

椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附

张一凡^{1,2} 金腊华^{1,2*} 周元^{1,2}

(1. 暨南大学环境学院, 广州 510632;

2. 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要 以椰壳活性炭为吸附剂进行了模拟水样中的 N-DBP 前体物——天冬氨酸的吸附去除实验, 考察了吸附时间和溶液 pH 对吸附效果的影响, 分析了吸附等温线、吸附动力学特征以及吸附热力学相关参数。实验结果表明, 在不同的投加量下, 椰壳活性炭对 DON 的吸附均在 180 min 时达到平衡; 升高或降低水样的 pH 会使吸附量显著下降; 椰壳活性炭对天冬氨酸的吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 方程 ($R^2 > 0.99$); 膜扩散及内扩散阶段为吸附的控制阶段; 在 303 K 的温度下, 椰壳活性炭对天冬氨酸的最大吸附量为 8.33 mg/g。对热力学结果的分析表明, 该吸附反应是放热反应, 在常温常压下不能自发反应。

关键词 椰壳活性炭 N-DBP 前体物 天冬氨酸 DON 吸附

中图分类号 X703.5 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4353-06

Adsorption of N-DBP precursor substance in water using coconut shell activated carbon

Zhang Yifan^{1,2} Jin Lahua^{1,2} Zhou Yuan^{1,2}

(1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation, Department of Education of Guangdong Province, Guangzhou 510632, China)

Abstract Coconut shell activated carbon was used as adsorbent for adsorption of asparagic acid—a N-DBP precursor. In this study, the effects of adsorption time and solution pH on the adsorption capacity of coconut shell activated carbon were investigated. The parameters of adsorption isotherms, adsorption kinetics and thermodynamic were analyzed. The results show that the adsorption reached equilibrium after 180 min under different dosages. The change of pH would lead the significant decrease of adsorption capacity. The performance of the activated carbon in adsorbing asparagic acid followed the pseudo-second order adsorption kinetics and Langmuir equations of adsorption isotherm ($R^2 > 0.99$). And the phases of film diffusion and internal diffusion were the control phases of adsorption. The maximum adsorption capacity was found to be 8.33 mg/g at 303 K. The analysis of thermodynamic indicates that the adsorption reaction was exothermic and it couldn't react spontaneously under normal temperature and pressure.

Key words coconut shell activated carbon; N-DBP precursor; asparagic acid; DON; adsorption

溶解性有机氮 (DON) 是原水中溶解性有机物 (DOM) 和溶解性总氮 (TDN) 的重要组成部分^[1]。在饮用水生产过程中, 氯化消毒极易使 DON 反应生成具有强“三致”作用的含氮消毒副产物 (N-DBPs), 包括卤代硝基甲烷 (HNMs)、卤代乙腈 (HANs)、亚硝酸等^[2], 严重影响饮用水安全, 已受到越来越多的关注。由于这些副产物的前体物主要由 NH 类、氨基类、腈类、嘌呤、嘧啶、硝基化合物等组成, 种类多、亲水性强且分子质量小等^[3], 一般不易在常规给水处理工艺中被去除。Lee 等^[4]、刘冰等^[5]、李伟等^[3]、刘成等^[6]的研究表明, 在给水处理

的常规混凝沉淀工艺中, DON 的去除率只能维持在 15% ~ 20% 左右, 且主要去除的是相对分子质量大的 DON, 而相对低分子质量的 DON 去除却很少。活性炭作为一种应用广泛的吸附剂, 具有工艺简单, 操作方便的优点, 对小分子有机物的吸附较为有效^[7]。

基金项目: 东莞市高校科研机构科技计划项目 (2012108101002)

收稿日期: 2015-05-15; 修订日期: 2015-06-16

作者简介: 张一凡 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术。E-mail: namezyf2005@163.com

* 通讯联系人, E-mail: profjin@163.com

氨基酸是饮用水原水中有机氮的重要组分,且氨基酸是水中小分子 DON 的典型代表,Shan 等^[8]对含天冬氨酸在内的 12 种有机氮化合物进行了氯化及氯化-臭氧实验后发现,天冬氨酸在 2 种情况下均会产生一定量的 HNMs。而王超等^[9]的研究也表明,在 20 种基本氨基酸中,经氯消毒后天冬氨酸的卤乙酸和卤乙腈生成潜能均高于其他种类氨基酸。鉴于此,本研究选取天冬氨酸配置含小分子 DON 的模拟原水,采用椰壳活性炭作为吸附剂,通过实验来考察其对模拟水样中 DON 的吸附性能,分析 pH 和吸附时间对吸附性能的影响,并通过吸附动力学、吸附等温平衡以及吸附热力学实验,分析其吸附机理,旨在为有效去除饮用水中的 DON 提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验药剂与材料

L-天冬氨酸:分析纯,用于配置 DON 水样;氢氧化钠:分析纯,用于调节水样的碱度及总氮浓度的测定;盐酸:优级纯,用于调节水样的酸度及总氮浓度的测定;过硫酸钾:优级纯,用于测试 TN 浓度;椰壳活性炭:12~20 目,干燥, pH 8~10,碘吸附值 700~800 mg/g,比表面积 1 100 m²/g,灰分 5%。

1.2 分析仪器

实验采用的分析仪器有: CARY50 紫外/可见分光光度计(美国 Varian 公司)、SHY-2A 型水浴恒温振荡器(江苏金坛市医疗仪器厂)、HQ11d 型 pH 计(美国 HACH 公司)、实验室超纯水机(湖南科尔顿水务有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 活性炭的预处理

首先,将椰壳活性炭破碎后,依次过 20、30 目的筛网,取 20~30 目部分;其次,用超纯水清洗 3 次,以去除灰尘及溶解性盐类;其三,将活性炭放入烧杯中加热煮沸 2 h,取出活性炭再用超纯水清洗 3 次,将活性炭放入烘箱,在温度 105℃ 下烘干 24 h,然后密封备用。

1.3.2 模拟水样的配置

根据实验方案设计,利用 L-天冬氨酸和超纯水配置模拟水样,模拟水样 DON 质量浓度(以氮计)分别为 1、3、4、5、6、7、8、9、10 和 20 mg/L。按质量浓度分别装瓶密封冷藏备用。

1.3.3 吸附实验

根据实验方案,取 100 mL 设计质量浓度的模拟

水样放入 250 mL 的锥形瓶中,加入预定量的活性炭,用封口膜封口后在温度为 303 K、转速为 150 r/min 的水浴恒温振荡器中震荡预定时间,然后取水样过 0.45 μm 滤膜后测定 DON 浓度。

1.3.4 吸附等温实验

根据实验方案,取 100 mL 设计质量浓度的模拟水样放入 250 mL 的锥形瓶中,加入预定量的活性炭,用封口膜封口后在转速为 150 r/min 的水浴恒温振荡器中震荡 24 h,然后取水样过 0.45 μm 滤膜后测定 DON 浓度。在实验中,水浴恒温振荡器的温度依序分别控制为 303 K、323 K 和 343 K。吸附平衡时的吸附量为

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 表示平衡吸附量, mg/g; c_0 表示初始的天冬氨酸浓度, mg/L; c_e 表示吸附平衡时水样中的天冬氨酸浓度, mg/L; m 表示投加的活性炭质量, g; V 表示水样的体积, L。

1.3.5 吸附动力学实验

分别取 DON 初始浓度为 5、10 和 20 mg/L 的模拟水样 100 mL,分别置于 250 mL 的锥形瓶中,在 303 K、150 r/min 的水浴恒温振荡器中震荡,分别在不同的时段取样,过 0.45 μm 滤膜后测定 DON 浓度。任一时刻 t 的吸附量为:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: q_t 表示 t 时刻的吸附量, mg/g; c_t 表示 t 时刻水样中的天冬氨酸浓度, mg/L。

1.4 分析方法

DON 浓度可采用差减法计算得到^[10,11],即 $\text{DON} = \text{TDN} - \text{NO}_2^- - \text{NO}_3^- - \text{NH}_4^+$ 或 $\text{DON} = \text{TKN} - \text{NH}_4^+$ 。本实验由于采用的是模拟水样,水样中只有溶解性 DON,故可采用碱性过硫酸钾法^[11]测得 TN 浓度作为 DON 浓度。

2 结果与分析

2.1 吸附效果

分别向 100 mL 的 DON 浓度为 10 mg/L 的模拟水样中加入不同质量的椰壳活性炭,进行吸附实验。实验得到的活性炭对 DON 的去除率及吸附量 q_e 随投加量的变化结果见图 1。

由图 1 可见,随着活性炭投加量的增加, DON 的去除率也随之增加,在投加量低于 5 g/L 时,去除

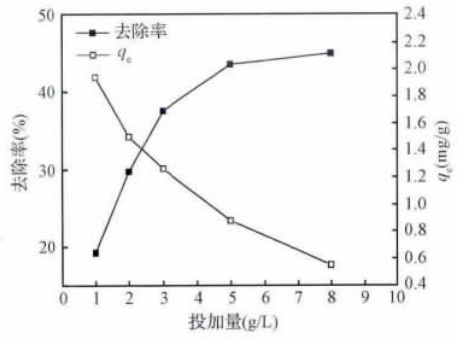


图 1 活性炭去除 DON 的效果

Fig. 1 Removal of DON by activated carbon

率的增加速率较快,而后去除率的增加趋于平缓,在投加量为 8 g/L 时,初始浓度为 10 mg/L 的 DON 的去除率为 45.02%。而吸附量 q_e 则呈现出与去除率完全相反的趋势,活性炭的投加量越低则吸附量越高。在 8 g/L 的投加量时,其吸附量为 0.55 mg/g。

2.2 影响吸附效果的主要因素

2.2.1 吸附时间

在水温 303 K 条件下,分别取活性炭投加量为 3、5、8 g/L 进行吸附实验,在不同的时间点进行采样分析, DON 去除率随时间的变化结果见图 2。

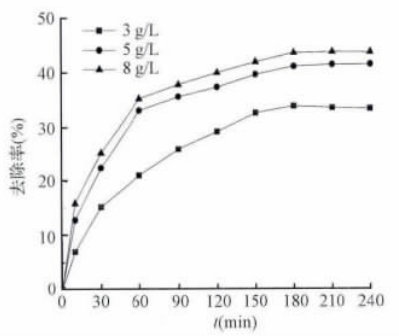


图 2 吸附时间对活性炭去除 DON 效果的影响

Fig. 2 Effect of time on DON removal by activated carbon

由图 2 可见,虽然实验中活性炭的投加量不同,但是对 DON 的去除均表现出相同的趋势,即:在吸附的初始阶段,吸附剂表面可用的有效吸附位点较多,吸附速率较快,对 DON 的去除率明显上升;在 90 min 后,吸附速率趋于平缓,去除率增加缓慢;在 180 min 后, DON 的浓度变化很小,去除率无明显变化,吸附基本达到平衡。可认为在此实验条件下,椰壳活性炭对 DON 的吸附平衡时间为 180 min。

2.2.2 pH 值

不同 pH 条件下椰壳活性炭对模拟水样中 DON

的吸附效果如图 3 所示。由图 3 可见,在水样不加酸碱调节时的初始 pH 为 5.3,此时活性炭的吸附量最大;而当使用 NaOH 和 HCl 调节 pH 时,不论 pH 升高或降低,均会使得吸附量急剧降低。这可能是由于天冬氨酸易溶于稀酸和氢氧化钠溶液中,使得吸附在活性炭上的量会相应减少的缘故。故以下实验均不调节水样的 pH 值。

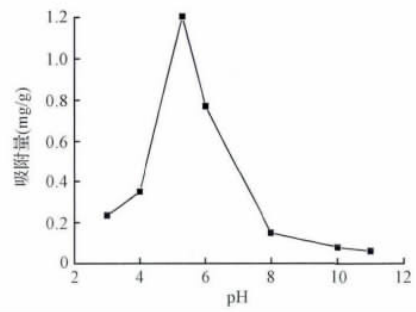


图 3 pH 对活性炭去除 DON 效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on DON removal by activated carbon

2.3 吸附反应动力学关系分析

为探明活性炭对天冬氨酸模拟 DON 水样的吸附反应动力学关系,分别利用准一级动力学方程、准二级动力学以及颗粒内扩散方程对实验数据进行拟合分析。

准一级动力学方程为:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

准二级动力学方程为:

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

颗粒内扩散方程为:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中: q_e 和 q_t 分别表示达到吸附平衡及 t 时刻时单位活性炭的 DON 吸附量 (mg/g); k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_p 为内扩散速率常数 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$ 。

拟合结果如图 4 ~ 图 6 所示,相关参数见表 1。

由图 4 ~ 图 6 和表 1 可知,准二级动力学方程描述的吸附动力学数据的相关系数 (R^2) 最高,均在 0.99 以上,能很好地描述吸附过程,表明该吸附过程为化学吸附。对于颗粒内扩散模型,如若拟合曲线过原点,可认为颗粒内扩散是唯一的速率控制步骤^[12]。由图 6 可知,3 种初始浓度的颗粒内扩散拟合曲线均不过原点,可见颗粒内扩影响散并不是唯一的速率控制步骤。经典的吸附理论中,在通过震

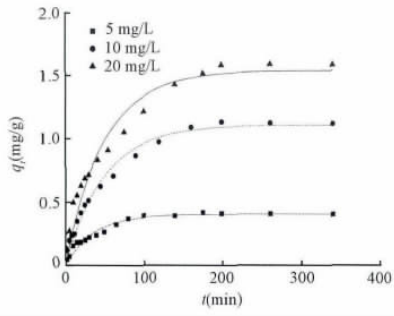


图4 准一级动力学方程拟合曲线

Fig. 4 Pseudo-first order adsorption kinetics of DON removal

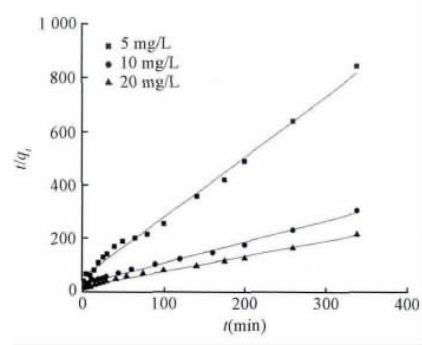


图5 准二级动力学方程拟合曲线

Fig. 5 Pseudo-second order adsorption kinetics of DON removal

表1 DON 吸附动力学参数

Table 1 Kinetics parameters for adsorption of DON

DON 浓度 (mg/L)	准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内部扩散方程	
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	k_p	R^2
5	0.41	0.0275	0.9543	0.45	0.0933	0.9937	0.0296	0.9280
10	1.11	0.0201	0.9784	1.28	0.0238	0.9918	0.0847	0.9871
20	1.54	0.0203	0.9488	1.78	0.0149	0.9916	0.1099	0.9860

表2 DON 吸附等温线参数

Table 2 Isotherm parameters for adsorption of DON

温度 (K)	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_m	k_L	R^2	$1/n$	k_F	R^2
303	8.3264	0.0183	0.9937	0.9276	0.1538	0.9795
323	6.7295	0.0098	0.9962	0.9308	0.0690	0.9845
343	5.7110	0.0078	0.9941	0.9431	0.0464	0.9799

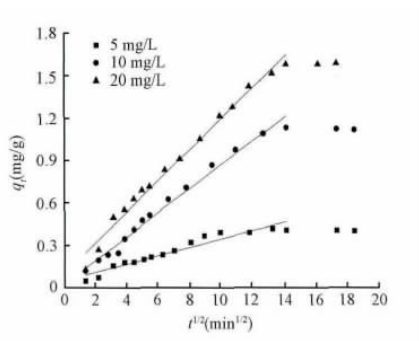


图6 颗粒内扩散拟合曲线

Fig. 6 Intra-particle diffusion kinetics of DON removal

荡消除外扩散的影响后,影响吸附速率的因素主要由膜扩散、内扩散及表面吸附组成,较慢的步骤为控制总吸附速率的步骤^[13]。由图6可以看出,活性炭吸附模拟DON水样的颗粒内扩散拟合曲线由3段组成,依次分别为膜扩散、内扩散及表面吸附阶段。而在最后的表面吸附阶段,溶液的组成基本保持不变,吸附已达到平衡,对吸附总速率几乎无影响,所

以可认为膜扩散及内扩散阶段为吸附的控制步骤。

2.4 吸附等温线

分别采用Langmuir和Freundlich模型对在不同水温下椰壳活性炭对DON模拟水样的吸附实验数据进行拟合分析。

Langmuir的方程表达式:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m k_L}\right) \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

Freundlich的方程表达式:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (7)$$

式中: c_e 和 q_e 分别表示达到吸附平衡时溶液中的DON浓度(mg/L)和单位活性炭的DON吸附量(mg/g); k_L 为Langmuir吸附常数; k_F 为Freundlich吸附常数; q_m 为吸附剂的理论最大单分子层吸附能力,mg/g。 $1/n$ 为吸附强度。拟合结果如图7、图8所示,相关参数见表2。

由图7和图8以及表2可知,椰壳活性炭对模

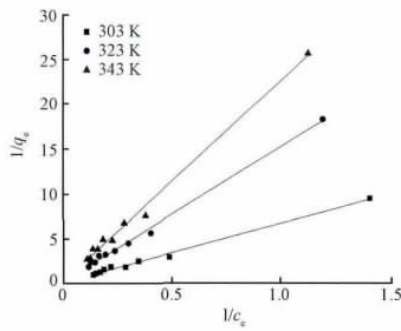


图 7 Langmuir 方程拟合曲线
Fig. 7 Fitting curve of Langmuir equation

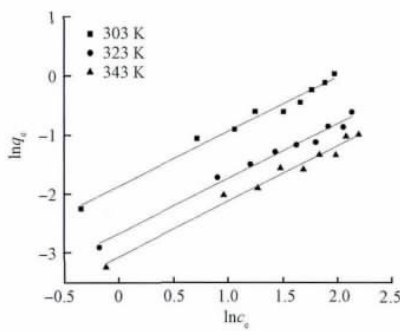


图 8 Freundlich 方程拟合曲线
Fig. 8 Fitting curve of Freundlich equation

拟水样 DON 的吸附用 Langmuir 方程拟合度较好, 在 3 种温度下的相关系数 (R^2) 均在 0.99 以上, 说明该体系的吸附主要为单分子层吸附。随着温度的上升, 饱和吸附量 q_m 和吸附常数 k_L 均呈下降趋势, 说明椰壳活性炭对模拟水样 DON 的吸附可能为放热反应。在 303 K 下, 椰壳活性炭的 q_m 和 k_L 最大, 分别为 8.33 mg/g 和 0.1538。

2.5 热力学关系分析

根据在水温 T 为 303 K、323 K 和 343 K 下实验得到的 k_L 值, 绘制 $\ln k_L \sim 1/T$ 曲线, 并利用式(10)和式(11)进行计算^[14], 得到热力学的特征参数(见表 3)。

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_L \quad (9)$$

式中: ΔG^0 表示吉布斯自由能变化量, kJ/mol; ΔS^0 表示熵变, kJ/(mol · K); ΔH^0 表示吸附焓变化量, kJ/mol。

由表 3 可知, 在 3 种温度下, ΔG^0 均大于 0, 而 ΔS^0 和 ΔH^0 均小于 0, 说明椰壳活性炭对天冬氨酸

表 3 不同温度下活性炭对 DON 吸附的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for DON onto activated carbon at different temperatures

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/(mol · K))	ΔH^0 (kJ/mol)
303	10.079		
323	12.421	-0.095	-18.574
343	13.841		

的吸附在低温时可以自发进行而在高温时则不能自发进行。经计算, $T < 195$ K 时, 反应才能自发进行。故在常温常压下, 反应不能自发进行。 ΔG^0 的值随着温度的升高而升高, 表明高温条件不利于吸附的进行。 ΔH^0 小于 0, 说明该吸附过程为放热过程。熵变 ΔS^0 为 -0.095 kJ/(mol · K), 负值意味着椰壳活性炭在吸附模拟水样的天冬氨酸时在固液相界面的有序性增加^[15]。

3 结论

(1) 不同活性炭投加量下, 椰壳活性炭对天冬氨酸的吸附均在约 180 min 时达到平衡, 且去除趋势基本相同。

(2) 在未调节 pH 时, 椰壳活性炭对天冬氨酸的吸附量最大, 升高或降低 pH 均会使吸附量显著下降。

(3) 准二级动力学模型比准一级动力学模型更适用于椰壳活性炭对天冬氨酸的吸附, 且根据颗粒内扩散模型得出膜扩散及内扩散阶段为吸附的控制步骤。

(4) 椰壳活性炭对天冬氨酸的吸附更符合 Langmuir 等温线, 吸附主要为单层吸附。另外, 饱和吸附量和吸附常数均随反应温度升高而下降, 说明高温不利于吸附。

(5) 3 种温度下, ΔG^0 均大于 0, ΔS^0 和 ΔH^0 均小于 0, 表明该吸附反应是放热反应, 在常温常压下, 反应不能自发进行。

参考文献

[1] Berman T., Bronk D. A. Dissolved organic nitrogen: A dynamic participant in aquatic ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology*, **2003**, 31(3): 279-305

[2] 古励, 刘冰, 于鑫. 受污染水源饮用水处理工艺中的有机氮类化合物. *科学通报*, **2010**, 55(26): 2651-2654

Gu Li, Liu Bing, Yu Xin. Dissolved organic nitrogen (DON) in the processes of polluted source water treat-

- ment. Chinese Science Bulletin, **2010**, 55 (26): 2651-2654 (in Chinese)
- [3] 李伟, 徐斌, 夏圣骥, 等. DON 的水处理特性及生成 NDMA 潜能的分析. 中国给水排水, **2009**, 25 (17): 35-38
Li Wei, Xu Bin, Xia Shengji, et al. Characteristics of DON and NDMA formation potential in water treatment. China Water & Wastewater, **2009**, 25 (17): 35-38 (in Chinese)
- [4] Lee W., Westerhoff P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. Water Research, **2006**, 40 (2): 3767-3774
- [5] 刘冰, 余国忠, 古励, 等. 混凝和活性炭吸附去除微污染源水中 DON 的研究. 环境科学, **2013**, 34 (4): 1392-1401
Liu Bing, Yu Guozhong, Gu Li, et al. Removal of DON in micro-polluted raw water by coagulation and adsorption using activated carbon. Environmental Science, **2013**, 34 (4): 1392-1401 (in Chinese)
- [6] 刘成, 朱浩强, 曹军, 等. 水厂处理工艺对藻源含氮有机物的去除效能分析. 中国给水排水, **2014**, 30 (3): 35-38
Liu Cheng, Zhu Haoqiang, Cao Jun, et al. Removal of algal dissolved organic nitrogen by water treatment process in waterworks. China Water & Wastewater, **2014**, 30 (3): 35-38 (in Chinese)
- [7] Wei Liangliang, Zhao Qingliang, Xue Shuang, et al. Reduction of trihalomethane precursors of dissolved organic matter in the secondary effluent by advanced treatment processes. Journal of Hazardous Materials, **2009**, 169 (1-3): 1012-1021
- [8] Shan Junhong, Hu Jia, Kaplan-Bekaroglu S., et al. The effects of pH, bromide and nitrite on halonitromethane and trihalomethane formation from amino acids and amino sugars. Chemosphere, **2012**, 86 (4): 323-328
- [9] 王超, 胡洪营, 王丽莎, 等. 典型含氮有机物的氯消毒副产物生成潜能研究. 中国给水排水, **2006**, 22 (15): 9-12
Wang Chao, Hu Hongying, Wang Lisha, et al. Chlorination byproducts formation potentials of typical Nitrogenous organic compounds. China Water & Wastewater, **2006**, 22 (15): 9-12 (in Chinese)
- [10] Lee W., Westerhoff P., Croué J. P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, *N*-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane. Environmental Science & Technology, **2007**, 41 (15): 5485-5490
- [11] Dwyer J., Griffiths P., Lant P. Simultaneous colour and DON removal from sewage treatment plant effluent: Alum coagulation of melanoidin. Water Research, **2009**, 43 (2): 553-561
- [12] 张晓晓. 改性麦草吸附剂用于水中溶解性有机氮去除的行为研究. 济南: 山东大学硕士学位论文, **2014**
Zhang Xiaoxiao. Removal of dissolved organic nitrogen in aqueous solutions using modified wheat straw. Jinan: Master Dissertation of Shandong University, **2014** (in Chinese)
- [13] 左卫元, 仝海娟, 史兵方. 改性活性炭对废水中铬离子的吸附. 环境工程学报, **2015**, 9 (1): 45-50
Zuo Weiyuan, Tong Haijuan, Shi Bingfang. Cr (VI) adsorption from aqueous solutions using activated carbon modified with Fe. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2015**, 9 (1): 45-50 (in Chinese)
- [14] 柳琴, 郝林林, 郑彤, 等. 改性木屑对水中 Cr (VI) 的吸附性能. 环境工程学报, **2015**, 9 (3): 1021-1026
Liu Qin, Hao Linlin, Zheng Tong, et al. Adsorptive performance of chromium (VI) by modified sawdust. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2015**, 9 (3): 1021-1026 (in Chinese)
- [15] 苏峰, 罗胜联, 曾光明, 等. 海带对镉的吸附动力学与热力学研究. 环境工程学报, **2009**, 3 (5): 857-860
Su Feng, Luo Shenglian, Zeng Guangming, et al. Kinetics and thermodynamics of Cd (II) biosorption onto *Laminaria japonica*. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2009**, 3 (5): 857-860 (in Chinese)