

季铵型阳离子纤维素对水中腐殖酸的吸附

吴 薇 施文健* 王精志 顾海欣 杨琴淋

(上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 以异丙醇为分散剂, 碱纤维与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵反应, 醚化接枝制得一种环境功能材料—季铵型阳离子纤维素(QACC)。用红外光谱、X-射线衍射和电镜扫描对材料的结构进行了表征; 红外光谱中 $1\ 644\ \text{cm}^{-1}$ 处存在明显的季铵基的弯曲振动。经过改性的 QACC 结晶度下降, 比表面积增加。研究了 QACC 对腐殖酸的吸附性能: pH=8、318 K 时, QACC 对腐殖酸的饱和吸附容量为 $622\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 其表观活化能为 $6.45\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 吸附符合 Lagergren 二级动力学方程, 吸附速率随温度升高而加快; 吸附等温模型符合 Langmuir 等温式, 为单分子层吸附; 吸附腐殖酸的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 分别为: $31.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $119\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $-5.34\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 吸附主要为化学吸附。

关键词: 季铵型阳离子纤维素; 腐殖酸; 表征; 动力学; 热力学; 吸附机理

中图分类号: O613.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)09-2057-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.297

Adsorption of Aqueous Humic Acid on QACC

WU Wei SHI Wen-Jian* WANG Jing-Zhi GU Hai-Xin YANG Qin-Lin

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

Abstract: Quarternary ammonium cation cellulose (QACC) was synthesized by using 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride as etherifying agent with isopropyl alcohol as dispersing media. The synthesized QACC was characterized by IR, XRD and SEM and was used for adsorption of humic acid, a precursor of disinfection by-products, from aqueous solution. The IR results show that the bending vibration peak of R_4N^+ at $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ is obviously present, confirming that QACC is the target product. XRD and SEM results indicate a decreased crystallinity and an increased surface area of QACC caused by the etherification. The adsorption results reveal that the saturation humic acid adsorption capacity is $622\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at 318 K under pH value of 8. Furthermore, the adsorption process is fitted with pseudo-second-order kinetics model and the adsorption rate increases with increase of temperature. The apparent activation layer energy of the adsorption is $6.45\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The adsorption pattern fitted Langmuir isotherms (monomolecular layer adsorption). ΔH , ΔS and ΔG of the adsorption were $31.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $119\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and $-5.34\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. The results also show that the adsorption is mainly chemical adsorption.

Key word: QACC; humic acid; characterization; kinetic; thermodynamics; adsorption mechanism

0 引 言

腐殖酸(HA)是一种广泛存在的天然有机高分

子聚合物, 大多数淡水中的含量为 $1\sim 12\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。自来水厂氯化消毒过程中, 腐殖酸与消毒剂发生反应, 将会生成多种消毒副产物, 该类物质进入人体

收稿日期: 2014-04-03。收修改稿日期: 2014-05-25。

国家自然科学基金(No.10872133)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wjshi@usst.edu.cn

后,对神经系统、生殖系统以及内脏都会造成潜在危害^[1-4]。研究腐殖酸的去除方法对消毒副产物的控制有着积极作用。

腐殖酸的去除方法主要有膜技术、辐射法、强化混凝、吸附法等^[5-12]。吸附法由于设备简单、操作简便、吸附材料可以循环利用,在水处理领域越来越受到青睐。纤维素是一种来源丰富的可再生天然高分子化合物,具有多孔和比表面积大的特性,分子内含有较多亲水性的羟基基团,经化学改性可以在羟基上接有吸附能力的官能团^[13]。本工作以异丙醇为分散剂,脱脂棉经碱液活化后与碱化3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTA)反应,成功将季铵基阳离子基团接枝到纤维素分子链上。季铵基系强碱性基团,在水中主要以离子形式存在,其吸附容量较大且不受溶液pH值的影响,可以在近中性水溶液中进行离子交换操作。这类基团在水中稳定,不受一般氧化剂的破坏。本文研究了QACC对水中腐殖酸吸附过程中的动力学、热力学、等温吸附模型等问题,对吸附机理进行探讨。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SHA-BA 水浴恒温振荡器 (江苏荣华仪器制造有限公司);101A-1 数显电热鼓风机干燥箱 (上海浦东跃欣科学仪器厂);PHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂);T6 新世纪紫外可见光光度计(北京普析通用有限公司);SEM515 扫描电镜 (20.0 kV, 放大250倍和5000倍)(Philip公司,荷兰);D/max-rB型X射线多晶体衍射仪(仪器靶电压为40 kV,靶电流为70 mA,扫描速度为 $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。Cu K α ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),Ni 滤波片,探测器为NaI闪烁计数器)(日本理学电机,日本);Spectrum 100S 傅立叶变换红外光谱仪(采用漫反射附件,测定范围:600~4 000 cm^{-1} ,光谱准确度:0.02 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1})(PerkinElmer公司,美国);Vario EL III S4 Explorer 元素分析仪 (N测试程序)(Elementra公司,德国)。

市售脱脂棉,颗粒活性炭和717型阴离子交换树脂(国药集团化学有限公司);氢氧化钠、异丙醇、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、95%乙醇、浓盐酸、壳聚糖、 β -环糊精、25%戊二醛溶液、丙酮、浓硫酸、腐殖酸(Sigma-Aldrich),以上试剂均为分析纯,所有溶

液均用去离子水配制。

1.2 QACC 制备

将脱脂棉浸入17.5%的氢氧化钠水溶液中,搅拌1 h后静置浸泡24 h,取出后用水洗涤至中性,抽滤,45 $^{\circ}\text{C}$ 烘6 h,制得碱纤维。取碱纤维1.60 g放入锥形瓶中,加入60 mL异丙醇,搅拌5 min,滴加4%的氢氧化钠水溶液12 mL和50% CHPTA水溶液6 mL,摇匀后在75 $^{\circ}\text{C}$ 下反应4 h。取出,产物用水洗2次,再用300 mL 95%乙醇洗涤、搅拌30 min后再用蒸馏水洗3次,抽滤、45 $^{\circ}\text{C}$ 烘6 h制成QACC。

1.3 腐殖酸的测定方法

溶液中腐殖酸浓度的测定采用紫外分光光度法^[14]。将待测含腐殖酸的水溶液pH值调至6.0后,试样空白做参比,1 cm石英比色皿,270 nm波长处测定溶液的吸光度。

1.4 吸附容量测定

准确称取一定量QACC加入一定体积的腐殖酸溶液中,在一定的温度、120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 频率下振荡吸附一定时间,取上清液测定溶液的吸光度,由工作曲线回归方程算出浓度。根据下式计算吸附容量 $q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$:

$$q = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, c_0 为腐殖酸溶液初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_t 为 t 时刻腐殖酸溶液浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为腐殖酸溶液体积(L), m 为QACC的用量(g)。

1.5 吸附工艺参数筛选

1.5.1 酸度对吸附容量的影响

取8个250 mL锥形瓶,各移取10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 腐殖酸溶液100 mL,调节溶液的pH值,加入10.0 mg QACC,298 K,水浴振荡吸附2.0 h,测定溶液中腐殖酸的浓度,计算吸附容量。

1.5.2 浓度对吸附容量的影响

取9个250 mL的锥形瓶,分别加入经调整溶液pH=8.0、初始浓度分别为5、10、50、100、200、300、400、500、600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸水溶液100 mL,加入QACC 10.0 mg,318 K水浴中恒温振荡至吸附平衡,测定溶液中腐殖酸浓度并计算吸附量。

1.5.3 温度对吸附容量的影响

在250 mL的锥形瓶中加入10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸溶液100 mL,调节pH值为8.0,加入QACC 10.0 mg,将锥形瓶置于水浴恒温振荡器,控温,在不同温

度的水浴中恒温振荡,每隔一定时间,连续测定溶液中腐殖酸浓度并计算 QACC 吸附量。

2 结果与讨论

2.1 QACC 结构表征

2.1.1 季铵基团取代度

纤维素经醚化反应后,每个纤维素单元上平均接枝季铵基团的多少为季铵基团取代度。QACC 的取代度可以表征醚化反应的程度。对样品进行元素分析,得到含氮量为 1.71%,即平均 1 g QACC 中含有 1.21 mmol 季铵基团。取代度 D_s 按下式计算^[15],为 0.243。

$$D_s = \frac{162X_N}{1400 - 151.5X_N} \quad (2)$$

式中: X_N : 样品中氮的质量百分数。

2.1.2 红外光谱

采用溴化钾压片法对 QACC 进行红外光谱分析。结果如图 1 所示。

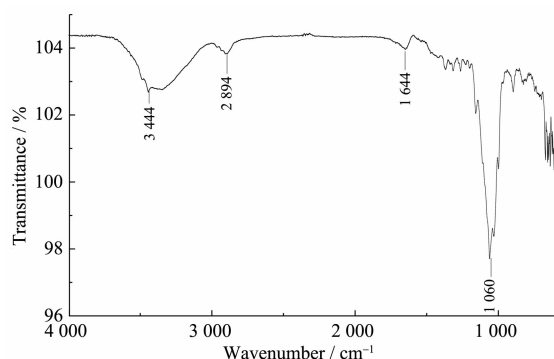


图 1 QACC 红外光谱图

Fig.1 FT IR spectra of QACC

由图 1 可以看出,在 1644 cm^{-1} 处存在明显的季铵基的弯曲振动峰,这一特征吸收峰表明季铵基团已被接枝到纤维素分子链中。

2.1.3 X-射线衍射表征

纤维素分子是线形链状结构,可以分为结晶区和非结晶区,XRD 图的不同特征反映聚合物的结晶结构差别。从图 2 可以看出,纤维素在 $2\theta=14.52^\circ$ 和 $2\theta=22.56^\circ$ 处存在衍射峰,说明纤维素内部明显存在结晶区。经醚化生成的 QACC,衍射峰的峰强大幅度下降,结晶结构遭破坏。在 $2\theta=12.18^\circ$ 和 21.77° 附近出现 2 个小衍射峰,这说明 QACC 还存在部分结晶区,这使改性纤维素不溶于水并且具有良好的机械强度,它对于 QACC 的循环利用有着重要的意义。

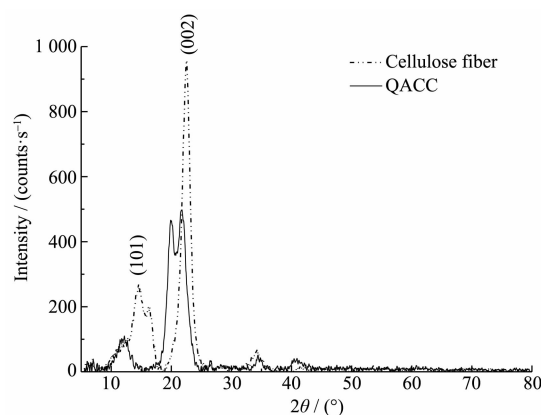
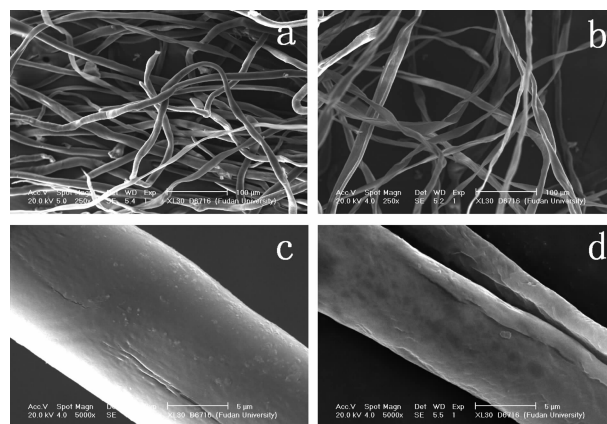


图 2 纤维素和 QACC 的 XRD 衍射图

Fig.2 XRD patterns of cellulose fiber and QACC

2.1.4 电镜扫描

对纤维素和 QACC 进行了放大不同倍数的电镜扫描分析,以研究两者在结构形态上的差异,结果如图 3 所示。



(a) cellulose fiber $\times 250$; (b) QACC $\times 250$; (c) cellulose fiber $\times 5000$; (d) QACC $\times 5000$

图 3 纤维素和 QACC 的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of cellulose fiber and QACC

从图 3 中可以看出,纤维素呈筒状,表面光滑饱满;醚化后的 QACC 则较粗糙、扁平,并且出现明显裂痕。醚化过程对纤维素链之间形成分子间氢键造成阻碍,破坏了纤维的晶体结构,与 X-射线衍射分析的结果一致。

2.2 工艺参数对吸附容量的影响

2.2.1 酸度的影响

按照 1.5.1 节实验方法,研究了溶液 pH 值对吸附容量的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,溶液 pH 值对吸附容量影响较大,pH=2~8 时,平衡吸附容量随 pH 值的增大而

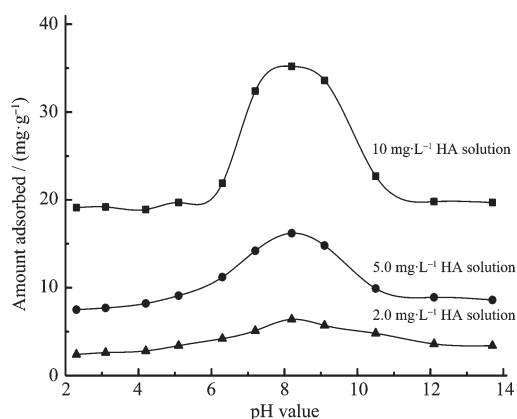


图 4 pH 值对吸附容量的影响

Fig.4 Effect of pH value on the absorption amount

增大,当 pH 值在 8.2 时,吸附容量达到最大值。

2.2.2 浓度对吸附容量的影响

参照 1.5.2 节所述方法,研究了腐殖酸浓度对吸附容量的影响,实验结果如图 5。从图 5 可以看出,起始浓度低于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 90 min 后,吸附趋于平衡;起始浓度大于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 120 min 后,吸附趋于平衡;当初始浓度大于 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,平衡吸附容量趋于恒定,其数值为 $622 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

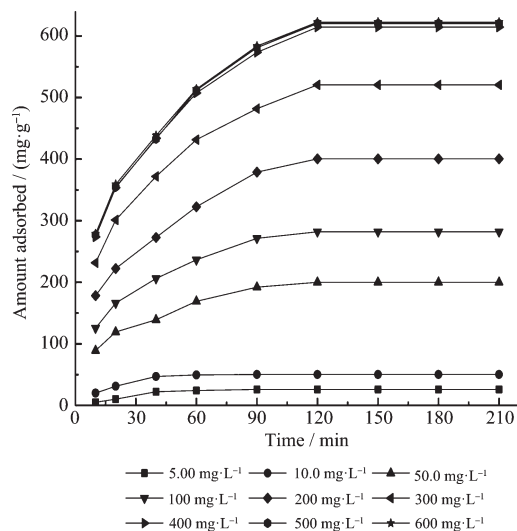


图 5 初始浓度对吸附容量的影响

Fig.5 Effect of initial concentration on the absorption amount

2.3 吸附过程动力学研究

2.3.1 吸附动力学曲线

按照 1.5.3 的方法,研究了温度对吸附容量的影响,根据实验结果绘制吸附动力学曲线,实验结果如图 6。

2.3.2 吸附动力学方程

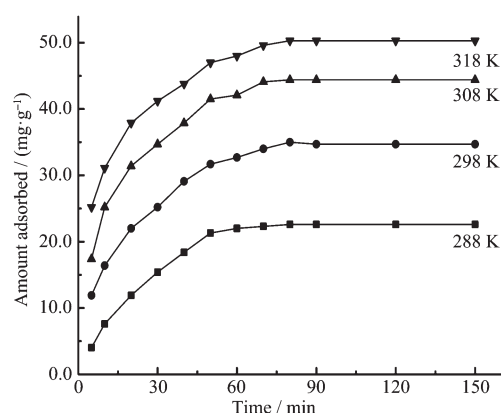


图 6 腐殖酸吸附动力学曲线

Fig.6 Adsorption kinetic curve of Humic acid

分别利用 Lagergren 一级和二级吸附过程动力学方程对图 6 中的数据进行拟合。

一级吸附动力学方程表达式:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

二级吸附动力学方程表达式:

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

式中 t 为吸附时间 (min); q_t 为吸附时间为 t 时的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_e 为吸附平衡时的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为一级吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为二级吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。利用图 6 中的数据以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图, 可得到一级吸附动力学方程和吸附速率常数 k_1 ; 以 t/q_t 对 t 作图, 可得到二级吸附动力学方程和吸附速率常数 k_2 。从表 1 中可以看出, 二级吸附动力学方程拟合的结果要比一级吸附动力学方程更准确, 平衡吸附容量的计算值与实验值更接近, 说明吸附过程更符合二级动力学方程。比较不同温度下的吸附速率常数可以看出: 升高温度, 吸附速率常数增大。

2.3.3 表观活化能

阿伦尼乌斯公式:

$$\ln k = -E_a/(RT) + \ln A \quad (5)$$

式中 k 为反应速率常数 (min^{-1}); E_a 为表观吸附活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。利用表 1 中的吸附速率常数 k_2 , 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图可得线性关系: $\ln k = -0.775 \cdot 5/T \times 10^3 - 3.10$ ($R_2 = 0.972$), 通过直线的斜率, 计算得到吸附的表观活化能为 $6.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.4 等温吸附模型

取 8 个 250 mL 锥形瓶, 分别加入经调整酸度、初始浓度分别为 5.0 、 10 、 15 、 20 、 25 、 30 、 35 、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖酸水溶液 100 mL, 加入 QACC 10.0 mg,

表 1 吸附动力学方程

Table 1 Pseudo kinetics equations

T / K	Pseudo-first-order model	k_1 / min^{-1}	Calculated $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2	Test $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
288	$y = -0.026 \ 1x + 2.43$	0.0261	11.4	0.765 9	22.6
298	$y = -0.030 \ 5x + 2.67$	0.030 5	14.4	0.584 2	34.7
308	$y = -0.021 \ 6x + 2.66$	0.021 6	14.3	0.721 7	44.4
318	$y = -0.020 \ 4x + 2.69$	0.020 4	14.7	0.726 8	50.3
T / K	Pseudo-second-order model	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	Calculated $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2	Test $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
288	$y = 0.040 \ 6x + 0.537$	3.07×10^3	24.6	0.988 2	22.6
298	$y = 0.027 \ 4x + 0.222$	3.38×10^3	36.5	0.996 6	34.7
308	$y = 0.021 \ 7x + 0.133$	3.54×10^3	46.1	0.998 1	44.4
318	$y = 0.019 \ 3x + 0.093$	4.01×10^3	51.8	0.998 9	50.3

318 K 水浴中,恒温振荡至吸附平衡,测定溶液中腐殖酸浓度 $c_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 和吸附容量 $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 。

Freundlich 等温吸附方程:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln k_F \quad (6)$$

Langmuir 等温吸附方程:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

以 $\ln q_e$ 对 $\ln c_e$ 和以 $1/q_e$ 对 $1/c_e$ 作图,可得等温吸附方程,结果见表 2。

由表 2 可以看出,Langmuir 等温吸附方程与 Freundlich 等温吸附方程均可用来较好的描述 QACC 的等温吸附过程,但是从可判定系数 R^2 分析,Langmuir 等温吸附方程更适合用来描述 QACC 对腐殖酸的吸附过程,吸附过程可用单分子吸附模型进行解释。

2.5 吸附过程热力学

热力学函数表达式^[6]:

$$\ln D = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

其中,吸附分配系数 $D = q_e/c_e$,其物理意义:平衡状态下,腐殖酸在固液两相间的分配比例。 $\Delta H(\text{kJ} \cdot$

$\text{mol}^{-1})$ 、 $\Delta S(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 、 $\Delta G(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 分别为吸附焓变、熵变和吉布斯自由能变。利用 2.3.1 节实验中得到 q_e/c_e ,由 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图得到不同温度下的 $\ln D$ - $1/T$ 关系式,计算相应的热力学参数,结果列于表 3。

实验结果:QACC 对腐殖酸的吸附焓变 $\Delta H > 0$,表明吸附是吸热过程,升高温度有利于吸附的进行;熵变 $\Delta S > 0$,说明吸附过程熵值增加,即体系的紊乱度增加;吉布斯自由能 $\Delta G < 0$,说明在实验温度下吸附过程能够自发进行,并且随着温度的升高, ΔG 逐渐减小,表明 QACC 对腐殖酸的吸附趋势增大,吸附能力增强,平衡吸附容量也就越高。因此升高温度有利于吸附的进行。

2.6 吸附机理探讨

腐殖酸是分子量高低不一、组成结构相似而又各不相同的复杂物质的混合物,分子结构大体为:以芳环链为骨架,环上带有许多羧基、羟基等官能团和一些羰基、氨基、氨基糖等残片^[17-18]。腐殖酸大分子链上大量的羧基和羟基在水中部分离解,具有弱酸性。在酸性水溶液中腐殖酸主要以分子的形态存在,提高水溶液的 pH 值,可增大羧基的电离度,水中羧酸根负离子形态存在的比例会有较大提高。季铵型阳离子纤维素是以一种具有巨大比表面积

表 2 等温吸附方程

Table 2 Isothermal adsorption equations

Freundlich isothermal adsorption equations	R^2	Langmuir isothermal adsorption equations	R^2
$y = 0.836 \ 9x + 2.525 \ 3$	0.983	$y = 0.083 \ 5x + 0.003$	0.991

表 3 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of the adsorption

$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
		288 K	298 K	308 K	318 K
31.7	119	-2.57	-3.76	-4.95	-6.14

的天然高分子-纤维素为骨架,经醚化接枝制成纤维素衍生物,改性后的季铵型阳离子纤维素在水中带有正电荷,属于强碱性阴离子交换树脂。

吸附过程的动力学、热力学和吸附模型研究结果:吸附焓变、熵变均为正值、可用 Langmuir 等温吸附模型来描述吸附过程,这些实验事实均表明 QACC 对腐殖酸的吸附属于化学吸附范畴。水中腐殖酸分子链上的羧酸根负离子与纤维素分子链上的季铵基阳离子之间因库仑力产生缔合,正负电荷间的诱导、极化使大分子化合物更容易发生变形,吸附剂与吸附质之间的离子键向共价键演化,这种化学键性质的变化有利于提高吸附容量和吸附强度。吸附表观活化能较低,吸附反应较快发生;吉布斯自由能变小于零,吸附反应可以自发进行。季铵型阳离子纤维素对腐殖酸的饱和吸附容量高达 $622 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附过程的表观活化能和自由能变绝对值较小,这些实验事实说明吸附是一个复杂的过程,具有巨大比表面积的季节型阳离子纤维素与大分

子腐殖酸之间除了化学作用力之外还存在着范德华引力。

2.7 常用吸附材料吸附容量对比

测定了季铵型阳离子纤维素、717 型阴离子交换树脂、自制壳聚糖交联 β -环糊精^[9]和颗粒活性炭 4 种吸附剂对腐殖酸的吸附容量。取 4 个 1 000 mL 锥形瓶,加入 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐殖酸 400 mL,分别加入 4 种吸附剂 10.0 mg,318 K,恒温水浴振荡吸附 2.0 h 后测定其吸附容量,结果见表 4。4 种吸附材料中,717 型阴离子交换树脂是一种具有功能性阳离子基团的有机高聚物,其对腐殖酸的吸附主要是通过库仑力的作用。颗粒活性炭对腐殖酸主要是物理吸附。壳聚糖交联 β -环糊精只有在酸性条件下氨基与水中氢离子形成 NH_4^+ ,而腐殖酸在酸性条件下主要以分子形式存在。季铵型阳离子纤维素具有巨大比表面积,在水中以阳离子形式存在,对腐殖酸的吸附通过范德华力和库仑力的协同作用,其吸附容量最大。

表 4 四种吸附剂对腐殖酸的吸附容量对比

Table 4 Comparison of absorption amount of four kinds of sorbents

Adsorbents	QACC	No.717 anion exchange resin	CTS-CD	GAC
Adsorption amount / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	529	101	115	93

2.8 QACC 的再生与循环利用

对 QACC 的循环利用问题进行了研究。室温下,将吸附饱和的 QACC 置于 250 mL 锥形瓶中,加入适量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,振荡脱附 30 min 后,加水冲洗至中性,再加入适量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液浸泡,进行再生,15 min 后再用水冲洗至中性。对再生的 QACC 循环利用 8 次,以再生的

QACC 平衡吸附容量与初始平衡吸附容量的比值,即相对吸附率来评价 QACC 的循环利用能力,实验结果见表 5。

循环利用时,QACC 的吸附容量有轻微下降并逐渐趋于平稳,循环利用 8 次后,其吸附容量仍能保留在 95%以上,说明 QACC 可以循环利用。

表 5 QACC 的循环利用

Table 5 Recycle of QACC

Number of recycles	1	2	3	4	5	6	7	8
Adsorption amount / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	50.1	49.8	49.6	49.1	48.3	48.1	48.1	48.1
Relative adsorption rate / %	99.6	99.0	98.6	97.8	96.1	95.7	95.7	95.7

参考文献:

- [1] McDonald S, Bishop A G, Prenzler P D, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2004**,**527**(2):105-124
- [2] Amy G, Buu R, Graun G, et al. *Environmental Health Criteria* 216: *Disinfectants and Disinfectant By-products*. Geneva: WHO, **2000**:110-276
- [3] ZHAO Yu-Li (赵玉丽), LI Xing-Fang (李杏放). *Environ. Chem.*(环境化学), **2011**,**30**(1):20-33
- [4] LI Wen-Yuan (李文远), SHI Pei-Jun (施培俊), LI Guo-Dang (李国党), et al. *Energ. Res. Inf.*(能源研究与信息), **2006**,**22**(1):42-46
- [5] Rojas J C, Perez J, Garralon G, et al. *Desalination*, **2011**,**266**(1):128-133
- [6] Zhao Y J, Zhou S Y, Li M S, et al. *Water Res.*, **2013**,**47**(7): 2375-2386
- [7] ZHANG Ji-Biao (张继彪), ZHENG Zheng (郑正), ZHAO Tan (赵坦), et al. *Environ. Chem.*(环境化学), **2007**,**26**(6):745-752

- [8] WU Yan-Yu(吴彦瑜), ZHOU Shao-Qi(周少奇), TAN Fang-Hui(覃芳慧), et al. *Environ. Sci.*(环境科学), **2010**,**31**(4): 996-1001
- [9] Wu H, Ai Z H, Zhang L Z. *Water Res.*, **2014**,**52**:92-100
- [10] Liu S, Lim M, Amal R. *Chem. Eng. Sci.*, **2014**,**105**:46-52
- [11] Shuang C D, Wang M Q, Zhou Q, et al. *Water Res.*, **2013**, **47**(16):6406-6414
- [12] WANG Jia-Hong(王家宏), ZHENG Shou-Rong(郑寿荣), LIU Feng-Ling(刘凤玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(10):1761-1767
- [13] Rosol K, Szczubialka K, Jachimska B, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**,**107**(5):3184-3189
- [14] Zhou Q, Cabaniss S E, Maurice P A. *Water Res.*, **2000**,**34**(14):3505-3514
- [15] CHEN Qi-Jie(陈启杰), CHEN Fu-Shan(陈夫山), HU Hui-Ren(胡惠仁), et al. *China Pulp Pap.*(中国造纸), **2004**,**23**(1):10-13
- [16] YU Dan(余丹), WANG Zheng(王郑), ZHANG Peng-Wei(张鹏伟), et al. *Energ. Environ. Prot.*(能源环境保护), **2013**, **27**(2):26-30
- [17] Klucakova M, Kolajova R. *React. Funct. Polym.*, **2014**,**78**:1-6
- [18] Aeschbacher M, Sander M, Schwarzenbach R P. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**(1):87-93
- [19] Shi W J, Chen S W, Chang F, et al. *Water Sci. Technol.*, **2012**,**65**(5):802-807