟合曲线, 表 1 为模拟后的 Langmuir 和 Freundlich 吸附常数和相关系数. 两种模型的公式如下 (卢宁等, 2008):

Langmuir 吸附模型:

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

Freundlich 模型:

$$q_e = K_f C_e^n \quad (3)$$

式中, q_{\max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为 Langmuir 吸附等温线的饱和吸附量; b 为 Langmuir 常数. 公式 (3) 中, K_f 和 n 均为 Freundlich 常数.

从表 1 中可以看出, 改性橘子皮吸附 ClO_4^- 更符合 Freundlich 模型 ($R^2 > 0.99$), 表明改性橘子皮吸附 ClO_4^- 是不均匀的吸附, 在低浓度时, 吸附剂表面有足够多的活性位点, 此时模型符合吸附的结果; 在高浓度时, 吸附剂表面活性位点趋于饱和, 此时模

型将不再代表吸附的结果, 等温线达到一个稳定的状态 (Wu *et al.*, 2002). 另外, 由图 3 可以看出改性橘子皮对 ClO_4^- 的最大单位吸附量超过了 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 于哲等人 (2013) 研究的一些材料对高氯酸盐的去除效果相比, 改性橘子皮对 ClO_4^- 的吸附能力远大于常用的吸附材料, 这主要是由于橘子皮通过改性处理, 其表面引入了大量可交换的氯离子, 因此, 大幅度提高了其对 ClO_4^- 的吸附能力.

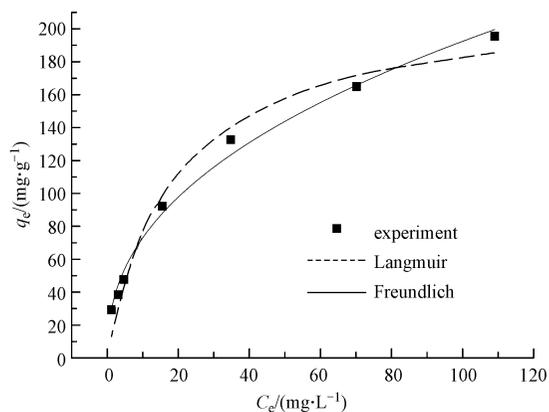


图 3 改性橘子皮对 ClO_4^- 的吸附等温线 ($T = 30^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7.0 \pm 0.5$)

Fig.3 The adsorption isotherm of perchlorate by modified orange peels ($T = 30^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7.0 \pm 0.5$)

表 1 也给出了其它 3 种阴离子的拟合结果, 从表中可知, 3 种阴离子的等温线拟合结果均更符合 Freundlich 模型. 考虑到 4 种阴离子拟合得到的 Langmuir 模型拟合常数属于同一数量级 (Wu *et al.*, 2002), 并且拟合得到的相关系数在 0.9 左右, 因此, 比较最大吸附量 q_{\max} 可得出改性橘子皮对 4 种阴离子的吸附程度, 其顺序为 $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$, 这是由于不同阴离子在改性橘子皮上的吸附自由能不同所决定的 (Clark and Keller, 2012).

表 1 单一组分系统中各阴离子的 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数

Table 1 The Langmuir and Freundlich isotherm parameters of various anions in single-solute system

阴离子	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	$K_F/$ ($\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$)	n	R^2
ClO_4^-	217.72	0.052	0.973	27.74	0.421	0.991
NO_3^-	134.97	0.017	0.941	9.53	0.453	0.981
SO_4^{2-}	89.9	0.454	0.877	35.73	0.181	0.968
PO_4^{3-}	65.79	0.179	0.953	27.30	0.159	0.910

3.5 双组分竞争吸附

竞争吸附实验被用来决定不同吸附质在吸附

剂表面的竞争程度. 图 4 分别为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 与 ClO_4^- 共存下, 改性橘子皮对 ClO_4^- 的吸附量, 从图中

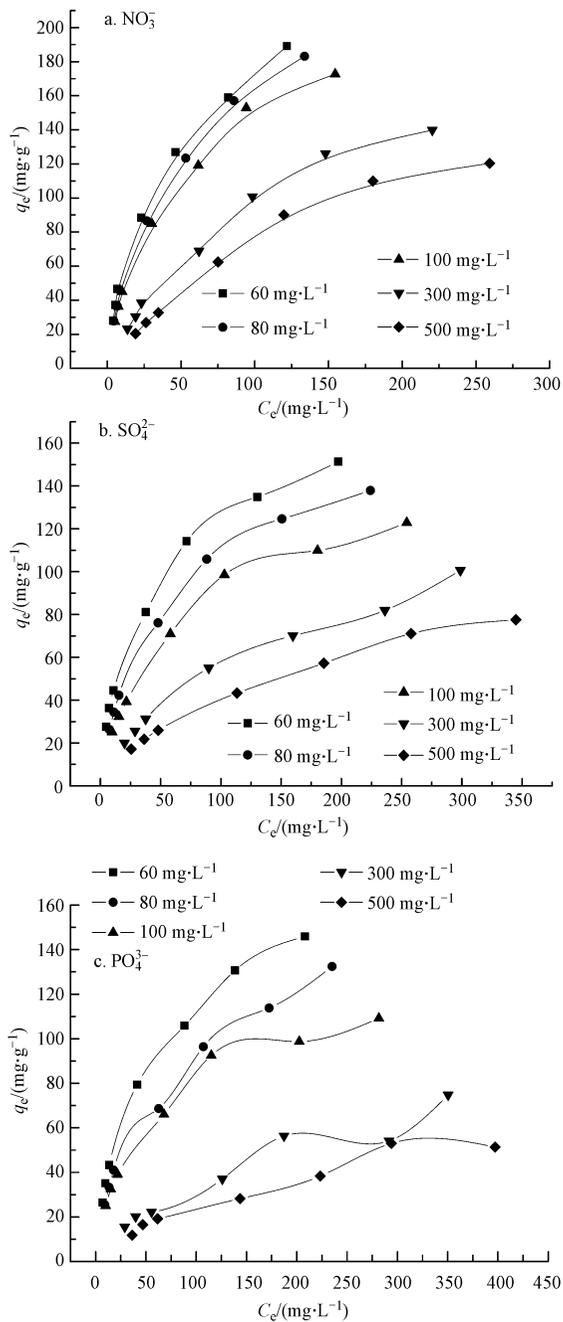


图4 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 存在下,改性橘子皮对 ClO_4^- 的吸附量
Fig.4 Amount of ClO_4^- adsorbed by modified orange peels in the presence of NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}

可以看出,随着3种阴离子的浓度不断增加, ClO_4^- 的吸附量逐渐减小,而且当浓度达到300 mg·L⁻¹时, ClO_4^- 的吸附量发生明显的下降,说明高浓度的竞争阴离子大大增加了与 ClO_4^- 在改性橘子皮上的竞争作用。从图4可以看出,3种阴离子对 ClO_4^- 的竞争影响顺序是: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$,并且竞争离子浓度越高表现的越明显,这可能是由于高价态阴离子相比于

低价态阴离子具有更高的交换势,其与改性橘子皮具有更强的亲和力,因此,对 ClO_4^- 的吸附影响更大。综上结果表明,竞争条件下,改性橘子皮对 ClO_4^- 的吸附结果由改性橘子皮与竞争离子的亲和力及竞争离子的浓度共同决定。

在 ClO_4^- (100 mg·L⁻¹)、 NO_3^- (100 mg·L⁻¹)、 SO_4^{2-} (100 mg·L⁻¹)、 PO_4^{3-} (100 mg·L⁻¹)、 ClO_4^- (100 mg·L⁻¹) + NO_3^- (100 mg·L⁻¹)、 ClO_4^- (100 mg·L⁻¹) + SO_4^{2-} (100 mg·L⁻¹)、 ClO_4^- (100 mg·L⁻¹) + PO_4^{3-} (100 mg·L⁻¹)体系下,吸附剂对吸附质的总吸附量分别是47.7、39.1、48.5、44.8、78.4、81.0、73.0 mg·g⁻¹。实验结果表明在双组分吸附系统下吸附剂的总吸附量要高于单组分吸附下的吸附量,这说明吸附剂表面的一些位点对于某些特定阴离子具有更强的吸附性,相似的结果被(Hingston *et al.*, 1971)和(Violante *et al.*, 1991)所发现,在 PO_4^{3-} + AsO_4^{3-} 、 PO_4^{3-} + SeO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} + $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 3种体系下,混合离子占据吸附剂的位点要多于单一离子占据的位点。

在所有的二元组分系统中,随着 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度的增加, ClO_4^- 的吸附量是不断减少的,并且3种阴离子竞争吸附下, ClO_4^- 吸附的等温线形状是相似的。用Freundlich模型拟合各条件下 ClO_4^- 的吸附等温线,拟合参数见表2。从表2中可以看出,在3种阴离子竞争条件下,参数 n 随着竞争离子的浓度不断增加而增大,然而参数 K 的值逐渐减小,这表明竞争离子浓度越大,其对 ClO_4^- 的吸附影响也越大(Wu *et al.*, 2002)。相比于在单组分系统吸附下,

竞争离子浓度/ (mg·L ⁻¹)	60	80	100	300	500
$\text{ClO}_4^- + \text{NO}_3^-$					
K	17.80	15.52	15.01	6.09	4.17
n	0.497	0.512	0.495	0.592	0.618
R^2	0.992	0.991	0.983	0.975	0.965
$\text{ClO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$					
K	17.28	13.17	10.91	4.17	2.94
n	0.419	0.444	0.446	0.555	0.566
R^2	0.982	0.979	0.966	0.989	0.994
$\text{ClO}_4^- + \text{PO}_4^{3-}$					
K	13.66	9.81	11.84	2.21	1.64
n	0.451	0.478	0.402	0.591	0.588
R^2	0.987	0.995	0.962	0.934	0.950

ClO_4^- 在二元系统吸附中的 n 值更大,但是 K 值却更小,这也表明 ClO_4^- 的吸附受共存离子的影响。

3.6 吸附动力学

在室温 (30 °C) 下,研究 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 分别与 ClO_4^- 共存下,改性橘子皮对 ClO_4^- 的吸附动力学,3 种阴离子分别与 ClO_4^- 竞争吸附下, ClO_4^- 的吸附量与时间的关系如图 5 所示。采用准二级动力学方程对实验数据进行拟合 (Swain *et al.*, 2013),结果如表 3 所示,准二级动力学方程公式如下:

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

式中: k 为吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

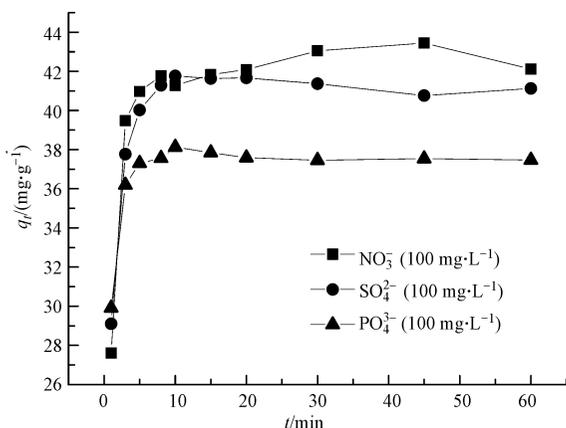


图 5 共存阴离子对改性橘子皮吸附 ClO_4^- 动力学的影响 ($C_{0(\text{ClO}_4^-)} = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.5 The effect of coexisting anions for the kinetic of perchlorate adsorption by modified orange peels ($C_{0(\text{ClO}_4^-)} = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

从表 3 可以看出,3 种离子竞争下改性橘子皮吸附 ClO_4^- 的吸附动力学均能较好的用准二级动力学方程描述 ($R^2 > 0.99$),表明该吸附过程以化学吸附为主要速率控制步骤 (Ho and McKay, 2000).从平衡吸附量可以看出,3 种离子竞争吸附下, ClO_4^- 的平衡吸附量都有所减小,并且影响的顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$,这个结果与 ClO_4^- 等温线的实验分析结果一致.另外, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 存在下, ClO_4^- 的吸附速率常数分别为 0.087、0.402 和 $1.06 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,说明在 3 种阴离子分别共存下,对 ClO_4^- 吸附速率的影响顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$,这是由于一价的 NO_3^- 与吸附剂表面的 Cl^- 发生交换作用,然而 ClO_4^- 会与一部分 NO_3^- 发生交换作用,从而导致了 ClO_4^- 达到

吸附平衡的时间增大,相比之下,高价态的 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 由于它们分别需要 2 个和 3 个 Cl^- 的等价交换,因而它们与吸附剂之间的作用力会更强,导致 ClO_4^- 更难从吸附剂上将它们置换出来,所以 ClO_4^- 吸附达到稳定的时间相比之下缩短了。

表 3 准二级动力学方程模拟参数

Table 3 The fitting parameters of Pseudo-second-order kinetic equation

吸附质	准二级动力学方程		
	$k/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
ClO_4^-	0.217	47.17	0.9999
$\text{ClO}_4^- + \text{NO}_3^-$	0.087	42.86	0.9995
$\text{ClO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$	0.402	41.17	0.9998
$\text{ClO}_4^- + \text{PO}_4^{3-}$	1.060	37.54	0.9999

3.7 红外光谱分析

橘子皮改性前后及 3 种阴离子分别与 ClO_4^- 竞争吸附后改性橘子皮的红外光谱分析见图 6,由图可知,改性处理后,橘子皮的表面结构发生了一些变化,这可以从改性前后橘子皮的红外谱图进行分析,例如 3420 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 峰由于改性处理变弱了; 2927 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 中 CH 键的伸缩振动,由于改性处理消失了;另外,在 $1000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 区间段的一些吸收峰也消失了,由此表明橘子皮通过改性处理,其表面的一些官能团被反应掉了。

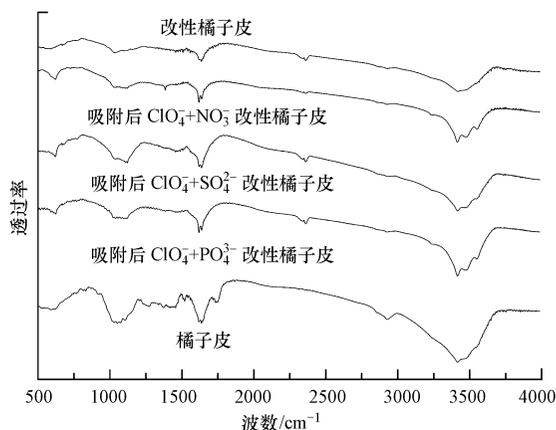


图 6 吸附剂的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectra of different adsorbents

由图可见,3 种阴离子分别与 ClO_4^- 竞争吸附后的改性橘子皮在 621 cm^{-1} 处均出现了新的吸收峰,此处为 ClO_4^- 吸附在改性橘子皮上后 $\text{Cl}-\text{O}$ 反对称伸缩振动峰 (Yoon *et al.*, 2009),这说明 3 种阴离子

竞争吸附下, ClO_4^- 均吸附在了改性橘子皮上. 对 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 分别与 ClO_4^- 竞争吸附后改性橘子皮的红外光谱进行比较可以看出, 其主要区别在于: NO_3^- 竞争下的改性橘子皮在 1384 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 此处为 N—O 的反对称伸缩振动峰; SO_4^{2-} 竞争下的改性橘子皮在 1456 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 此处为 S—O 的反对称伸缩振动峰; PO_4^{3-} 竞争下的改性橘子皮在 1120 cm^{-1} 处振动峰消失了, 综上所述, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 均在改性橘子皮吸附 ClO_4^- 的过程中发生了竞争吸附.

4 结论(Conclusions)

1) 在 $\text{pH} < 3$ 时, 各竞争阴离子对 ClO_4^- 的影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$, 当 $3 < \text{pH} < 10$ 时, 竞争离子对 ClO_4^- 的影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^-$, 当 $\text{pH} > 10$ 时, 3 种竞争离子对 ClO_4^- 的吸附影响趋于相等.

2) 在单一组分吸附过程中, ClO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的吸附均符合 Freundlich 模型, 并且改性橘子皮对 4 种阴离子的吸附量的大小顺序为 $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$, 这主要是和离子价态以及吸附剂的结构性质有关.

3) 在双组分体系吸附中, 改性橘子皮吸附阴离子的总量要高于单组分吸附下的吸附量. 竞争吸附下, ClO_4^- 的吸附等温线均符合 Freundlich 模型, 并且由等温线拟合数据可知, 3 种阴离子对 ClO_4^- 的竞争影响顺序是: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$.

4) 3 种阴离子竞争吸附下, 改性橘子皮吸附 ClO_4^- 的行为, 符合准二级动力学方程, 且由速率常数可得, 3 种阴离子分别共存下, 对 ClO_4^- 吸附速率的影响顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$, 这是由于 ClO_4^- 与共存离子发生再次交换造成的. 在实际多种离子共存情况下, 应优先把影响因素最大的共存离子去除, 再进行 ClO_4^- 的吸附, 以节约吸附材料的使用量.

5) 对 3 种阴离子竞争吸附后改性橘子皮的红外光谱比较分析, 证明了 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 均在改性橘子皮吸附 ClO_4^- 的过程中发生了竞争吸附.

责任作者简介: 杨志泉 (1978—), 男, 副教授, 长期从事水污染控制研究. E-mail: zqyang@scut.edu.cn.

参考文献(References):

Baidas S, Gao B Y, Meng X G. 2011. Perchlorate removal by quaternary amine modified reed [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1/

- 2): 54-61
- Choi Y C, Li X, Raskin L, *et al.* 2008. Chemisorption of oxygen onto activated carbon can enhance the stability of biological perchlorate reduction in fixed bed biofilm reactors [J]. *Water Research*, 42(13): 3425-3434
- Clark K K, Keller A A. 2012. Adsorption of perchlorate and other oxyanions onto magnetic permanently confined micelle arrays (Mag-PCMA)s [J]. *Water Research*, 46(3): 635-644
- Feng N C, Guo X Y, Liang S. 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2/3): 1286-1292
- Hingston F J, Posner A M, Quirk J P. 1971. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces [J]. *Discussions of the Faraday Society*, 52: 334-342
- Ho Y S, McKay G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat [J]. *Water Research*, 34(3): 735-742
- Kirk A B. 2006. Environmental perchlorate: Why it matters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 567(1): 4-12
- 卢宁, 高乃云, 黄鑫. 2008. 水中高氯酸根的颗粒活性炭吸附过程及影响因素分析 [J]. *环境科学*, 29(6): 1572-1577
- 彭银仙, 吴春笃, 蔡翠云, 等. 2011. 改性桑枝粉及沸石对水中高氯酸盐的吸附研究 [J]. *环境工程学报*, 5(7): 1497-1501
- Sahu A K, Conneely T, Nüsslein K R, *et al.* 2009. Biological perchlorate reduction in packed bed reactors using elemental sulfur [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(12): 4466-4471
- Swain S K, Patnaik T, Patnaik P C, *et al.* 2013. Development of new alginate entrapped Fe(III)-Zr(IV) binary mixed oxide for removal of fluoride from water bodies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 215-216: 763-771
- Tan I A W, Hameed B H, Ahmad A L. 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 127(1/3): 111-119
- Violante A, Colombo C, Buondonno A. 1991. Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminum oxides [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 55(1): 65-70
- Wang X H, Liu F F, Lu L, *et al.* 2013. Individual and competitive adsorption of Cr(VI) and phosphate onto synthetic Fe-Al hydroxides [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423: 42-49
- Wu C H, Kuo C Y, Lin C F, *et al.* 2002. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm [J]. *Chemosphere*, 47(3): 283-292
- Xu X, Gao B Y, Tan X, *et al.* 2013. Uptake of perchlorate from aqueous solutions by amine-crosslinked cotton stalk [J]. *Carbohydrate Polymers*, 98(1): 132-138
- Yoon I H, Meng X G, Wang C, *et al.* 2009. Perchlorate adsorption and desorption on activated carbon and anion exchange resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1): 87-94
- 于哲, 陈维芳, 王宏岩, 等. 2013. 不同吸附材料对水中高氯酸盐的去除效果比较研究 [J]. *水资源与水工程学报*, 24(4): 180-183