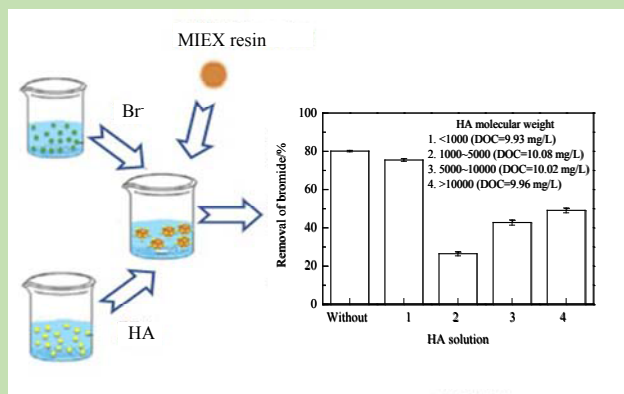


Effects of humic acids with different molecular weights on the adsorption behavior of bromide on MIEX resin

Lei DING^{1,2*}, Yang GAO¹, Yunhan JIA¹, Meiyong ZHONG^{1,2}

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China
2. Engineering Research Center of Biomembrane Water Purification and Utilization Technology, Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243032, China

Abstract: The effects of humic acid (HA) with different molecular weights on the adsorption behavior of bromide on magnetic ion exchange (MIEX) resin were investigated by static adsorption test. The results showed that four fractions of humic acid with different molecular weights (<1000, 1000~5000, 5000~10000, >10000) decreased the removal efficiency of bromide by magnetic ion exchange resin from 80.05% to 75.39%, 26.32%, 42.67% and 49.03% at pH 7.0, respectively. However, each fraction of humic acid with different molecular



weights mentioned above improved the removal rate of bromide by magnetic ion exchange resin at acidic (pH<5.0) or alkaline (pH>9.0) condition and the increase of removal efficiency was the most obvious when the pH was 11.0. The humic acid with molecular weight >10000 shortened the time needed to attain the equilibrium of bromide adsorbed on magnetic ion exchange resin from 60 min to 20 min, and those with molecular weights 1000~5000, and 5000~10000 reduced the adsorption equilibrium time of bromide to 40 min. The process of bromide adsorbed on magnetic ion exchange resin followed the pseudo-second-order kinetic equation, regardless of whether humic acid existed or not. The adsorption equilibrium capacity of bromide on magnetic ion exchange resin was significantly reduced by various molecular weight humic acid components, which shortened sharply of the humic acid with molecular weight >10000. But the adsorption equilibrium model type of bromine on magnetic ion exchange resin was not changed. Both Langmuir isotherm model and Freundlich isotherm models described the equilibrium of bromide adsorbed on magnetic ion exchange resin well. The effects of humic acids with different molecular weights on the removal of bromide by magnetic ion exchange resin is closely related to pH of solution, and various humic acid components accelerated the adsorption process of bromide on magnetic ion exchange resin, but not change the type of adsorption equilibrium and kinetic models.

Key words: MIEX resin; bromide; molecular weight; humic acid; adsorption

收稿: 2018-03-29, 修回: 2018-07-13, 网络发表: 2018-09-06; Received: 2018-03-29, Revised: 2018-07-13, Published online: 2018-09-06
基金项目: 国家自然科学基金资助(编号: 51308001); 安徽省高校优秀拔尖人才培养资助项目(编号: gxyqZD2017036); 安徽工业大学研究生创新研究基金资助项目(编号: 2016085)
作者简介: 丁磊(1978-), 男, 江苏省徐州市人, 博士, 教授, 从事水处理理论与技术研究, Tel: 18949633382, E-mail: dinglei1978@163.com.

引用格式: 丁磊, 高阳, 贾毓翰, 等. 不同分子质量的腐殖酸对溴离子在 MIEX 树脂上吸附行为的影响. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1332-1339.
Ding L, Gao Y, Jia Y H, et al. Effects of humic acids with different molecular weights on the adsorption behavior of bromide on MIEX resin (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1332-1339, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218160.

不同分子质量的腐殖酸对溴离子在 MIEX 树脂上吸附行为的影响

丁磊^{1,2*}, 高阳¹, 贾焜翰¹, 钟梅英^{1,2}

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 安徽 马鞍山 243032

摘要: 采用静态吸附法研究了不同分子质量的腐殖酸对溴离子(Br⁻)在 MIEX 树脂上吸附行为的影响. 结果表明, pH 为中性时, 4 种腐殖酸(分子量分别为小于 1000, 1000~5000, 5000~10000, 大于 10000)使 MIEX 树脂对 Br⁻ 的去除率从 80.05% 分别降至 75.39%, 26.32%, 42.67% 和 49.03%, 而酸性(pH<5.0)或碱性(pH>9.0)时, 各种腐殖酸则会促进 Br⁻ 去除, pH 为 11.0 时去除效率增加最明显. 分子量大于 10000 的腐殖酸可将吸附平衡时间由 60 min 缩短至 20 min, 分子质量 1000~5000 和 5000~10000 的腐殖酸可将吸附平衡时间缩短至 40 min. 但不论有无腐殖酸, MIEX 树脂对 Br⁻ 的吸附过程均符合拟二级反应动力学模型. 不同分子质量的腐殖酸均能明显降低 Br⁻ 在 MIEX 树脂上的吸附平衡容量, 分子量大于 10000 的腐殖酸影响最大, 但均不改变吸附平衡模型类型, 吸附平衡规律用 Langmuir 与 Freundlich 模型均可很好描述. 不同分子质量的腐殖酸对 MIEX 树脂去除 Br⁻ 的影响与溶液 pH 值密切相关, 腐殖酸会加速 Br⁻ 在树脂上的吸附过程, 但不改变吸附平衡及动力学模型类型.

关键词: 磁性离子交换树脂; 溴离子; 分子质量; 腐殖酸; 吸附

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)06-1332-08

1 前言

水源中溴离子(Br⁻)主要来自土壤及地层溶解、海水入侵、矿物开采、含溴肥料及杀虫剂使用及工业废水排放等自然和人为过程^[1,2]. 通常认为 Br⁻ 本身不会对人体产生危害, 但在饮用水预氧化或消毒环节中, Br⁻ 可与臭氧、氯气、氯胺等氧化剂或消毒剂发生作用, 生成对人体有强毒害作用的溴酸盐、溴仿、溴乙酸等溴化副产物^[3,4]. 传统的饮用水混凝-沉淀-过滤-氯消毒处理工艺对 Br⁻ 几乎没有去除效果, 因此, 寻求合适的方法去除水源中 Br⁻ 以避免水处理环节产生溴化副产物对保障饮用水安全具有重要意义.

吸附法可有效去除水中 Br⁻, 其核心在于选择合适的吸附剂, 活性炭^[2,5,6]、水滑石^[7,8]、改性壳聚糖^[9,10]、载银材料^[4,11]、纳米材料^[12]等均对 Br⁻ 有去除效果. 磁性离子交换(Magnetic Ion Exchange, MIEX)树脂是一种强碱性阴离子交换树脂, 因粒径小(平均为 180 μm, 为传统树脂粒径的 1/5~1/2)、比表面积大、吸附速率较快、具有磁性、易沉降分离等优点主要用于去除水中天然有机物^[13-15]. MIEX 作为一种阴离子交换树脂, 其母体上的 Cl⁻ 可与水中的 Br⁻ 发生交换吸附而将 Br⁻ 去除^[16,17]. 但天然有机物(用腐殖酸模拟)使 Br⁻ 在 MIEX 树脂上的去除效率明显降低^[18-21]. 不同水源中的天然有机物成分不同, 如分子质量不同, 可能会对 Br⁻ 在 MIEX 上的吸附行为产生影响, 目前未见相关报道.

本研究采用超滤技术将腐殖酸分离成表观分子量小于 1000, 1000~5000, 5000~10000, 大于 10000 四种,

模拟含低浓度 Br⁻ 的天然水体, 考察了各种腐殖酸对 Br⁻ 在 MIEX 树脂上吸附行为的影响, 以为 MIEX 树脂去除水中 Br⁻ 提供理论基础.

2 实验

2.1 材料与试剂

MIEX 树脂(北京中澳奥凯水处理设备科技有限公司), 其性能见文献^[22]; 腐殖酸(HA, 美国 SIGMA 公司), KBr(阿拉丁试剂有限公司), NaOH(国药集团化学试剂有限公司), 浓 HCl(漯河市东方化学试剂有限公司), Milli-Q 超纯水.

2.2 实验设备与分析仪器

HG101-378-1 磁力加热搅拌器(常州博远实验分析仪器厂), MY3000-6B 型混凝实验搅拌仪(潜江梅宇仪器有限公司), MSC300 超滤杯(上海摩速科学器材有限公司), FA2004N 型电子天平(上海精密科技仪器厂), 双功能水浴恒温振荡器(江苏金坛亿通电子有限公司), SHB-3 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司), pHS-3C 精密 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司), ICS-2100 戴安离子色谱仪(赛默飞世尔科技有限公司), TOC-L 测试仪(日本岛津公司).

2.3 实验方法

2.3.1 不同分子质量腐殖酸的分离

采用 MSC300 超滤杯, 用截留分子量分别为 10000, 5000 和 1000 的聚醚砜(PES)超滤膜将腐殖酸分离成不同分子质量的母液, 用超纯水将母液稀释到实验所需浓度. 具体过程如下: (1) 腐殖酸原液配制. 称取 1.000 g 腐殖

酸,用超纯水定容于 1 L 容量瓶中,置于恒温(293 K)磁力搅拌器上磁力搅拌溶解 48 h,过 0.45 μm 微滤膜,滤液为腐殖酸原液;(2) PES 超滤膜预处理.将 PES 超滤膜用 75%乙醇浸泡活化 1 d,用超纯水洗涤后置于超纯水中,放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用;(3) 不同分子量腐殖酸母液的分离.在 N_2 气氛下将腐殖酸原液依次通过截留分子量为 10000, 5000 和 1000 的 PES 超滤膜,用 0.1 mol/L NaOH 溶液洗净超滤膜上的残留物,得分子量小于 1000, 1000~5000, 5000~10000 和大于 10000 四种腐殖酸母液,用 0.1 mol/L NaOH 溶液、0.1 mol/L HCl 溶液、1 mol/L NaOH 溶液和 1 mol/L HCl 溶液调整每种腐殖酸溶液的 pH 值为 7.0 ± 0.1 ,保存于冰箱中备用.

2.3.2 Br⁻溶液配制

准确称取 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重的 KBr 粉末 0.1489 g,溶于超纯水,定容于 1 L 容量瓶中,得浓度 1 g/L 的 Br⁻标准贮备溶液,使用时用蒸馏水稀释至不同浓度.

2.3.3 吸附实验

取一定量 Br⁻标准溶液和不同分子量的腐殖酸母液分别置于 500 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容于刻度线,使 Br⁻浓度为 0.05 mg/L,腐殖酸浓度(以溶解性有机碳 DOC 含量计)约为 10.0 mg/L(以 DOC 测定结果为准),调整各溶液 pH 值为 7.0 ± 0.1 .

取各溶液 400 mL 分别置于烧杯中,分别加入 0.1 mL MIEX 树脂(取法见文献^[18]),室温(291 K)下在混凝搅拌仪上搅拌(搅拌强度 120 r/min)吸附 2 h,取上清液过 0.22 μm 微滤膜,用离子色谱仪测定吸附后溶液中 Br⁻浓度,据吸附前后 Br⁻浓度变化计算 Br⁻去除率,研究不同分子量的腐殖酸对 MIEX 树脂去除 Br⁻效果的影响.

将各溶液初始 pH 分别调整为 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0 (± 0.1),研究不同腐殖酸存在时,溶液 pH 对 MIEX 树脂去除 Br⁻的影响.

配制腐殖酸浓度约为 10.0 mg/L 及 Br⁻浓度分别为 0.1, 0.15, 0.20 和 0.25 mg/L 的复合溶液,在 298 K 温度下进行吸附平衡实验,研究不同分子量的腐殖酸对 Br⁻在 MIEX 树脂上吸附平衡的影响.

用 Br⁻浓度 0.05 mg/L、腐殖酸浓度约 10.0 mg/L 的混合溶液进行吸附实验,分别在 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 和 120 min 时取样,测定水中 Br⁻浓度,研究不同分子量的腐殖酸对 Br⁻在 MIEX 树脂上吸附动力学的影响.

以上所有实验均以不含腐殖酸的试样为对照,每组实验重复 3 次,取平均值.

2.4 分析方法

Br⁻浓度用离子色谱仪测定, DIONEX Ionpac

AS11-HCl 4 mm 型阴离子分析柱, AG11-HCl 4 mm 型阴离子保护柱,淋洗液为 25 mmol/L KOH 溶液,等梯度淋洗,流量为 1.0 mL/L,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,抑制器电流 75 mA,进样体积 25 μL ,抑制器型号 ASRS ULTRA II 4 mm,自循环模式.

腐殖酸浓度均以 DOC 含量表征,用总有机碳分析仪测定,测量范围 4 $\mu\text{g/L}$ ~30000 mg/L,采用 680 $^{\circ}\text{C}$ 燃烧催化氧化法测定, OCT-L 八通道进样器.

3 结果与讨论

3.1 不同分子量腐殖酸对 MIEX 树脂去除 Br⁻的影响

4 种不同分子量的腐殖酸对 MIEX 树脂去除 Br⁻效果的影响见图 1.从图可见,不加腐殖酸时, MIEX 树脂可有效去除水中 Br⁻,去除率达 80%以上,与文献^[18-20]结果相似.加入不同分子量的腐殖酸使 Br⁻去除率不同程度降低,分子量小于 1000 的腐殖酸对去除 Br⁻影响最小,去除率仅降低 5%;而分子量大于 10000 和 5000~10000 的腐殖酸使 Br⁻去除率从 80.05%分别降至约 49.03%和 42.67%;分子量 1000~5000 的腐殖酸对 Br⁻去除的负面影响最严重,使 Br⁻去除率大幅度降至 26.32%.

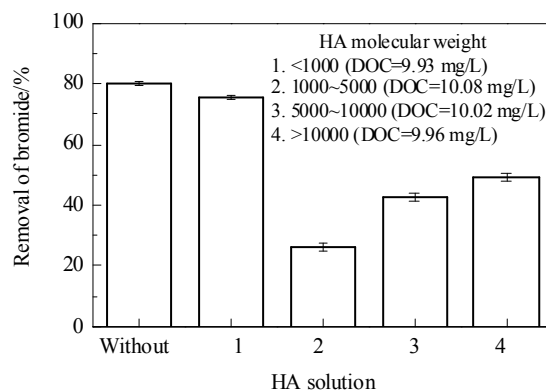


图 1 不同分子量的腐殖酸对 MIEX 树脂去除 Br⁻的影响
Fig.1 Effects of humic acids with different molecular weights on removal of bromide by MIEX resin

腐殖酸与 Br⁻竞争 MIEX 树脂上的吸附位是引起 Br⁻去除率降低的主要原因.水中腐殖酸常带负电荷^[23,24]. MIEX 树脂最初的设计主要是利用水源中天然有机物与树脂母体上可交换的 Cl⁻进行离子交换而去除 Br⁻^[25].本实验分别测定了 4 种分子量的腐殖酸的 Zeta 电位,结果见表 1,可见 4 种腐殖酸均带负电,在与带负电荷的 Br⁻共存于溶液中时,腐殖酸分子与 Br⁻竞争树脂表面的活性位导致 Br⁻去除困难.

不同分子量的腐殖酸抑制 Br⁻去除的程度不同,可

表 1 不同分子质量的腐殖酸的 Zeta 电位

Table 1 Zeta potentials of HA solution with different molecular weights

Molecular weight	<1000	1000~5000	5000~10000	>10000
Zeta potential/mV	-15.067	-7.713	-21.833	-37.267

从 MIEX 树脂去除不同分子量腐殖酸的难易程度解释, 即树脂易吸附的腐殖酸, 由于竞争作用其对 Br^- 去除的负面影响较大. 研究^[17,26,27]表明, MIEX 树脂易去除水源中分子量为 1000~5000 的天然有机物, 而对分子量大于 5000 及小于 1000 的有机物去除能力有限. 分子量 1000~5000 的腐殖酸易进入 MIEX 树脂孔道内, 充分利用树脂表面的活性吸附位而被有效去除^[28,29], 对 Br^- 去除的负面影响最严重. 而分子量尤其大于 10000 的有机物由于其分子尺寸较大, 主要吸附在树脂表面^[30], 一方面与 Br^- 产生竞争吸附, 另一方面堵塞树脂孔道, 使 Br^- 难以扩散至孔道内的吸附位, 降低了 Br^- 去除率. 分子量小于 1000 的腐殖酸, 尽管其分子尺寸较小, 易扩散到树脂孔道内部的吸附位, 但因其芳香度较小不易去除^[31], 其与 Br^- 几乎不发生竞争吸附, 对 Br^- 去除影响最小.

不同分子质量的腐殖酸 Zeta 电位的差别可能也是影响 Br^- 去除程度的原因. 依据离子交换理论, MIEX 树脂可交换的 Cl^- 电离进入溶液后, 树脂母体则带正电荷, 因静电引力作用, 可将溶液中带负电荷的腐殖酸吸附在活性位上, Zeta 电位绝对值越大的腐殖酸与树脂母体的静电引力越大, 其越容易被吸附在树脂表面, 从而对 Br^- 去除产生的负面影响越大. 表 1 显示, 随分子量增加腐殖酸的 Zeta 电位绝对值增加, 但对 Br^- 去除的影响反而降低(图 1), 与离子交换理论不符, 原因可能与树脂表面的零点电荷有关. MIEX 树脂零点电荷时的 pH 为 4.95^[32], pH<4.95 时树脂表面带正电荷, pH>4.95 时树脂表面带负电荷. 本实验 pH≈7.0>4.95, 因此树脂表面带负电荷, 与溶液中带负电荷的腐殖酸产生静电相斥作用, 腐殖酸所带电荷越多(Zeta 电位绝对值越大), 斥力作用越大, 树脂越难吸附该腐殖酸, 因此对 Br^- 去除的影响越小, 这可能是腐殖酸分子量从 1000~5000 增至大于 10000 时对 Br^- 去除影响减弱的另一原因. 分子量小于 1000 的腐殖酸的 Zeta 电位绝对值为 15.067 mV, 明显小于分子量 1000~5000 和大于 10000 的腐殖酸的 Zeta 电位的绝对值, 其对 Br^- 去除的影响最小, 可能是因为腐殖酸分子量小于 1000 时, 其芳香度的影响超过 Zeta 电位的影响成为主要影响因素, 原因有待进一步深入研究.

由于分子量小于 1000 的腐殖酸对 Br^- 去除影响较

小, 后续实验只考虑其它 3 种腐殖酸.

3.2 溶液 pH 值的影响

对于固-液吸附体系, 溶液的 pH 值是影响吸附剂、吸附质及共存物质存在形态的重要因素^[33]. 不同 pH 值下腐殖酸对 MIEX 树脂去除 Br^- 的影响如图 2 所示. 从图可以看出, 不加腐殖酸时, 溶液 pH 值由 3 增至 7, Br^- 在 MIEX 树脂上的吸附量由 0.054 mg/mL 快速增至 0.275 mg/mL, pH 值增至 11, Br^- 吸附量则大幅度降至 0.023 mg/mL, 与文献^[18]结果一致. 不同 pH 下, 不同分子质量的腐殖酸对 Br^- 去除的影响不同. 中性条件下, 3 种分子质量的腐殖酸均抑制 Br^- 去除, 抑制程度随分子量增加而减弱, 但差别不明显. 而酸性(pH<5)或碱性(pH>9)条件下, 3 种腐殖酸对 Br^- 的去除则表现出明显的促进作用, 腐殖酸分子质量越大促进作用越明显, 尤其是强碱性时(pH=11), Br^- 的去除效率提升最明显.

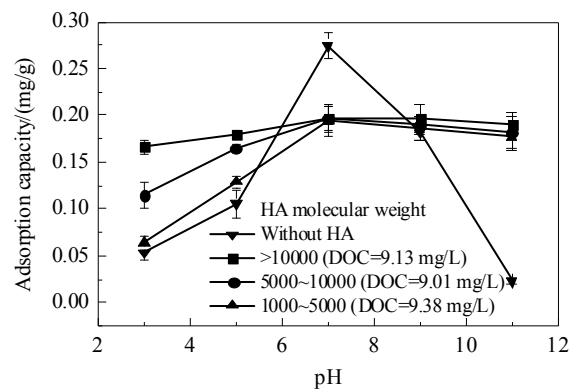


图 2 不同 pH 值下腐殖酸对 MIEX 树脂去除 Br^- 的影响
Fig.2 Effects of humic acids with different molecular weights on removal of bromide by MIEX resin at different pH values

无腐殖酸、溶液 pH=7 时, Br^- 去除率最高, 碱性条件下 Br^- 去除率明显下降是溶液中存在大量 OH^- , 与 Br^- 竞争 MIEX 树脂上的吸附位所致, 而酸性条件下因用盐酸调节酸度时引入大量 Cl^- , 抑制了 Br^- 与 MIEX 树脂上的 Cl^- 进行交换反应^[18]. 溶液 pH=7 时腐殖酸对 Br^- 去除的抑制作用是因为腐殖酸分子与 Br^- 竞争树脂表面的活性位, 导致 Br^- 去除困难, 但由于腐殖酸浓度比图 1 时减小, 其影响减弱. 溶液为酸性时, 腐殖酸的含氧官能团与溶液中的 H^+ 结合而带正电^[31,34], 对溶液中的 Br^- 产生静电作用, 可能是酸性条件下腐殖酸促进 Br^- 去除的原因, 但 Br^- 去除主要还是 MIEX 树脂的吸附作用; 此外, 研究^[29,35]表明, 分子量越大的腐殖酸其结构越复杂, 含氧官能团越多, 酸性条件下与溶液中的 H^+ 结合产生的正电荷越多, 这可能是酸性条件下分子量越大的腐殖酸促进 Br^- 去除作用越大的原因. 偏碱性的溶液中,

OH⁻与腐殖酸中的酸性官能团发生中和反应,使原本与Br⁻竞争吸附位的OH⁻转变为了腐殖酸酸根离子^[36],其尺寸比Br⁻大得多,使Br⁻易进入树脂内部而被去除,这可能是碱性溶液中Br⁻去除率大幅度提升的原因.因此,在水源常见pH范围内(6~9),不同分子量的腐殖酸使MIEX树脂对Br⁻的去除率较稳定.

3.3 腐殖酸对Br⁻在MIEX树脂上吸附动力学的影响

反应器尺寸影响污染物的吸附速率.不同分子量的腐殖酸对Br⁻在MIEX树脂上吸附动力学的影响如图3所示.从图可以看出,没有腐殖酸时,Br⁻在MIEX树脂上的吸附动力学可分为3个阶段:前期快速吸附、中期缓慢吸附、后期吸附量达到峰值后近似保持不变.0~40 min时MIEX树脂对Br⁻去除非常明显,树脂表面可利用的活性吸附位点充足,水溶液中Br⁻与树脂表面Br⁻的浓度梯度也较大,扩散较快,使MIEX树脂对Br⁻的吸附量快速增加.40~60 min时MIEX树脂表面空余吸附位点逐渐减少,吸附在树脂表面的Br⁻与溶液中的Br⁻产生一定斥力,使溶液中Br⁻不易被吸附到空余吸附位点,吸附速率减小,吸附量增加变缓.60 min后MIEX树脂可利用的吸附位点几乎全部被占用,溶液中Br⁻浓度与树脂表面Br⁻浓度相差不大,吸附达到动态平衡,Br⁻在MIEX树脂上的吸附趋于稳定,与文献^[18,19]结果相似.加入不同分子量的腐殖酸使Br⁻在MIEX树脂上达到吸附平衡的时间明显缩短,可能是因为腐殖酸时吸附竞争加剧,在较短的时间内达到吸附饱和状态.不同分子量的腐殖酸使Br⁻达到吸附平衡的时间略有差别,分子量越大,达到吸附平衡的时间越短,腐殖酸分子量大于10000时Br⁻吸附平衡时间约为20 min,而分子量为1000~5000和5000~10000时,吸附平衡时间约为40 min.这可能是因为大分子量的腐殖酸覆盖在树脂外表面,使Br⁻无法扩散至树脂内部而主要吸附在外表面,而Br⁻可与小分子量有机物一起扩散至树脂内部活性位,使吸附时间较长.此外,与没有腐殖酸相比,腐殖酸使Br⁻在树脂上前期快附吸附、中期缓慢吸附、后

期平衡吸附3个阶段变得不明显.

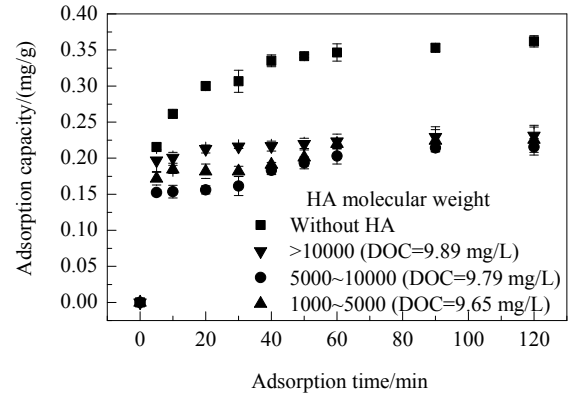


图3 不同分子量的腐殖酸对MIEX树脂吸附Br⁻的吸附动力学影响

Fig.3 Effects of humic acids with different molecular weights on the adsorption kinetic of bromide by MIEX resin

采用常见的拟一级动力学模型和拟二级动力学模型对Br⁻在MIEX树脂上的吸附数据进行定量拟合,拟一级动力学模型是在膜扩散基础上建立的^[37],其表达式如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \tag{1}$$

式中, q_t , q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时 Br⁻ 的吸附量 (mg/mL), k_1 为拟一级吸附速率常数 (min⁻¹).

拟二级动力学模型是基于污染物的吸附速率受化学吸附机理控制建立的^[33],其表达式如下:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t), \tag{2}$$

式中, k_2 为拟二级吸附速率常数 (min⁻¹).

拟合结果列于表2.从表可知,拟二级动力学方程对4种腐殖酸的实验数据均拟合较好,表明无论是否存在腐殖酸,吸附速率可能都由化学吸附控制^[38].此外, k_2 比没有腐殖酸时明显增加,且随腐殖酸分子量增加而增加,表明溶液中不同分子量的腐殖酸会缩短Br⁻在MIEX树脂上达到吸附平衡的时间,加速吸附,分子量越大,达到吸附平衡的时间越短.

表2 MIEX树脂吸附Br⁻动力学模型拟合参数
Table 2 Kinetic parameters for bromide removal by MIEX

Molecular weight of HA solution	Pseudo-first order kinetic model				Pseudo-second order kinetic model			
	Equilibrium adsorption capacity, q_e (mg/mL)	Pseudo-first-order rate constant, k_1 (min ⁻¹)	Correlation coefficient, R^2	Standard error	Equilibrium adsorption capacity, q_e (mg/mL)	Pseudo-second-order rate constant, k_2 (min ⁻¹)	Correlation coefficient, R^2	Standard error
Without HA	0.34	0.1694	0.9669	0.0079	0.37	0.7098	0.9947	0.0046
1000~5000	0.19	0.2656	0.8705	0.0085	0.20	1.8380	0.9261	0.0091
5000~10000	0.20	0.3480	0.9286	0.0065	0.21	3.0127	0.9536	0.0070
>10000	0.22	0.4215	0.9851	0.0031	0.23	4.8892	0.9948	0.0024

3.4 腐殖酸对Br⁻在MIEX树脂上吸附平衡的影响

等温吸附平衡容量可有效衡量吸附剂对污染物的

去除能力,对吸附剂的选择具有重要意义.图4是298 K温度下,不同分子量的腐殖酸存在时,Br⁻在MIEX树

脂上的吸附平衡容量. 从图可以看出, 无腐殖酸存在时, Br^- 在 MIEX 树脂上的平衡吸附容量随初始 Br^- 浓度增加而大幅增加. 这是因为 Br^- 浓度越大, 主体溶液与吸附位表面的 Br^- 浓度梯度越大, Br^- 可扩散到树脂孔径内部, 充分利用内部孔道的吸附位^[32,39]. 而有腐殖酸时, Br^- 在树脂上的平衡吸附量随 Br^- 浓度增加未明显增加, 主要是因为腐殖酸与 Br^- 的竞争吸附所致. 图 4 还显示, 与无腐殖酸相比, 腐殖酸明显降低了 Br^- 在 MIEX 树脂上的吸附容量, 分子量大于 10000 的腐殖酸对 MIEX 树脂吸附去除 Br^- 的影响较小, 分子量为 1000~5000 的腐殖酸影响最大, 其次是分子量 5000~10000 的腐殖酸.

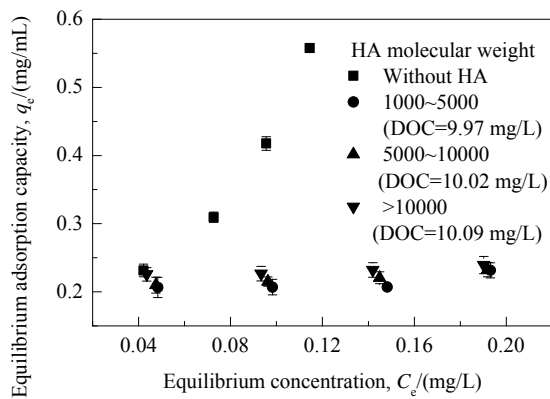


图 4 不同分子质量的腐殖酸对 Br^- 在 MIEX 树脂上吸附平衡的影响

Fig.4 Effects of humic acids with different molecular weights on the adsorption isotherm of bromide by MIEX resin

吸附等温线可定量描述吸附平衡结果, 对吸附反应器的设计具有重要意义. 本研究采用 Freundlich^[40]吸附平衡等温模型[式(3)]与 Langmuir^[37]吸附平衡等温模型[式(4)]对 Br^- 在 MIEX 树脂的吸附平衡数据进行拟合:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (4)$$

式中, q_{\max} 为饱和吸附量(mg/L), K_L 为 Langmuir 等温模型常数(L/mg), C_e 为 Br^- 平衡浓度(mg/L), K_F 为 Freundlich 模型常数[$\text{mg}/\text{mL}(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$], $1/n$ 为质异性因素, 其值可反映吸附剂与吸附质间的吸附性能与吸附程度.

对比各条件下的拟合结果(表 3)可以看出, 无论是否存在腐殖酸, 拟合的相关系数 R^2 、标准差 SE 及拟合曲线与实验点都十分接近, 表明 Langmuir 模型与 Freundlich 模型均能很好地描述 MIEX 树脂对 Br^- 的吸附平衡, 不同腐殖酸不改变模型类型, 仅改变模型参数大小. 无腐殖酸时饱和吸附容量 $q_{\max}=13.41$ mg/L, 明显高于有腐殖酸时的 0.23 mg/L, 表明腐殖酸对 Br^- 去除有抑制作用, 与图 4 结果一致. Freundlich 模型常数 K_F 可反映吸附质与吸附剂的吸附作用强度, 无腐殖酸时 $K_F=4.4907$ ($\text{mg}/\text{mL})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$, 明显大于有腐殖酸时的 0.25 ($\text{mg}/\text{mL})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$, 表明腐殖酸的竞争作用使 Br^- 在树脂表面的去除率降低.

表 3 298K 下 MIEX 树脂吸附 Br^- 等温平衡拟合参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters for bromide removal by MIEX at 298 K

Molecular weight of HA solution	Langmuir model				Freundlich model			
	Maximum adsorption capacity, $q_{\max}/(\text{mg}/\text{mL})$	Langmuir constant, $K_L/(\text{L}/\text{mg})$	Correlation coefficient, R^2	Standard error	Freundlich constant, K_F	Heterogeneity factor, $1/n$	Correlation coefficient, R^2	Standard error
Without HA	13.41	0.0035	0.9739	2.0525	4.4907	0.9859	0.9740	1.7167
1000~5000	0.22	195.82	0.9885	0.0115	0.2462	0.0655	0.9908	0.0234
5000~10000	0.23	169.42	0.9973	0.0059	0.2559	0.0688	0.9986	0.0096
>10000	0.24	362.80	0.9986	0.0040	0.2513	0.0371	0.9992	0.0069

4 结论

采用静态吸附方法研究了不同分子质量的腐殖酸对 Br^- 在 MIEX 树脂上吸附行为的影响, 得到以下结论:

(1) pH 为中性时, 不同分子质量的腐殖酸对 MIEX 树脂去除 Br^- 有不同程度的抑制作用, 分子量 1000~5000 的腐殖酸的负面影响最大, 其次是分子量 5000~10000 的腐殖酸, 再次是分子量大于 10000 的腐殖酸, 而分子量小于 1000 的腐殖酸影响甚小.

(2) 中性条件下, 腐殖酸对 Br^- 除有抑制作用, 而

酸性(pH<5)或碱性(pH>9)条件下, 腐殖酸则促进 Br^- 去除, 尤其是强碱性(pH=11)时, Br^- 的去除效率提升最明显.

(3) 不同分子质量的腐殖酸均可缩短 Br^- 在 MIEX 树脂上吸附达到平衡的时间, 加速吸附, 腐殖酸分子量越大, 达到吸附平衡的时间越短; 无论是否存在腐殖酸, 拟二级动力学方程均可很好描述 Br^- 在 MIEX 树脂上的吸附动力学过程.

(4) 腐殖酸可明显降低 Br^- 在 MIEX 树脂上的平衡吸附容量, 但不改变吸附平衡模型类型, Langmuir

模型与 Freundlich 模型均能很好描述 MIEX 树脂对 Br⁻ 的吸附平衡。

参考文献

- [1] Tammaro M, Fiandra V, Salluzzo A, et al. UV treatment for the removal of bromate formed during ozonation of groundwater. influence of the oxidation process on the removal efficiency [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, 4(3): 3293–3302.
- [2] Chen C, Apul O G, Karanfil T. Removal of bromide from surface waters using silver impregnated activated carbon [J]. *Water Res.*, 2017, 113: 223–230.
- [3] 梅红, 丁国际, 黄鑫, 等. 含溴黄浦江水消毒过程中溴代三卤甲烷和卤乙酸的生成特性 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(10): 2162–2168.
Mei H, Ding G J, Huang X, et al. Formation of Br-THMs and Br-HAAs in bromide-containing huangpu river water during disinfection [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(10): 2162–2168.
- [4] 朱云华, 丁磊, 钟梅英, 等. 载银沸石吸附去除水中溴离子的特性研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(7): 1857–1863.
Zhu Y H, Ding L, Zhong M Y, et al. Adsorption properties of bromide from aqueous solutions using silver-loaded zeolite [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(7): 1857–1863.
- [5] Watson K, Farré M J, Knight N. Comparing a silver-impregnated activated carbon with an unmodified activated carbon for disinfection by-product minimisation and precursor removal [J]. *Sci. Total Environ.*, 2016, 542A: 672–684.
- [5] 刘彤冕, 崔福义, 赵志伟, 等. 溴酸盐和溴离子在活性炭上的竞争吸附研究 [J]. *给水排水*, 2010, 36(3): 118–122.
Liu T M, Cui F Y, Zhao Z W, et al. Study on the competitive adsorption of bromate and bromide on activated carbon [J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2010, 36(3): 118–122.
- [7] 严刚, 钟宇, 成双, 等. 镁铝型水滑石的合成及其对溴离子的吸附 [J]. *青海大学学报*, 2011, 29(5): 9–12.
Yan G, Zhong Y, Cheng S, et al. Preparation of Mg–Al hydrotalcite and its capability for bromide anion [J]. *Journal of Qinghai University*, 2011, 29(5): 9–12.
- [8] 张蕾, 严刚. 焙烧态镁铝水滑石吸附水中溴离子的研究 [J]. *科技通报*, 2016, 32(3): 214–217.
Zhang L, Yan G. Adsorption of bromide ion from aqueous solution by calcined Mg–Al hydrotalcites [J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2016, 32(3): 214–217.
- [9] 侯杰. 三种壳聚糖对海水溴离子的吸附性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 9–10.
Hou J. A study on the adsorption performance of seawater bromide ion using three chitosans [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 9–10.
- [10] 孟范平, 侯杰, 姚瑞华. 硝酸镧改性壳聚糖对 Br⁻ 的吸附性能研究 [J]. *现代化工*, 2008, 28(增刊 2): 293–299.
Meng F P, Hou J, Yao R H. Study on adsorption behaviors of bromide ion using lanthanum-modified chitosan [J]. *Modern Chemical Industry*, 2008, 28(S2): 293–299.
- [11] Gong C, Zhang Z, Qian Q, et al. Removal of bromide from water by adsorption on silver-loaded porous carbon spheres to prevent bromate formation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218(4): 333–340.
- [12] 郭立俊, 魏红彬. 银纳米粒子的制备及溴离子对其表面性质的影响 [J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2000, 30(3): 20–23.
Guo L J, Wei H B. The preparation of Ag nanoparticle and its surface properties influenced by Br⁻ [J]. *Journal of Henan University (Natural Science)*, 2000, 30(3): 20–23.
- [13] Kitis M, Harman B İ, Yigit N O, et al. The removal of natural organic matter from selected turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX®) [J]. *React. Funct. Polym.*, 2007, 67(12): 1495–1504.
- [14] Nguyen T V, Zhang R, Vigneswaran S, et al. Removal of organic matter from effluents by magnetic ion exchange (MIEX®) [J]. *Desalination*, 2011, 276(1/3): 96–102.
- [15] 陈卫, 韩志刚, 刘成, 等. 磁性离子交换树脂对原水中有机物去除效能的研究 [J]. *中国环境科学*, 2009, 29(7): 707–712.
Chen W, Han Z G, Liu C, et al. Removal efficiency of organic matter in raw water with a magnetic ion exchange resin [J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(7): 707–712.
- [16] Fearing D A, Banks J, Guyetand S, et al. Combination of ferric and MIEX for the treatment of a humic rich water [J]. *Water Res.*, 2004, 38(10): 2551–2558.
- [17] Boyer T H, Singer P C. Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors [J]. *Water Res.*, 2005, 39(7): 1265–1276.
- [18] Ding L, Deng H, Wu C, et al. Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, S181/S182(2): 360–370.
- [19] 陈卫, 曹喆, 刘成, 等. MIEX 对水中溴离子的去除效能及其影响因素 [J]. *土木建筑与环境工程*, 2012, 34(3): 133–137.
Chen W, Cao Z, Liu C, et al. Removal efficiency and influence factors of bromide in water by MIEX [J]. *Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering*, 2012, 34(3): 133–137.
- [20] Hsu S, Singer P C. Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange [J]. *Water Res.*, 2010, 44(7): 2133–2140.
- [21] Phetrak A, Lohwacharin J, Sakai H, et al. Simultaneous removal of dissolved organic matter and bromide from drinking water source by anion exchange resins for controlling disinfection by-products [J]. *J. Environ. Sci.*, 2014, 26(6): 1294–1300.
- [22] 靳晓鹏, 丁磊, 王丹丹, 等. MIEX 树脂去除水源中突发性六价铬污染的参数优化 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(4): 716–724.
Jin X P, Ding L, Wang D D, et al. Parameters optimizing of removal of hexavalent chromium from the emergently polluted raw water using MIEX resin [J]. *Chin. J. Process Eng.*, 2017, 17(4): 716–724.
- [23] Hakim A, Kobayashi M. Aggregation and charge reversal of humic substances in the presence of hydrophobic monovalent counter-ions: effect of hydrophobicity of humic substances [J]. *Colloids Surf., A*, 2018, 540: 1–10.
- [24] 杨毅, 兰亚琼, 金鹏康, 等. 腐殖酸与 Cd²⁺ 的结合特性及其影响因素 [J]. *环境化学*, 2017, 36(6): 1198–1203.
Yang Y, Lan Y Q, Jin P K, et al. Characteristic and influential factors of humic acid complexed with Cd²⁺ [J]. *Environment Chemistry*, 2017, 36(6): 1198–1203.
- [25] 高教成, 徐兰云. 浅述离子交换动力学模型及其机理 [J]. *科技资讯*, 2015, 13(22): 21–22.
Gao J C, Xu L Y. The dynamic model and its mechanism of the shallow ion exchange [J]. *Science and Technology Information*,

- 2015, 13(22): 21–22.
- [26] Humbert H, Gallard H, Suty H, et al. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC) [J]. *Water Res.*, 2008, 42(6/7): 1635–1643.
- [27] 刘成, 陈卫, 李磊, 等. MIEX 预处理技术对长江原水中有机物的去除效能 [J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1639–1643.
Liu C, Chen W, Li L, et al. Removal effect of organics in Yangtze river raw water by MIEX resin pretreatment [J]. *Environment Science*, 2009, 30(6): 1639–1643.
- [28] 李学艳, 高乃云, 沈吉敏, 等. 水中天然有机物对粉末活性炭吸附 2-MIB 的影响 [J]. *给水排水*, 2008, 34(11): 148–153.
Li X Y, Gao N Y, Chen J M, et al. Effect of NOM on PAC absorption of 2-MIB from raw water [J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2008, 34(11): 148–153.
- [29] 潘菲. 磁性阴离子交换树脂对腐殖酸的吸附行为与机理研究 [D]. 南京: 南京大学, 2012: 53–59.
Pan F. Adsorption study of humic acid on magnetic anion exchange resin [D]. Nanjing: Nanjing University, 2012: 53–59.
- [30] Han Z G, Chen W, Li L, et al. Combination of chlorine and magnetic ion exchange resin for drinking water treatment of algae [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2010, 17(5): 979–984.
- [31] 丁文川, 田秀美, 王定勇, 等. 腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33(11): 3847–3853.
Ding W C, Tian X M, Wang D Y, et al. Humic acid for biochar to remove Cr(VI) water influence mechanism research [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(11): 3847–3853.
- [32] 鲁仙. 磁性离子交换树脂去除水源水中腐殖酸的特性与机制研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2014: 30–32, 100–102.
Lu X. The study on removal characteristic and mechanism of humic acid in source water using magnetic ion exchange (MIEX) resin [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2014: 30–32, 100–102.
- [33] 朱云华. MIEX 树脂去除水源中没食子酸的特性与机理研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016: 29–30, 59–60.
Zhu Y H. Study on the characteristics and mechanism of MIEX resin removal of gallic acid in water source [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2016: 29–30, 59–60.
- [34] Huang G L, Shi J X, Tim A G. Langrish. removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(2): 434–439.
- [35] 张晋鸣, 吴琼, 李石雷, 等. 金属离子对不同分子量腐殖酸生成三卤甲烷的影响 [J]. *广州化学*, 2016, 41(5): 28–32.
Zhang J M, Wu Q, Li S L, et al. The effect of metal ion on the formation of trihalomethane in different molecular weight humic acid [J]. *Guangzhou Chemical*, 2016, 41(5): 28–32.
- [36] 王津南, 李爱民, 张波, 等. 胺基修饰大孔树脂对腐殖酸的吸附研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2008, 24(1): 33–39.
Wang J N, Li A M, Zhang B, et al. Study on adsorption of humic acid by amines modified macroporous resin [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2008, 24(1): 33–39.
- [37] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids: Part I. solids [J]. *J. Franklin Inst.*, 1917, 184(5): 102–105.
- [38] 吴沙沙, 毕二平. 可溶性腐殖酸和溶液 pH 对高岭土吸附诺氟沙星的影响 [J]. *环境科学研究*, 2014, 27(11): 1338–1344.
Wu S S, Bi E P. Effects of pH and dissolved humic acid on norfloxacin sorption to kaolin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(11): 1338–1344.
- [39] Bulut E, Ozacar M, Sengil I A. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 154(1/3): 613–622.
- [40] Oladoja N A, Aboluwoye C O, Oladimeji Y B, et al. Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation [J]. *Desalination*, 2008, 227(1): 190–203.