

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2022.0006.002

活性炭吸附典型含氮消毒副产物前体物的性能比较

范子红^{1,2}, 周雨婷¹, 杨海林^{1,2}, 张会均^{1,2}

(1. 重庆工商大学 环境与资源学院, 重庆 400067; 2. 重庆工商大学 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067)

摘 要:新兴含氮消毒副产物较常规消毒副产物的浓度更低但毒性更强, 去除难度更大。提出采用活性炭对形成含氮消毒副产物前体物(以色氨酸为例)进行去除, 比较常规和新型活性炭对前体物的去除性能, 并阐释原因。研究发现:粉末状活性炭(PAC)和活性炭纤维(ACF)对色氨酸的最大等温吸附量分别为 $37.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $178.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 对色氨酸的吸附速率分别是 $5.95 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 和 $1.7 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$; 两种类型的活性炭的吸附动力学均属于伪二阶动力学, 且都符合 Langmuir 吸附等温方程($r^2 \geq 0.99$); ACF 比 PAC 具有更大的比表面积, 更大的总孔体积、更小的平均孔径和更多的表面官能团。在 $15^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 范围内, 两者对色氨酸均是熵推动的自发吸附, 吸附推动力先增加后减小, 但 PAC 和 ACF 对色氨酸的吸附分别为物理吸附和化学吸附; 研究结果表明:由于含氮消毒副产物前体物的分子量普遍较小, 因此 ACF 更适用于其前体物的去除; 由于 ACF 孔径较小, 吸附速率较慢, 因此需要保证充足的吸附接触时间。

关键词:含氮消毒副产物; 色氨酸; 活性炭纤维; 粉末状活性炭

中图分类号: TM711

文献标志码: A

文章编号: 1672-058X(2022)06-0014-08

0 引言

消毒是保障饮用水安全的必要措施。目前全世界使用最广泛的消毒剂仍然是化学消毒剂。它们具有强氧化性, 在杀死病原微生物的同时也会跟水中有机物(DOM)反应生成消毒副产物(DBPs)。DBPs 会危害人体健康, 研究表明 DBPs 会导致膀胱癌、结肠癌、生殖功能等疾病^[1-3]。近年来, 随着检测技术的发展、氯胺消毒剂的替代使用, 越来越多的含氮消毒副产物(N-DBPs)被发现。通常, N-DBPs 的浓度比常规 DBPs 低 1~2 个数量级, 但毒性却高出好几个数量级^[3-5], 如浓度为 0.7 ng/L 的 N-亚硝基二甲

胺(一种 N-DBPs)和浓度为 6 g/L 氯仿(常规 DBPs 的代表)的癌症风险级别相同, 同为 10^{-6} 级^[6-7]。因此, 如何控制和去除 N-DBPs 受到人们的广泛关注。

研究表明:溶解性有机氮(DON)是生成 N-DBPs 的主要前体物。DON 是包含氨基、NH、嘌呤、嘧啶腈和硝基等各种氮基的一系列化合物。美国一项调查表明 DON 在地表、浅层和深层地下水中的平均浓度分别为 0.37 mg-N/L 、 0.24 mg-N/L 和 0.18 mg-N/L ^[8]; 而从中国永安流入洱海的 DON 的年平均含量为 0.8 mg-N/L ^[9]。DON 具有分子量小和亲水性强的特点, Zhu 等^[10]研究表明污水中分子量小于 1 kDa 的 DON 占 DON 总量的 40%~50%。

收稿日期: 2021-06-25; 修回日期: 2021-11-09.

基金项目: 重庆市教委科技项目(KJQN201900844, KJQN202100836), 重庆市自然科学基金(CSTC2017JCYJAX0470), 国家自然科学基金青年项目(51808079).

作者简介: 范子红(1983—), 女, 湖北襄阳人, 讲师, 博士, 从事水污染治理和资源化研究. Email: 215928298@qq.com.

相比于 N-DBPs 生成之后再行去除,从前端消减 N-DBPs 生成量更灵活安全。然而由于 DON 分子量小且亲水性强,常规水处理工艺(混凝→沉淀→过滤→消毒)对其去除率很低。而活性炭由于其具有比表面积大、空隙度高、高效、经济、易得、易操作等特点,是常有的水处理材料^[11-12]。每种活性炭都具有独特的结构,其比表面积、孔径、吸附位点和表面官能团等对于吸附性能至关重要^[13-14]。粉末活性炭(PAC)和活性炭纤维(ACF)分别是第一代和第三代活性炭产品,有关 PAC 应用和研究的报道很多,而 ACF 去除 DON 的研究尚未报道。

现将对比 ACF 和 PAC 对 DON 的去除效果,并阐释吸附机理的差异。由于色氨酸具有亲水性且分子小的特点,因此研究以色氨酸作为 DON 的代表性物质。研究目的包括:探明 ACF 对 DON 的吸附能力;比较 ACF 与 PAC 对小分子物质吸附性能的差异;表征二者的结构和形貌,研究动力学和热力学特点,阐明吸附机理。

1 材料和方法

1.1 活性炭材料的预处理

实验所用 ACF 和 PAC 购于中国江苏科晶碳纤维有限公司。使用前进行预处理:首先用 5%(V/V)的稀盐酸浸泡 2 h;取出后用蒸馏水浸泡一段时间,再用 0.1%的氢氧化钠溶液将 pH 调节至中性;再用 95 ℃ 蒸馏水洗涤至少 3 次;最后于 120 ℃ 的烘箱中烘干过夜,存放于干燥皿中备用。

1.2 吸附实验

色氨酸在 ACs 上的吸附平衡等温线、吸附动力学和热力学过程均通过静态实验来确定。除非另有说明,该实验所用水浴振荡器设置温度均为 25 ℃,转速为 200 rpm。

吸附等温线实验色氨酸初始浓度为 0~60 mg·L⁻¹,ACF 和 PAC 剂量分别为 150 mg·L⁻¹ 和 500 mg·L⁻¹,于 200 mL 溶液中吸附 24 h。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型分析结果,模型公式见式(1)和式(2):

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich: } \ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (2)$$

其中, $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 是平衡时的吸附量; $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 是平衡状态下被吸附物的溶质浓度; $q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 是在最高平衡浓度下的最大吸附量; $K_L(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ 是 Langmuir 平衡常数; $K_f((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})/(\text{mg/L})^{-n})$ 和 $\frac{1}{n}$ 是和 Freundlich 方程常数。

吸附动力学实验使用初始色氨酸浓度为 40 mg/L,其他条件同上,在设计的时间间隔内采样。采用伪一阶动力学模型、伪二阶动力学模型和 Weber-Morris 模型对结果进行分析。研究中所使用的动力学方程如式(3)一式(5):

准一级动力学:

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

准二级动力学:

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

Weber-Morris:

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

其中, $q_t(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 是在时间 $t(\text{min})$ 的吸附容量; $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 是平衡时 PAC 的吸附量; $k_1(\text{sec}^{-1})$ 和 $k_2(\text{sec}^{-1})$ 分别是伪一阶和伪二阶方程的动力学参数; $k_{\text{int}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$ 是 Weber-Morris 常数。

热力学研究分别在 15 ℃、25 ℃、35 ℃ 和 45 ℃ 进行。用吉布斯自由能($\Delta G, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),熵($\Delta S, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和焓($\Delta H, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)分析结果如式(7)和式(8):

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_e \quad (7)$$

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

其中, T 是绝对温度(K); R 为气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); K_e 是标准热力学平衡常数。符合 Langmuir 吸附拟合时,其值为 K_L 。

1.3 活性炭表征

使用表面积分析仪(Micromeritics, ASAP2020)进行氮气(N_2)吸附-解吸实验。采用 Brunauer

-Emmett-Teller (BET) 和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 分析方法来确定活性炭的比表面积、平均孔径、总孔径和中/微孔体积。使用场发射扫描电子显微镜 (ZEISS, GeminiSEM 300) 观察形态。表面官能团通过 Boehm 滴定法确定^[15]。

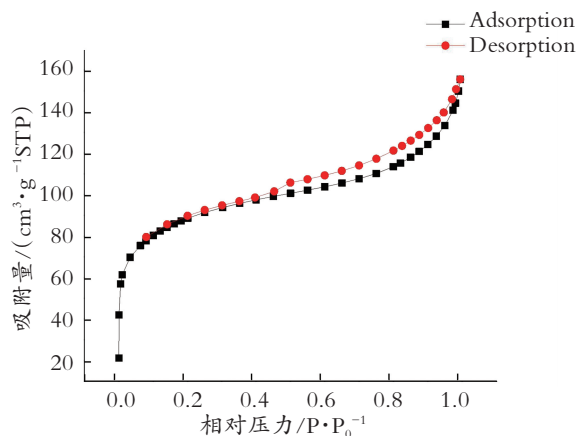
1.4 色氨酸浓度分析

使用 UV-Vis 分光光度计 (Techcomp, UV1102II) 在 270 nm 波长处, 对吸附前后的色氨酸样品浓度进行定量。每个样品重复 3 次, 相对误差 < 3%。

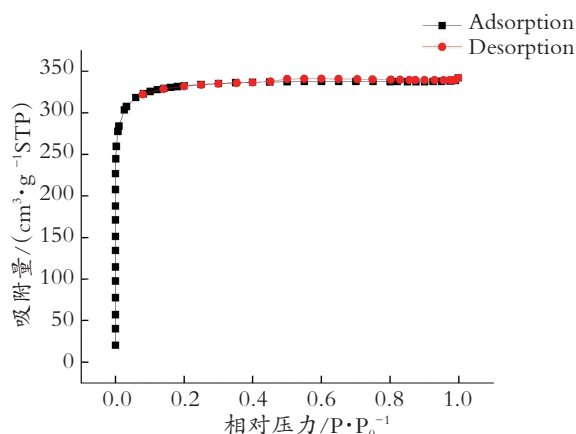
2 结果与讨论

2.1 N₂ 吸附-解吸等温线

ACs 的 N₂ 吸附-解吸等温线如图 1 所示。吸附等温线的形状可以为活性炭的吸附机理和多孔结构提供初步的定性信息。ACF 显示为陡峭的 I 型等温线。主要吸附发生在相对压力小于 0.1 的情况下。在较高的相对压力下, 吸附几乎处于水平状态, 说明 ACF 具有较强的微孔性, 且孔径分布较窄^[14]。在较低的相对压力下, 当固体中包含的微孔直径只有几个分子直径的微孔时, 吸附会增强, 原因是来自相邻孔壁的力场会重叠, 从而增加固体表面与气体分子之间的相互作用能^[15]。PAC 显示为 IV 型等温线和 H3 型滞后环, 说明 PAC 为介孔的孔结构类型。当相对压力小于 0.1 时, 吸附增强, 说明存在足够的微孔; 而在较高的相对压力 $P/P^0 = 0.4 \sim 1.0$ 时, 出现明显的滞后现象说明存在大量的中孔^[16]。



(a) PAC



(b) ACF

图 1 PAC(a) 和 ACF(b) 的 N₂ 吸附-解吸等温线

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms of PAC(a) and ACF(b)

活性炭的吸附能力与其比表面积和孔容有关。表 1 列出了 ACs 的表面特性参数。ACF 的 BET 比表面积和总孔体积分别为 $1\,004.83\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.53\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是 PAC 的 3 倍和 2 倍。ACF 以微孔为主, 微孔的体积占总孔体积的 85%, 其平均孔径约为 22 nm; PAC 以中孔和大孔为主, 平均孔径约为 41 nm, 是 ACF 的一倍。较大的比表面积和孔体积导致更多的吸附位点, 而较小的孔径使小分子更容易通过, 因而更多的小分子会被吸附进入 ACF 孔隙中, 而大分子会被保留在水中。ACF 的这些特性使其对色氨酸具有更高的选择吸附性。

表 1 ACs 的表面性能

Table 1 Surface performance parameters of ACs

表面性能参数	PAC	ACF
BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	286.34	1 004.83
总孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.24	0.53
微孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.06	0.45
中孔和大孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.18	0.08
平均孔径/nm	40.93	22.17

2.2 吸附热力学

如图 2 和表 2 所示, Langmuir 等温方程较好地拟合了 ACF 和 PAC 实验数据 (r^2 均约等于 1)。说明两种活性炭的吸附位点均匀分布, 吸附质在吸附剂上形成单层吸附, 且在吸附剂表面上没有吸附质的迁移^[17-19]。在 25 °C 时, q_m 是吸附容量的近似度量。ACF 的吸附量为 $178.57\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 比 PAC 的吸

附量($37.31\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)大很多,与比表面积和孔体积的实验结果正相关。该结果与前人的研究结论一致,即吸附量一般与吸附剂的比表面积和孔隙度有关,当吸附剂具有高的比表面积和高的孔隙容积时一般具有高的吸附能力^[20]。ACF 的等温吸附常数较大(K_L),具有较好的吸附性能,吸附位点多于 PAC。

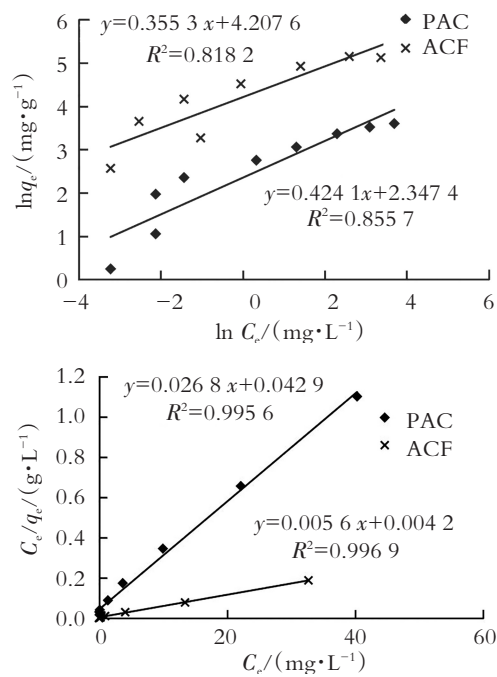


图 2 吸附等温线拟合结果

Fig. 2 Results of adsorption isotherms

表 2 色氨酸在 ACF 和 PAC 上的吸附等温模型参数

Table 2 The adsorption isotherm model parameters of tryptophan on ACF and PAC

	Freundlich			Langmuir		
	$K_F/$	$1/n$	r^2	$q_m/$	$K_L/$	r^2
	($\text{mg/g})/$ ($\text{mg/L})^{-n}$			($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	
PAC	222.54	0.42	0.86	37.31	0.62	0.99
ACF	16 128.72	0.36	0.82	178.57	1.33	1.00

2.3 SEM 分析

为了更直观地观察两种活性炭的差异,通过对样品进行光栅状扫描,高倍放大(1 000 倍和 5 000 倍),获得了样品表面的形貌和微观结构(图 3)。ACF 呈丝状,其表面较光滑,因其所含微孔的孔径太小(平均孔径为 22 nm)而未被观测到,表面有一

些纤细的鞭毛状丝。PAC 表面有少许的杂质,孔隙发达,孔径较大,大小不一,有明显的空洞和裂纹。

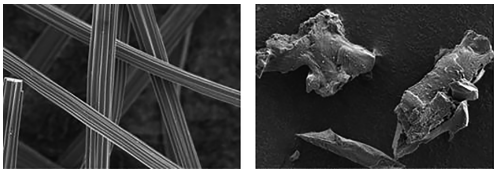


图 3 ACF(左)和 PAC(右)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of ACF(left) and PAC(right)

2.4 表面官能团-Boehm 滴定

活性炭的化学性质和物理性质共同决定了其吸附性能。其表面酸碱官能团是影响表面电荷和吸附性能的重要特性之一,会影响活性炭与吸附质之间的作用力。Boehm 滴定法可以提供有关碱性基团和酸性基团的定性和定量信息^[21]。

由表 3 可知,两种活性炭表面的酸性基团都比碱性基团要多很多,PAC 和 ACF 的酸性基团分别为 $2.25\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.60\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,由酚醛基,内酯酸基和羧基等构成。一般来说,活性炭表面的酸性官能团越多,对极性化合物的吸附越有利^[14]。而色氨酸的 R 基团不带电或极性极弱,是非极性的中性氨基酸,因此几乎不被酸性基团吸收;相反,非极性化合物与碱性基团吸附。ACF 的碱性基团比 PAC 的多,因此 ACF 吸附色氨酸的性能会优于 PAC。

表 3 活性炭的表面官能团($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 3 Surface functional groups of activated carbon($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)

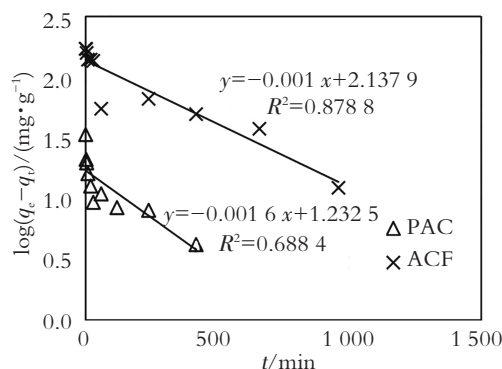
表面官能团	PAC	ACF
羧基	0.85	0.05
内酯酸基	0.4	1.05
酚醛基	1.0	0.1
酸性基团	2.25	1.20
碱性基团	0.16	0.28

2.5 吸附动力学

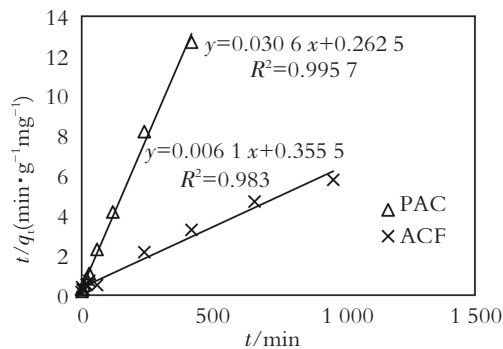
吸附动力学实验的结果如图 4 和表 4 所示。伪二阶模型对 ACF 和 PAC 的拟合结果均较好(r^2 分别为 0.996 和 0.983)。伪二阶模型也被称为 Langmuir 动力学的一种特殊类型,假设吸附质浓度与时间有关,结合位点的总数取决于平衡时吸附物

的数量^[22]。主要描述吸附剂与吸附质之间共享或交换电子,形成共价键和离子交换的化学吸附过程^[23]。说明色氨酸在 ACs 上的吸附以化学吸附的形式为主。因此,以色氨酸为例,ACs 表面的官能团在有机含氮化合物的去除中起着相当重要的作用。

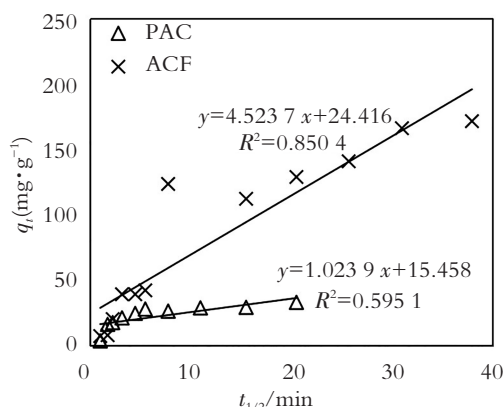
ACF 的速率常数 (K_2) 远小于 PAC (PAC 和 ACF 分别为 $5.95 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 和 $1.7 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$),这归因于 ACF 的孔径较小,不利于色氨酸的扩散,因而需要更长的吸附时间才能达到吸附平衡或借助外力如机械搅拌等实现在较短的时间内达到平衡;而 PAC 的比表面积小、碱性官能团少,所以吸附位更容易被吸附物占据而达到吸附饱和。



(a) 伪一阶



(b) 伪二阶



(c) Weber-Morris

图 4 吸附动力学实验结果

Fig. 4 Experimental results of adsorption kinetics

表 4 色氨酸在 ACF 和 PAC 上的吸附动力学模型参数

Table 4 Adsorption kinetic model parameters of tryptophan on ACF and PAC

ACs	实验吸附量 $q_{\max}$	伪一阶			伪二阶			Weber-Morris		
		$q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1 /$ (sec^{-1})	r^2	$q_e /$ (mg/g)	$k_2 /$ (sec^{-1})	r^2	$k_{\text{int}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	C	r^2
PAC	37.31	17.08	2.67×10^{-5}	0.69	32.68	5.95×10^{-2}	0.99	1.02	15.46	0.60
ACF	178.57	137.37	1.67×10^{-5}	0.88	163.93	1.70×10^{-3}	0.98	4.53	24.40	0.84

2.6 焓变和熵变

绘制 $15^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 的吸附等温线,用 Langmuir 吸附等温方程拟合计算吸附平衡常数 (K_L) 和相关系数。利用式 (7) 和式 (8) 计算自由能变 (ΔG)、焓变 (ΔH) 以及熵变 (ΔS) 等多个反应的热力学参数。

图 5 显示了温度对活性炭吸附色氨酸的影响。吸附量在 35°C 之前先增大后减小,ACF 最高吸附量高达 $232.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。将不同温度下的 K_L 和标准气体常数 R 代入式 (7) 计算相应 ΔG 。根据式 (8),以 ΔG 为纵坐标,以 T 为横坐标作图,可得到一条线性回归直线,直线的截距就是 ΔH ,斜率就是 ΔS 。

活性炭吸附色氨酸的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 见表 5。在实验温度范围内, ΔG 为负值,表明该吸附过程是自发的^[24]。 ΔG 的绝对值随温度升高先增大后减小,说明吸附过程中的推动力增大后减小,拐点温度位于 $25^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 之间。PAC 和 ACF 的焓变分别为 $4.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $24.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,熵变分别是 $11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由于物理吸附 ΔH 绝对值一般在 $0 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,化学吸附 ΔH 的绝对值大于 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[25],表明 PAC 对色氨酸的吸附主要是物理吸附,ACF 对色氨酸的吸附主要是化学吸附。 ΔS 为正值表明吸附反应是熵增的过程,

可见两种活性炭对色氨酸的吸附均是一个熵推动的自发过程,吸附过程中固/液界面的随机性增加,被吸附物质的自由度提高^[26]。

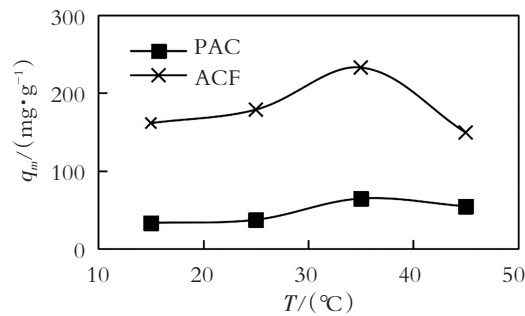


图 5 温度对色氨酸在 ACs 上吸附的影响

Fig. 5 The effect of temperature on the adsorption of tryptophan on ACs

表 5 色氨酸在 ACF 和 PAC 上吸附的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of tryptophan adsorption on ACF and PAC

	$T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
PAC	15	-0.63	4.48	11
	25	-1.17		
	35	-1.06		
	45	-0.32		
ACF	15	-3.63	24.15	60
	25	-6.26		
	35	-5.66		
	45	-3.02		

3 结论

消毒是保障水质生物安全的必要措施,但 DBPs 的产生导致水质化学安全性受到威胁。近年来,随着科技的发展,越来越多的新兴 DBPs 被逐渐检测出。其中新兴 N-DBPs 较常规 DBPs 的浓度更低、毒性更强、更难去除。本研究采用去除前体物的办法预防 DBPs 的产生及消毒剂的消耗。分别采用了新型第三代活性炭与传统活性炭对 N-DBPs 的代表性前体物进行吸附去除,等温吸附实验得出 ACF 和 PAC 对色氨酸的最大吸附量是分别为 $178.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和

$37.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,前者的吸附量约为后者的 5 倍;但 PAC 的吸附速率常数是 ACF 的 37 倍(PAC 和 ACF 分别为 $5.95 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 和 $1.7 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$)。为了进一步探明造成两种活性炭性能差异的原因,对活性炭进行了官能团和比表面积等的测定,结果表明 ACF 具有更大的比表面积,更大的总孔体积和更小的平均孔径,且 ACF 具有更多的表面官能团(酸性和碱性基团)。动力学和热力学研究吸附机理表明:两者的吸附动力学均为伪二阶模型,且都符合 Langmuir 吸附等温方程;在 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,活性炭对色氨酸均是熵推动的自发吸附,吸附推动力先增加后减小。但 PAC 和 ACF 对色氨酸的吸附分别为物理性和化学性吸附。因此,由于第三代活性炭 ACF 具有孔径较小、比表面积大、表面官能团多等特点,比传统活性炭更适合于新兴 N-DBPs 前体物的去除。但由于孔径较小,吸附速率较慢,因此吸附停留时间需要适当延长。

参考文献(References):

[1] MANASFI T, MICHEL D M, CAROLE D G, et al. Assessing the genotoxicity of two commonly occurring byproducts of water disinfection: chloral hydrate and bromal hydrate[J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2017, 813: 37—44.

[2] CONSTANZA C, MARCOS R. Genotoxicity of disinfection byproducts and disinfected waters: a review of recent literature[J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2018, 831: 1—12.

[3] ANDREEA-FLORINA G, TEODOSIU C, FIORE S, et al. Emerging disinfection byproducts: a review on their occurrence and control in drinking water treatment processes[J]. Chemosphere, 2020, 259: 1—17.

[4] MAZHAR M A, KHAN N A, AHMED S, et al. Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water-a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 273: 123—159.

[5] CHEN X, WANG Y, LI W, et al. Anti-bacterial performance, disinfection by-products control and optimization strategy in distributed potable water supply using electrolysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 265: 1—12.

[6] US Environmental Protection Agency. N-nitrosodime-

- thylamine, CASRN62-7-9, integrated risk information system (IRIS) substance file[EB/OL]. 1993, <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.
- [7] US Environmental Protection Agency. Chloroform (CASRN 67-66-3) [EB/OL]. 2001, https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0025_summary.pdf.
- [8] WESTERHOFF P, MASH H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2002, 51(8): 415—448.
- [9] LI Y P, WANG S R, ZHAO H C, et al. The composition, structure and bioavailability of dissolved organic nitrogen (DON) in the water-land interface from Erhai Lake: a case study in Yongan River[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(4): 1189—1197.
- [10] MENYA E, OLUPOT P W, STORZ H, et al. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: a review[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 129: 271—296.
- [11] GAO Y, YUE Q, GAO B, et al. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 1—19.
- [12] LI W, WANG Y, MA F, et al. Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668: 1298—1309.
- [13] HOTOVÁ G, SLOVÁK V, ZELENKA T, et al. The role of the oxygen functional groups in adsorption of copper (II) on carbon surface [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 1—9.
- [14] BELGIN K, SAVLAK O. Electrochemical regeneration of Cr(VI) saturated granular and powder activated carbon: comparison of regeneration efficiency [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(33): 13171—13179.
- [15] HU Z, SRINIVASAN M P, NI Y. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons[J]. *Carbon*, 2001, 39(6): 877—886.
- [16] BANSAL R C, GOYAL M. Activated carbon adsorption [M]. Boca Raton: Taylor and Francis Group CRC Press, 2005.
- [17] DU J, LEI L, ZHANG L, et al. Waste chrysanthemum tea derived hierarchically porous carbon for CO₂ capture [J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2017, 9(6): 1—8.
- [18] PEZOTI O, CAZETTA A L, BEDIN K C, et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 778—788.
- [19] TRAN H N. Adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical contents lists available at science direct self-organization in the flow of complex fluids[J]. *Colloid Kinetics of Adsorption*, 2017, 40: 1—10.
- [20] SUN Y, DING C, CHENG W, et al. Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 399—408.
- [21] HAMDAOUI O, NAFFRECHOUX E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. two parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1-2): 381—394.
- [22] HAMDAOUI O, NAFFRECHOUX E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. models with more than two parameters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1-2): 401—411.
- [23] XIE Y, LI S, LIU G, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on perchlorate adsorption by cross-linked quaternary chitosan [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 269—275.
- [24] FU J, CHEN Z, WANG M, et al. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 53—61.
- [25] RATHOD M, HALDAR S, BASHA S. Nanocrystalline cellulose for removal of tetracycline hydrochloride from water via biosorption: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 84:

240—249.

[26] PATHAK P D, MANDAVGANE S A. Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by

microwave activation: application in citric acid adsorption

[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(4): 2435—2447.

Performances of Activated Carbons for Removal of Tryptophan as a Model Precursor of Nitrogenous DBPs

FAN Zi-hong^{1,2}, ZHOU Yu-ting¹, YANG Hai-lin^{1,2}, ZHANG Hui-jun^{1,2}

(1. School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Environmental Materials, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Emerging nitrogen-containing disinfection by-products have lower concentrations than conventional disinfection by-products, but are more toxic and more difficult to remove. This study proposes to use activated carbon to remove the precursors that form nitrogen-containing disinfection by-products (take tryptophan as an example), compare the removal performance of conventional and new activated carbons for precursors, and explain the mechanism. The study found that the maximum isotherm adsorption capacity of powdered activated carbon (PAC) and activated carbon fiber (ACF) for tryptophan were 37.31 and 178.57 mg g⁻¹, respectively, and the adsorption rates of tryptophan were $5.95 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ and $1.7 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, respectively. The adsorption of tryptophan on both types of activated carbon belonged to the Langmuir model ($r^2 \geq 0.99$), and the adsorption kinetics were both pseudo-second-order kinetic models. ACF had a larger specific surface area, a larger total pore volume, a smaller average pore size, and more surface functional groups than PAC. In the range of 15 °C ~ 45 °C, ACF and PAC were both entropy-driven spontaneous adsorption of tryptophan, and the adsorption driving force first increased and then decreased, but the adsorption of tryptophan by PAC and ACF is physical adsorption and chemical adsorption, respectively. The research results show that because the molecular weight of the precursors of the nitrogen-containing disinfection by-products is generally small, ACF is more suitable for the removal of its precursors. Because the ACF has a smaller pore size and a slower adsorption rate, it is necessary to ensure sufficient adsorption contact time.

Key words: nitrogen-containing disinfection by-products; tryptophan; activated carbon fiber; powdered activated carbon

责任编辑:陈 芳

引用本文/Cite this paper:

范子红,周雨婷,杨海林,等. 活性炭吸附典型含氮消毒副产物前体物的性能比较[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2022, 39(6): 14—21.

FAN Zi-hong, ZHOU Yu-ting, YANG Hai-lin, et al. Performances of activated carbons for removal of tryptophan as a model precursor of nitrogenous DBPs[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2022, 39(6): 14—21.