

水中三种典型含氮有机物的活性炭吸附特性研究

沈开源 徐斌 夏圣骥 李伟 高乃云 覃操

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,长江水环境教育部重点实验室,上海 200092)

摘要 利用三种类型活性炭(粉末炭 PAC、活性炭纤维 ACF、颗粒活性炭 GAC),对三种典型含氮有机物(色氨酸、腺嘌呤和三聚氰胺)的吸附容量和吸附速率开展了研究。研究表明:PAC 与 ACF 对色氨酸具有较高的吸附容量,吸附等温线符合 Langmuir 模型,拟二级动力学模型能够很好反应吸附速率变化;GAC 吸附色氨酸等温线符合 BET 模型,其吸附速率变化符合内扩散模型。ACF 与 GAC 对腺嘌呤均具有较高的吸附容量,其吸附等温线符合 Freundlich 模型,拟二级动力学能较好地反应了吸附速率的变化;而 PAC 对腺嘌呤的吸附更符合 Langmuir 模型,吸附速率变化同样符合拟二级模型。三种活性炭对三聚氰胺的吸附均大致符合 BET 模型,在低于液相饱和浓度条件下,三种炭的三聚氰胺吸附容量均较小,三种炭吸附三聚氰胺速率的变化都符合拟二级动力学模型。

关键词 色氨酸 腺嘌呤 三聚氰胺 吸附等温线 吸附速率

Adsorption characteristics of three nitrogen-containing organic matters in water by different activated carbons

Shen Kaiyuan, Xu Bin, Xia Shengji, Li Wei, Gao Naiyun, Qin Cao

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Ministry of Education, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this paper, three types of activated carbon (carbon powder PAC, activated carbon fiber ACF, granular activated carbon GAC) were used to investigate the adsorption capacity and adsorption rate of three typical nitrogen-containing organic compounds including L-tryptophan, adenine and melamine. PAC and ACF shows relatively a high adsorption capacity for the tryptophan and the adsorption isotherms conform to with Langmuir model. The pseudo-second-order equation shows the best fitting for adsorption kinetics in tryptophan adsorption by PAC and ACF. However, the adsorption isotherm and adsorption kinetics of GAC accord with the BET model and the intraparticle diffusion model, respectively. ACF and GAC has a higher adsorption capacity for adenine as well. Adsorption equilibrium data and kinetics for both activated carbons were best correlated with Freundlich model and pseudo-second-order equation indeed. Unlike GAC and ACF, adsorption isotherm of PAC is better accordance with Langmuir model, which exhibits the single layer adsorption for adenine. Melamine adsorption on all activated carbons shows relatively low capacity especially under low equilibrium concentration in water. Due to multiply layers adsorption, adsorption isotherms of melamine are generally consistent with BET model. The adsorption kinetics of melamine on activated carbons are consistent with the pseudo-second-order equation as well.

Keywords: Tryptophan; Adenine; Melamine; Adsorption isotherms; Adsorption rate

国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2008AA06Z302);国家自然科学基金资助项目(51078280,50808134);上海市青年科技启明星计划项目(11QA1407000)。

0 前言

当前我国微污染原水普遍存在着有机物含量超标、氮类化合物浓度高、水体有异味、色度偏高、藻类大量繁殖等问题^[1],并且常规处理工艺无法适应现有水质变化的要求,难以有效去除和控制水中溶解性污染物,由此产生的一系列污染和健康问题向现有的饮用水处理研究和技术发展提出了严峻挑战。水中溶解性有机氮化合物(DON)占水中总溶解性有机物(DOM)的含量大致为0.5%~10%^[2,3],主要包含的种类有NH类、氨基类、腈类、嘌呤、嘧啶、硝基化合物等。由于DON绝大部分物质本身对人体具有直接或间接致毒作用,同时这些化合物的存在对饮用水处理可产生负面的影响,例如消耗氧化剂和消毒剂、产生更多的卤乙酸和三卤甲烷、造成膜污染等现象,而这其中毒性大、致癌风险高的含氮消毒副产物(N-DBPs)的产生与其紧密相关。因此对DON的认识和控制已逐步成为饮用水领域新的重点研究内容。

活性炭以其优越的吸附性能,广泛应用于饮用水微量有毒有害有机物的去除,许多农药、臭味物质、内分泌干扰物(EDCs)、消毒副产物(DBPs)均可以通过活性炭吸附有效去除^[4~7]。鉴于DON的主要来源为植物腐败产生的腐殖酸、游离和结合氨基酸、DNA等,为此本文选取了三种典型DON物质色氨酸、腺嘌呤和三聚氰胺为研究对象,开展了不同类型活性炭吸附DON的吸附等温线和动力学规律研究,以期能为水中DON的有效去除和控制提供一些技术指导。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用三种类型活性炭主要包括了粉末活性炭(PAC)、颗粒活性炭(GAC)和纤维活性炭(ACF),分别购自浙江、山西和江苏等地活性炭生产厂家,其具体的性质如表1所示。各类型活性炭在使用前,均在105℃条件下烘3h,以使其干燥并使活性炭表面可能存在的挥发性有机物挥发。

试验所用的优级纯色氨酸、腺嘌呤和三聚氰胺购自Sigma-Aldrich公司,三种物质的主要性质如表2所示。吸附等温线和吸附速率试验均采用Mill-Q配制的相关溶液。

表1 试验用活性炭的性质

炭种	粒径/ μm	碘值/ mg/g	四氯化碳吸附/%	装填密度/ g/l	比表面积/ m^2/g	亚甲基蓝值/ mg/g
ACF	10~30	1 400~1 500	50~60	40	1 450~1 550	400±20
PAC	270	600~1 100	50~60	450	1 000~1 500	200~270
GAC	3 000~5 000	950~1 050	40.8	350±20	482.6	8~12

表2 三种DON典型代表物的物理化学性质

物质	CAS号	溶解度(25℃)/ g/L	辛醇/水分配系数 $\text{Log } K_{ow}$	亨利系数	分子式
色氨酸	73-22-3	11.4	-1.06	1.98×10^{-14}	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
腺嘌呤	73-24-5	0.5	-0.05	7.02×10^{-14}	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$
三聚氰胺	108-78-1	3.1	-1.37	1.48×10^{-14}	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$

三种物质的分析方法均采用紫外分光光度法进行直接测定(UNICO 4802,上海),经过紫外全波长扫描,确定色氨酸、腺嘌呤和三聚氰胺的最大吸收波长分别为219 nm,207 nm和204 nm,其检测限都为5 $\mu\text{g/L}$ 。

1.2 试验方法

(1) 吸附等温线。准确称取一系列重量的炭放于相应250 mL磨口细颈瓶中,并记录实际炭量值,然后在各细颈瓶中各加入去离子水配的初始浓度约为10 mg/L的三种物质溶液200 mL,再加上无活性炭的空白样瓶放入恒温摇床(上海一恒,型号THZ-300C)中,控温于(25±0.5)℃,震荡频率200次/min,24 h后,取样进行分析。

(2) 吸附速率。准确称取一系列用烘箱干燥到恒重的不同类型活性炭,放入相应250 mL磨口细颈瓶中,并加入去离子水配制的初始浓度5 mg/L和10 mg/L的三种物质溶液100 mL,在恒温摇床中控温(25±0.5)℃,震荡频率200次/min,间隔一定时间取一瓶样,然后对取样进行测定。不同吸附速率试验的初始条件如表3所示。

2 吸附等温线和动力学模型

试验等温线数据采用三种吸附拟合模型,分别为Langmuir、Freundlich和BET等温线模型。

表 3 吸附动力学试验条件

DON 典型物质	PAC		ACF		GAC	
	起始浓度 /mg/L	投炭量 /mg	起始浓度 /mg/L	投炭量 /mg	起始浓度 /mg/L	投炭量 /mg
色氨酸	5	3	10	20	10	400
腺嘌呤	5	3	10	20	10	400
三聚氰胺	5	10	10	20	10	400

Langmuir 吸附等温线模型如式 1 所示:

$$q_e = \frac{aq_m C_e}{1 + aC_e} \quad (1)$$

Freundlich 方程如式(2)所示:

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (2)$$

BET 吸附等温线方程如式 3 所示:

$$q_e = \frac{q_m BC_e}{(C_s - C_e)[1 + (B - 1)(C_e/C_s)]} \quad (3)$$

式中 q_m ——最大吸附容量 mg/mg;

$a, k_f, B, 1/n$ ——模型常数;

C_e ——固相和液相的平衡浓度, mg/L;

C_s ——吸附质饱和浓度, mg/L。

试验采用三种动力学模型对数据进行拟合, 分别为拟一级, 拟二级以及颗粒内扩散模型, 其模型方程分别如式(4)~式(6)所示。

颗粒内扩散模型:

$$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{k_p q_e^2} + \frac{t}{q_e} \ln(q_e - q_t) \quad (4)$$

拟一级动力学模型的数学表达式:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

拟二级动力学模型的数学表达式:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

表 4 吸附等温线模型拟合常数

物质	活性炭	Langmuir			Freundlich			BET		
		q_m	a	R^2	k_f	$1/n$	R^2	q_m	B	R^2
色氨酸	PAC	0.133	4.45	0.997	0.085	3.670	0.932			
	ACF	0.245	1.540	0.994	0.116	2.266	0.964			
	GAC	0.225	0.388	0.444	0.082	3.305	0.756	0.052	4.220	0.900
腺嘌呤	PAC	0.115	1.679	0.994	0.058	2.915	0.970			
	ACF	0.233	0.290	0.904	0.050	1.610	0.989			
	GAC	0.190	0.750	0.938	0.074	2.472	0.985			
三聚氰胺	PAC	-3.014	-0.002	0.000 2	0.006	0.969	0.557	0.007 5	-6.163 8	0.70
	ACF	-0.052	-0.080	0.404	0.002	0.527	0.575	0.005 7	-2.884 0	0.75
	GAC	-0.088	-0.057	0.160	0.003 5	0.648	0.502	0.005 5	-3.322 2	0.71

式中 q_e ——平衡时的固相浓度, mg/g;

q_t —— t 时刻的固相浓度, mg/g;

k_p ——内扩散模型的速率常数, $g/(mg \cdot \min^{1/2})$;

k_1 ——拟一级动力学模型的速率常数, \min^{-1} ;

k_2 ——拟二级动力学模型的速率常数, $g/(mg \cdot \min)$ 。

3 结果与讨论

3.1 三种物质的吸附等温线

采用不同的吸附等温线模型对色氨酸、腺嘌呤和三聚氰胺的吸附平衡试验数据进行拟合, 其结果如表 4 所示, 三种物质采用不同类型活性炭吸附等温线模型曲线与试验数据点分别如图 1~图 3 所示。

从表 4 和图 1 清楚地可以发现, PAC 与 ACF 对色氨酸的吸附等温线可以用 Langmuir 模型较好的描述, 其 R^2 均达到 0.99 以上, 而 Freundlich 模型的拟合程度稍差, PAC 的最大吸附容量约为 ACF 的两倍左右, 其值达到了 0.2 mg/mg; 低浓度时 (< 4 mg/L), GAC 的吸附容量最低, 但曲线走向与 PAC 和 ACF 基本一致, 但随着平衡浓度增加, 其固相平衡浓度急剧增加, 整体上吸附等温线与 Langmuir 和 Freundlich 拟合相对较差, 相比之下, BET 模型吻合度优于其他两种等温线模型, 其 R^2 达到 0.9。分析实现结果的原因可以认为: Langmuir 模型是通过一些假设条件而推导出来的单层分子吸附公式, 其余两种方程为不均匀表面能的经验公式^[8], 这说明 PAC 以及 ACF 对色氨酸的吸附主要靠单层分子吸附。BET 模型基本假设是

吸附质与吸附剂之间的作用力主要通过范德华力,而吸附质分子之间的作用力也是范德华力。所以,当液相中的吸附质分子被吸附在多孔固体表面之后,它们还可能从液相中吸附其他同类分子,所以吸附是多层的。BET 理论可以解释 GAC 吸附色氨酸时,固相平衡浓度随液相吸附平衡浓度增大而迅速增大的原因。

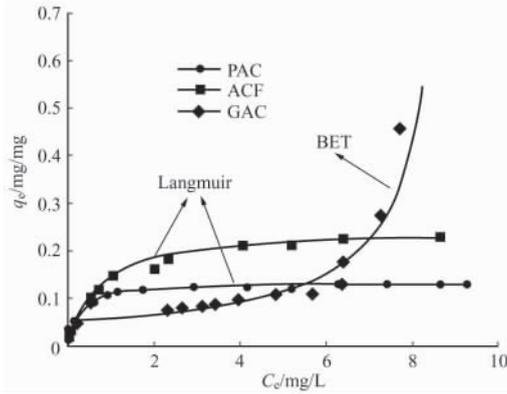


图1 不同炭吸附色氨酸的吸附等温线比较

从表 4 和图 2 可以看出,ACF 与 GAC 对腺嘌呤的吸附可以用 Freundlich 模型较好的描述,其 R^2 均达到 0.98 以上,与 Langmuir 模型的相关性稍差。ACF 与 GAC 二者吸附等温线存在交差的现象,在液相平衡浓度大于 6 mg/L, ACF 固相平衡浓度容量比 GAC 大,而在低的液相平衡浓度时, GAC 相对高些; PAC 在低的液相平衡浓度时,表现出与前面两者相当的吸附容量,随着液相平衡浓度的增加,固相吸附平衡浓度趋于稳定的最大值,而且明显小于 ACF 与 GAC,在液相平衡浓度在 9 mg/L 左右时,其固相吸附平衡浓度仅为前面二者的一半, PAC

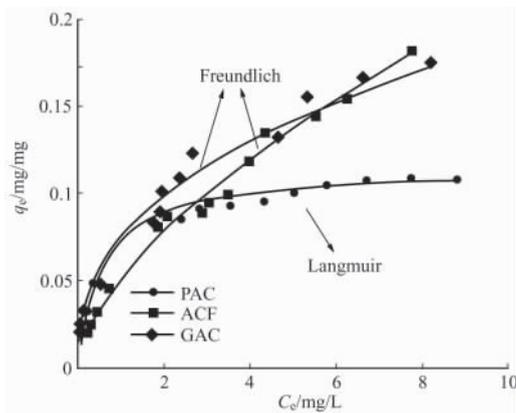


图2 不同炭吸附腺嘌呤等温线比较

吸附腺嘌呤的等温线较好地符合了 Langmuir 模型。

分析该结果的原因可以认为: Langmuir 模型是通过一些假设条件而推导出来的单层分子吸附公式,主要是吸附质吸附于吸附剂的表面空隙上;而 Freundlich 模型是不均匀表面能的经验公式,其 k_f 值与物质的 K_{ow} 有关, K_{ow} 越大,物质憎水性越强,其 k_f 值将越大^[9];从物质的性质可以发现,腺嘌呤 K_{ow} 值是最大的,所以 Freundlich 模型能够很好的描述;另外, Freundlich 模型除了伴随物理吸附外,还有吸附剂表面官能团与吸附剂结合为主的化学吸附,从而可以很好的解释在低浓度时, PAC 由于物理吸附能够很好的分布于炭表面,表现出很高的吸附容量;但随着浓度升高,其表面吸附已经达到饱和,吸附容量变化趋势已经不明显了,从而远小于化学物理吸附混合的 ACF 与 GAC。

从表 4 与图 3 可以看出,无论是单层吸附的 Langmuir 模型还是不均匀表面能的 Freundlich 模型均不能很好的描述对三聚氰胺的吸附,而只有多层吸附的 BET 模型能够相对较好的对数据进行拟合,在低浓度时,三种物质对三聚氰胺的吸附容量均较低,仅只有 0.03 mg/mg,且随着浓度的变化,吸附容量基本不变,但当浓度大于 6.5 mg/L 时,三者的吸附容量陡然升高,从图中反应几乎为一垂直直线,而三种物质的平衡浓度也是不同的, PAC 显得明显大些。分析其原因: BET 模型是由于吸附质与吸附剂之间的范德华力作用的结果,所以,当液相中的吸附质分子被吸附在多孔固体表面之后,它们还可能从液相中吸附其他同类分子,所以吸附是多层的。可以理解为在低浓度时,物质的吸附以单层吸

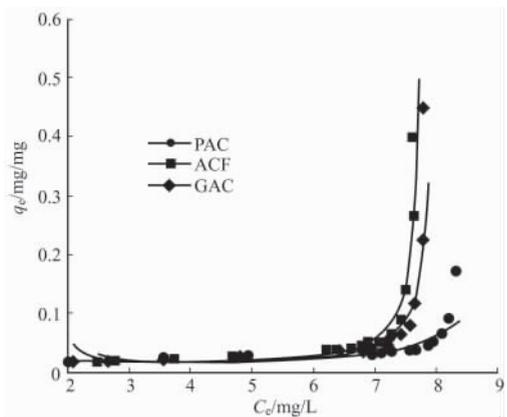


图3 不同炭吸附三聚胺 BET 等温线比较

附为主,当浓度超过极限浓度后,就开始吸附剂之间的范德华力的吸附;而饱和浓度的差异主要是不同炭表面结构以及官能团差别所致。

3.2 三种物质的吸附动力学比较

采用不同的动力学模型对色氨酸、腺嘌呤和三聚氰胺的速率试验数据进行拟合,其结果如表 5 所示,三种物质采用拟二级模型拟合。考虑到试验中投加炭量及起始浓度的差异,文中以吸附过程中液相浓度与达到平衡时液相浓度的比值为对象,考察物质去除率变化速率规律。采用此方法,分别以不同炭吸附三种含氮有机物的 q_t/q_e 为纵坐标,吸附时间为横坐标,绘制吸附过程中固相浓度变化规律曲线,其结果分别如图 4~图 6 所示。

表 5 三种炭吸附色氨酸的动力学模型

物质	活性炭	拟一级动力学模型		拟二级动力学模型		内扩散模型	
		k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$	R^2	$k_p/\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{0.5})$	R^2
色氨酸	PAC	0.018 6	0.878 9	0.197 1	0.999 1	0.105 9	0.684 1
	ACF	0.020 0	0.932 6	0.089 0	0.999 4	0.081 9	0.737 9
	GAC	0.009 3	0.983 9	0.005 0	0.935 5	0.052 6	0.984 6
腺嘌呤	PAC	0.021 7	0.784 4	0.357 5	0.999 9	0.111 7	0.591 5
	ACF	0.014 1	0.891 8	0.195 6	0.999 9	0.085 6	0.505 6
	GAC	0.011 2	0.970 9	0.009 8	0.989 1	0.053 6	0.982 6
三聚氰胺	PAC	0.020 2	0.876 2	0.569 8	1.000 0	0.100 4	0.383 1
	ACF	0.013 6	0.851 0	0.290 0	1.000 0	0.078 8	0.439 6
	GAC	0.007 1	0.973 6	0.031 6	0.998 2	0.062 2	0.873 6

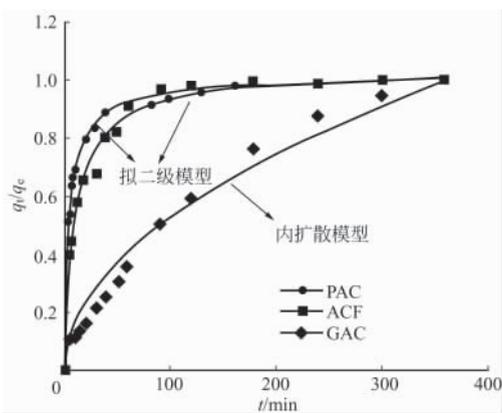


图 4 不同炭吸附色氨酸动力学模型比较

结合表 5 和图 4 可以看出,ACF 与 PAC 对色氨酸的吸附速率可以用拟二级动力学模型很好地描述,其 R^2 值达到了 0.999 以上。对于 GAC,三种模型的相关系数都很高,但最好的是内扩散模型;

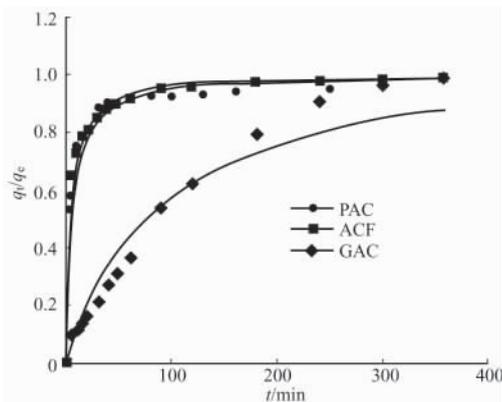


图 5 不同炭吸附腺嘌呤拟二级模型比较

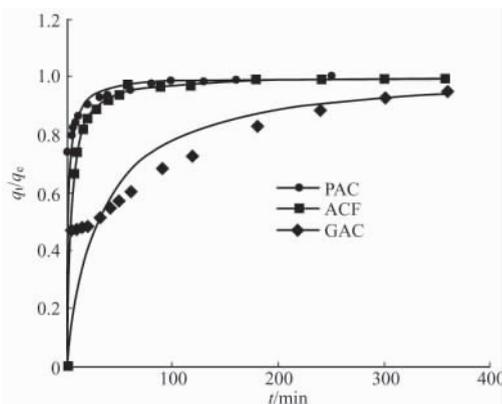


图 6 不同炭吸附三聚氰胺拟二级模型比较

表中清晰地显示了不同炭的吸附速率, $\text{PAC} > \text{ACF} > \text{GAC}$ 。

从图 4 中还可以看出,70 min 左右 ACF 与 PAC 基本已经达到平衡且曲线趋势相近,这说明两者的吸附速率基本一致。而 GAC 吸附色氨酸速率较 PAC 和 ACF 要慢很多,在 370 min 以后才达到平衡。可以解释为:不同的比表面积以及膜孔对吸附速率有很大影响,从活性炭的性质中可以看出,ACF 与 PAC 的比表面积明显大于 GAC,二者相比较,ACF 的比表面积要稍微大些,所以在吸附速率上,ACF 的也稍微快些;内扩散模型适用于溶液浓度几乎不变的吸附过程,且液膜阻力可以忽视^[9],由于 GAC 的吸附速率较慢,可以理解为整个过程溶液中浓度变化不大,所以内扩散模型能够较好描述整个吸附过程。

从表 5 和图 5 中可以看出,三种炭对腺嘌呤的吸附速率可以用拟二级模型较好描述,其相关系数达到 0.98 以上,对于 ACF 与 PAC 几乎达到了 1,

其吸附速率为: $ACF > PAC > GAC$, 这与色氨酸规律基本相似。

从图 5 中可以得出, ACF 与 PAC 对腺嘌呤的吸附要比色氨酸更快, 基本上在 40 min 左右就达到了平衡, 这些现象可以解释为: 与 PAC 结构较为相似, 活性炭纤维是典型的微孔炭, 超微粒子、表面不规则的构造以及极狭小空间的组合, 直径为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。孔隙直接开口于纤维表面, 超微粒子以各种方式结合在一起, 形成丰富的纳米空间, 而且表面含有的许多不规则结构-杂环结构或含有表面官能团的微结构具有极大的表面能^[10], 从而更有利于吸附的进行, 拟二级模型主要是以化学吸附为主^[11], 从而与腺嘌呤吸附等温线的拟合很好的照应。

从表 5 与图 6 可以清晰地看出, 三种炭对三聚氰胺的吸附同样可以用拟二级模型较好描述, 其速率大小为: $PAC > ACF > GAC$, 而且 PAC 几乎为 ACF 吸附速率常数的 2 倍; 由于多层吸附是三聚氰胺的主要机制, ACF 与 PAC 几乎在 10 min 内就达到了平衡, 同时 GAC 的吸附速率在起始阶段明显高于其它两种含氮有机物。对于拟一级模型, 三聚氰胺的拟合不如前面两种物质的好, 从内扩散模型的拟合情况看, 与前面两者比较也较差。拟一级模型适用于物质开始的吸附阶段, 而不太适应于整个过程^[11]。此外由于液相和固相的浓度差别大的原因, 活性炭表面的液膜阻力是不可忽视的^[12], 导致内扩散模型的拟合也不如前面二者。

4 结论

(1) PAC 与 ACF 对色氨酸的吸附主要靠单层分子吸附, 但颗粒活性炭对色氨酸则为多层吸附。对色氨酸的吸附过程, 吸附材料主要符合拟二级吸附动力学模型, 对色氨酸的吸附速率对比为: $PAC > ACF > GAC$ 。

(2) PAC 吸附腺嘌呤的等温线更符合 Langmuir 的单层吸附公式, ACF 与 GAC 更符合不均匀表面能经验公式的 Freundlich 模型, 适合多层吸附公式的 BET 模型的相关系数拟合显得较差。对腺嘌呤的吸附过程, 吸附材料符合拟二级吸附动力学模型, 吸附速率比较为: $ACF > PAC > GAC$ 。

(3) BET 模型能够相对较好的对三种活性炭吸附三聚氰胺的等温线数据进行拟合, 但相似度相对

不高。三种吸附材料对三聚氰胺的吸附都符合拟二级吸附动力学模型, 对三聚氰胺的吸附速率对比为: $PAC > ACF > GAC$ 。

参考文献

- 1 乔春光, 魏群山, 王东升. 典型南方水源溶解性有机物分子量分布变化及去除特性. 环境科学学报, 2007, 27(2): 195~200
- 2 Westerhoff P, Mash H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review. Journal of Water Supply Research and Technology, 2002, 51(8): 415~448.
- 3 Lee W, Westerhoff P, Croues J P. Dissolved Organic Nitrogen as a Precursor for Chloroform, Dichloroacetonitrile, N-Nitrosodimethylamine, and Trichloronitromethane. Environ Sci Technol, 2007, 41(15): 5485~5490
- 4 仇付国, 林少华, 王晓昌. 几种给水处理工艺去除微量农药的效果比较. 中国给水排水, 2003, 19(6): 32~35
- 5 赵艳梅, 于建伟, 郑红, 等. 均相表面扩散模型(HSDM)在活性炭吸附去除水中典型臭味物质中的应用. 环境科学学报, 2007, 27(12): 1944~1950
- 6 刘桂芳, 李旭春, 马军, 等. 活性炭吸附水中酚类内分泌干扰物试验研究. 中国给排水, 2008, 24(21): 52~56
- 7 刘丽娜. 臭氧-活性炭对某市饮用水中消毒副产物和生物稳定性控制的研究. 环境科学与管理, 2009, 34(12): 52~54, 69
- 8 Yang X Y, Bushra Al-Duri. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 287(1): 25~34
- 9 Choi K J, Kim, S G, Kim C W, et al. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. Chemosphere, 2005, 58(11): 1535~1545
- 10 John A. McLachlan. Environmental signaling: what embryos and evolution teach us about endocrine disrupting chemicals. Endocrine Reviews, 2001, 22(3): 319~341
- 11 Wan Ngah W S, Kamari A, Koay Y J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA beads. International Journal of Biological Macromolecules, 2004, 34(3): 155~161
- 12 Pelekani C, Snoeyink V L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. Water Research, 1999, 33(5): 1209~1219

✉ 通讯处: 200092 上海市四平路 1239 号

E-mail: tjwenwu@tongj.edu.cn

收稿日期: 2010-08-09