

用于水中色氨酸去除的活性炭材料优选实验研究

曹培玲, 崔建国*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要: 为了对净水厂消毒副产物进行减量化处理, 选取碘值不同的椰壳活性炭、柱状活性炭等 5 种材料去除前驱物色氨酸。研究了不同条件下 5 种活性炭材料对色氨酸去除效果的影响。结果表明, 当改变 pH 时, 去除效果较好的是柱状碘值 800 的活性炭, 且大多数活性炭在 pH 4 左右去除效果最好; 活性炭的使用寿命和运行周期影响去除效果, 柱状类活性炭和椰壳碘值 800 活性炭在 16 h 内性能出现下降趋势, 而其他椰壳活性炭没有明显下降; 柱状类和椰壳碘值 800 活性炭在 7 h 左右去除效果稍好。随着色氨酸浓度增加, 柱状类活性炭去除效果最好, 柱状碘值 1 000 活性炭对低浓度色氨酸 (1~2 mg/L) 去除效果更好, 柱状碘值 800 活性炭对稍高浓度色氨酸 (2~5 mg/L) 去除效果更好。总体而言, 柱状碘值 800 活性炭对色氨酸等微量有机物去除效果较好, 为色氨酸等消毒副产物前驱物去除的研究提供了参考依据。

关键词: 消毒副产物; 前驱物; 色氨酸; 吸附去除; 活性炭

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0154-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.031

Experimental study on optimization of activated carbon materials for removal of tryptophan in water

CAO Pei-ling, CUI Jian-guo*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: In order to reduce disinfection by-products in water purification plants, five kinds of activated carbon materials with different iodine values, including coconut shell-derived and columnar materials, are selected to treat with the precursor tryptophan. Effects of different activated carbon materials on the removal of tryptophan under different conditions are studied. Results show that columnar activated carbon with an iodine value of 800 exhibits the best removal effect when pH value changes. Most activated carbon materials show their best removal effect at pH = 4. The service life and operation cycle of activated carbon can affect the removal effect. Coconut shell-derived activated carbon with an iodine value of 800 and two kinds of columnar activated carbon show a downward trend during the 16-hour adsorption time, while the other two coconut shell-derived ones do not show a significant decline. Coconut shell-derived activated carbon with an iodine value of 800 and two kinds of columnar activated carbon present better removal effect in about 7 hours. With the increase of tryptophan concentration, columnar activated carbon materials give better removal effect. Columnar activated carbon with an iodine value of 1,000 exhibits a better removal effect to low concentration tryptophan (1~2 mg·L⁻¹) while that with an iodine value of 800 shows better removal effect to slightly higher concentration (2~5 mg·L⁻¹). In a sum, columnar activated carbon with an iodine value of 800 has the best removal effect on trace organic matters such as tryptophan, which provides a certain reference for the application research on the removal of tryptophan and other disinfection by-product precursors.

Key words: disinfection by-products; precursors; tryptophan; adsorption removal; activated carbon

消毒是饮用水出厂前最后一个处理步骤, 然而饮用水经过水厂工艺的处理, 大部分不溶物质及少部分可溶物质被去除后, 仍然有一些可溶物存在。这些物质的存在, 在消毒环节与消毒剂发生化学反应, 产生某些消毒副产物 (DBPs)^[1], 这些副产物可能对人体产生危害^[2-3]。

研究表明, 卤代硝基甲烷 (HNMs) 比三卤甲烷

(THMs) 和卤乙酸 (HAAs) 有着更强的毒性, 而色氨酸是三氯硝基甲烷 (TCNM) 的前驱物^[4], 同时又是消毒过程中 THMs 产量最多的氨基酸^[5-6]。去除 HNMs 前驱物, 抑制 HNMs 在消毒过程中的生成对于饮水安全具有重要意义。

潜在危害很大的色氨酸在原水中的浓度很低, 通常净水工艺较难去除。活性炭材料具有很强的吸

收稿日期: 2021-03-05; 修回日期: 2021-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21676178); 山西省自然科学基金项目 (201701D121126)

作者简介: 曹培玲 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境水化学与污染防治, 1274445342@qq.com; 崔建国 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境污染控制与修复, 通讯联系人, afh2005@163.com。

附性能^[7],对于低浓度有机污染物具有较强的吸附去除效果^[8-9]。因此,本文研究不同种类活性炭对水中色氨酸的去除效果,了解其吸附性能,为优选活性炭材料积累一定的研究基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

L-色氨酸(99%),椰壳活性炭(碘值 800)、椰壳活性炭(碘值 1 000)、椰壳活性炭(碘值 1 100),柱状活性炭(碘值 800)、柱状活性炭(碘值 1 100)。所用药剂均为分析纯或色谱纯。

1.2 实验仪器

TOC-V_{CPH}分析仪、AUY120 分析天平,日本岛津公司;电热恒温鼓风干燥箱,DGH-9070B 智能型,上海琅玕实验设备有限公司;数显恒温振荡器,THZ-82B,金坛市盛威实验仪器厂;pH计,PE20,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;六联数显控温磁力搅拌器,HJ-6A,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂。有机滤头,0.45 μm,美国;锥形瓶(100 mL),肯堡博美(北京)实验器皿有限公司;移液枪(100~1 000 μL),大龙兴创实验仪器(北京)有限公司;烧杯若干(100 mL)、具塞比色管(25 mL)及玻璃棒等器材,环球分析测试仪器有限公司。

1.3 实验方法

(1) 色氨酸标准溶液的配制

将 1.0 g 色氨酸溶于超纯水中,搅拌多次使其充分溶解,移液到 1 000 mL 容量瓶中定容。制成 1 L 1.0 g/L 色氨酸储备液以备后续实验使用。

(2) 实验用色氨酸溶液配制与测定

采用超纯水配制低浓度色氨酸。稀释储备液,使用 100 mL 容量瓶配制色氨酸浓度为 2 mg/L 的水样 100 mL,混合均匀后转移至 100 mL 锥形瓶中并使用保鲜膜封口,将锥形瓶置于摇床中反应一定时间后取出,经过 0.45 μm 有机滤头过滤后,滤液盛放在 25 mL 具塞比色管中,用 TOC-V_{CPH} 分析仪进行测定。

(3) 活性炭吸附去除色氨酸

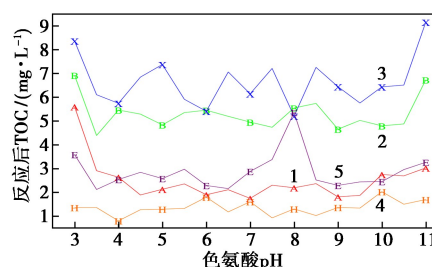
活性炭吸附是去除消毒前驱物的代表吸附工艺^[10],但不同活性炭的吸附性能决定了其应用价值和范围^[11]。本实验采用不同碘值的椰壳活性炭、柱状活性炭等 5 种活性炭材料,在色氨酸浓度 1~5 mg/L、pH 3~11、吸附时间 0.5~16 h、吸附量 0.1~5 g、温度 15~35℃ 实验条件下,研究不同活性炭材料对色氨酸去除效果的影响;为消除反应过程

物质变化对色氨酸质量测定的影响,通过 TOC-V_{CPH} 分析仪测定反应过程中 TOC 的变化以表征色氨酸的变化。

2 结果与讨论

2.1 pH 对色氨酸去除效率的影响

选用碘值和活性炭种类不同的 5 种活性炭,pH=3~11,色氨酸初始浓度为 2 mg/L,加入一定量的活性炭之后进行静态实验。检测反应后水样中的色氨酸浓度,结果如图 1 所示。



1—椰壳碘值 800;2—椰壳碘值 1 000;3—椰壳碘值 1 100;
4—柱状碘值 800;5—柱状碘值 1 000

图 1 不同种类活性炭不同 pH 下对色氨酸的去除效果

相同条件下,反应后 TOC 的总量越低,则表示活性炭吸附效果越好,去除率越高。X 字母折线表示的椰壳碘值 1 100 活性炭静态吸附之后的 TOC 总量最高,所以去除效率在 pH 影响下是最低的。而 H 字母折线表示的柱状碘值 800 的活性炭平均水平最低,说明静态吸附之后色氨酸很少,大部分被去除,去除效率最高。柱状碘值 800 活性炭在 pH=4 时去除率为 73.52%。

在 pH 条件的影响下,去除效果由好依次降低的顺序为:柱状碘值 800>椰壳碘值 800>柱状碘值 1 000>椰壳碘值 1 000>椰壳碘值 1 100。由图 1 可知,pH 变化时,活性炭对于色氨酸的去除均在一定范围内波动,除了椰壳碘值 1 100 活性炭在 pH=8 时去除率(37.77%)最高,其他活性炭均在 pH=4 左右去除效果最好。

根据上述实验可知,活性炭外观相对碘值影响较小,碘值 800 的活性炭去除效果最好。其次由活性炭外观形状决定吸附时接触面积的大小,这一方面柱状类相对椰壳类接触面积更大,柱状类活性炭主要是细长柱棒状,堆积之后没有椰壳类密度大,堆积空隙比较多,水样在空隙中与活性炭能有更充分的接触,因此去除效果更好。

2.2 吸附时间对于色氨酸去除效率的影响

活性炭的使用寿命和运行周期直接影响着去除效果,因此要定期对活性炭进行再生或更新,以保证出水水质^[12]。活性炭的吸附性能随着运行时间的增长而下降^[12-13]。对于吸附时间的研究,由图 2 可知,随着吸附时间的延长,柱状碘值 800、椰壳碘值 800 和柱状碘值 1 000 的活性炭总体去除效果呈下降趋势。椰壳碘值 1 000 和椰壳碘值 1 100 静态吸附之后的色氨酸含量来回波动,下降得并不太多。

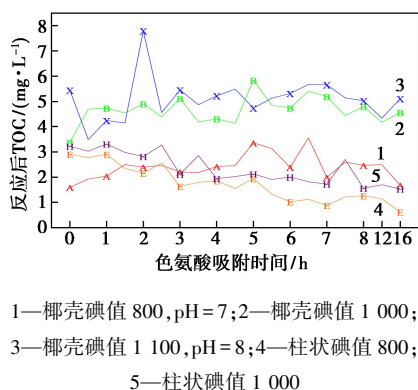


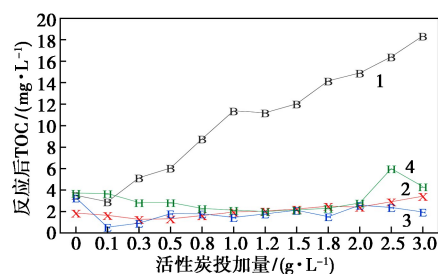
图 2 不同种类活性炭不同反应时间对色氨酸的去除效果

在吸附时间的影响下,活性炭对色氨酸去除效果较好的是柱状碘值 800 活性炭(16 h 去除率 78.66%)。活性炭对色氨酸去除效果在吸附时间影响下的比较结果为:柱状碘值 800>柱状碘值 1 000≈椰壳碘值 800>椰壳碘值 1 000>椰壳碘值 1 100。椰壳碘值 800、柱状碘值 800 和柱状碘值 1 000 活性炭吸附时间 7 h 相对其他时间段去除效果稍微明显。而且这 3 种活性炭在 16 h 吸附时间后去除效果出现下降趋势,说明这 3 种活性炭吸附 16 h 可能达到饱和,需要再生或者更新才能保持之前的去除效率。柱状碘值 1 000 活性炭 16 h 去除率为 52.42%,椰壳碘值 800 活性炭 16 h 去除率 4.94%,椰壳碘值 1 000 和椰壳碘值 1 100 的活性炭吸附时间为 16 h 仍然没有出现拐点,可能还未达到吸附饱和,16 h 内最大去除率分别为 18.22% 和 35.93%。

吸附时间影响主要与活性炭形状、孔隙结构有关。从去除效果比较可知,柱状类活性炭比椰壳类去除效果好,可能与柱状类活性炭形状、孔隙结构有关,柱状类形状为柱状结构,堆积后空间更大,水样存留更多,有利于水样与活性炭更充分的接触,并且柱状活性炭孔隙结构更优,对色氨酸吸附效果更好。

2.3 活性炭用量对色氨酸去除效果的影响

活性炭对色氨酸去除效果的研究中,色氨酸初始浓度一定的情况下,主要研究活性炭用量对去除效果的影响。由图 3 可知,除了椰壳类碘值 1 000 的活性炭之外,其他活性炭随用量变化去除率均在一定范围内波动。椰壳类碘值 1 000 的活性炭随着用量的增加,反应后 TOC 逐渐增大,这可能是由于测量数据是 TOC,而活性炭水样中也检测到 TOC,色氨酸浓度一定时,在一定范围内随着活性炭用量增加,色氨酸吸附效率增大,达到饱和后,再增加活性炭量,因水样中色氨酸已基本被去除,多余的活性炭增加了水样中 TOC 含量,使得吸附后水样中 TOC 不降反升。



1—椰壳碘值 1 000; 2—椰壳碘值 1 100; 3—柱状碘值 800;
4—柱状碘值 1 000

图 3 不同种类活性炭不同用量下对色氨酸的去除效果

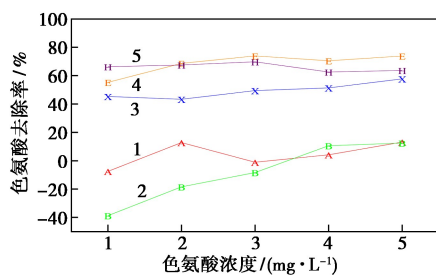
对柱状碘值 800、柱状碘值 1 000 和椰壳碘值 1 100 活性炭进行比较发现,柱状碘值 800 活性炭在较大范围内随着用量增加,反应后 TOC 数值变化最低,说明柱状碘值 800 的活性炭去除效果是最好的。针对活性炭本身含有 TOC 的因素,测试水样中也增加了空白对照组,与不加色氨酸的水样进行对比,得出柱状类活性炭 TOC 含量最低,而椰壳类不仅去除率较低,且本身含有的 TOC 较多也影响对色氨酸的去除效果。

随着活性炭用量的增加,柱状碘值 800 活性炭 0.1 g 时去除率(83.26%)最高;柱状碘值 1 000 活性炭 1.2 g 时去除率(46.04%)最高;椰壳碘值 1 100 活性炭 0.3 g 时去除率(31.54%)最高;椰壳碘值 1 000 活性炭 0.1 g 时去除率(17.01%)最高。综上所述,无论根据活性炭本身形状、孔隙结构还是本身 TOC 含量等特性,都是柱状碘值 800 活性炭去除色氨酸效果最优。

2.4 色氨酸浓度对去除效果的影响

对于色氨酸浓度的研究,选取了已知碘值的 5 种活性炭进行对比实验。图 4 是色氨酸在不同浓度

下经过不同活性炭处理后的去除率。由图 4 可知,字母 H 和 E 折线在最上面,说明这 2 种活性炭对色氨酸的去除率较好,其中柱状碘值 800 的活性炭位于最上方,说明去除率(73.924%)较高。柱状碘值 1 000 活性炭处理效果相对柱状碘值 800 活性炭稍弱,且随着色氨酸浓度的增加去除率有下降趋势,最高去除率为 69.755%。



1—椰壳碘值 800;2—椰壳碘值 1 000;3—椰壳碘值 1 100;
4—柱状碘值 800;5—柱状碘值 1 000

图 4 不同种类活性炭对不同浓度色氨酸的去除效果

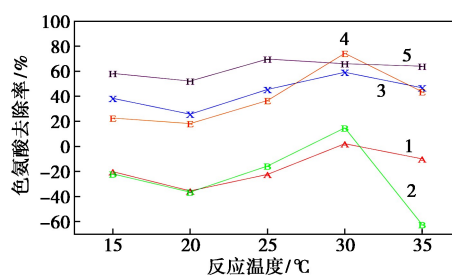
在低色氨酸浓度(1 mg/L)时,柱状碘值 1 000 的活性炭去除效果(66.281%)比柱状碘值 800 (55.303%)的去除效果更好。椰壳类碘值 1 100 的活性炭在椰壳类活性炭中去除效果最好,最高去除率达 57.712%;而其他 2 种碘值椰壳去除率存在负值,说明活性炭内部含有的 TOC 释放到水中,不仅没有完全去除水中色氨酸反而增加了水中 TOC 的含量,因此出现去除率为负值的结果。对于椰壳类活性炭来说,受本身性质等影响,碘值越大表现出对有机物的去除效果越好。但是碘值影响下的处理效果仍没有柱状类本身结构性质的作用大。这也说明椰壳类本身的结构性能决定了这类活性炭去除效果不如柱状类活性炭。柱状类活性炭性能和本身的结构特点,使其本身的 TOC 含量较低,且形状、孔隙结构等因素更加有利于对色氨酸有机物的吸附,达到最好的去除效果。

2.5 反应温度对色氨酸去除效果的影响

首先对不同种类活性炭在不同温度下的去除效果进行了比较,常温(15~25℃)去除效果顺序为:柱状碘值 1 000>椰壳碘值 1 100>柱状碘值 800>椰壳碘值 1 000>椰壳碘值 800。对于不同种类的活性炭,柱状活性炭去除效果优于椰壳类;对于不同碘值的活性炭,碘值大的优于同种活性炭中碘值低的。这也说明活性炭的吸附性能与活性炭种类、碘值有关,并且活性炭本身性质有决定性影响。

其次,对单一种类活性炭对色氨酸去除效果进

行分析。虽然活性炭种类和碘值不同,但总体趋势一致,如图 5 所示,可以看出,所有活性炭均在 30℃ 条件下去除率最高,说明 30℃ 条件下有利于活性炭吸附作用。段蕾等^[14]研究表明,高温(26~30℃)较常温(5~25℃)和低温(1.2~4℃)对生物活性炭的吸附性能可达到更好的效果。同样受反应温度影响,椰壳类碘值较低的 2 种(碘值 800 和碘值 1 000)去除率存在负值,说明其本身存在的 TOC 影响了吸附之后水样中 TOC 含量,且这 2 种活性炭去除有机物效果不理想,本身性质结构影响和外部条件综合作用下去除效果较差。



1—椰壳碘值 800;2—椰壳碘值 1 000;3—椰壳碘值 1 100;
4—柱状碘值 800;5—柱状碘值 1 000

图 5 不同种类活性炭不同温度条件下对色氨酸的去除效果

高温(26~30℃)下去除效果顺序为柱状碘值 800>柱状碘值 1 000>椰壳碘值 1 100>椰壳碘值 1 000>椰壳碘值 800。温度对活性炭吸附影响较为明显,30℃ 去除率最高,柱状碘值 800 达到 74.29%,柱状碘值 1 000 达到 69.73%。30℃ 条件下柱状类活性炭去除有机物效果较好。

2.6 活性炭材料的优选

相同条件下,对于相同初始浓度的色氨酸和不同种类的活性炭进行实验。由图 6 可知,柱状碘值 800 的活性炭反应后 TOC 含量最低,说明其反应之后水样中色氨酸的剩余量最低,去除效果最好。

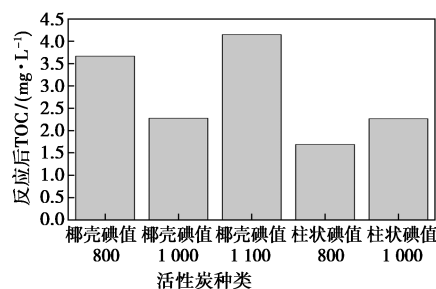


图 6 不同种类活性炭对色氨酸的去除效果

柱状类活性炭由于本身形状、结构性质的因素影响,去除效果优于椰壳类活性炭。椰壳类活性炭

受本身局限的影响使其去除效果不佳,但是碘值较大的碘值 1 000 椰壳活性炭去除效果明显优于同类活性炭,甚至与柱状碘值 1 000 活性炭去除效果相近,说明碘值对于活性炭去除效果也有一定的正向影响。

上述所有因素实验表明,柱状碘值 800 活性炭对色氨酸去除效果较好。色氨酸浓度较低时(1~2 mg/L)柱状碘值 1 000 活性炭表现较好,浓度稍高时(2~5 mg/L)柱状碘值 800 活性炭去除效果较好。

3 结论

(1)不同种类活性炭在不同 pH 条件下,经对色氨酸去除效果对比,柱状碘值 800 的活性炭去除效果最好。大部分活性炭在 pH=4 左右去除色氨酸的效果较好。

(2)活性炭寿命或运行周期对其处理效果有一定的影响,随着吸附时间的延长,色氨酸去除效率逐渐增加。吸附时间达到一定值后,再增加吸附时间,去除效果不会有较大的改变。

(3)较高温度对活性炭去除效果有正面的影响,30℃条件下色氨酸去除效果最好。高温也有一定限制,超过 35℃去除效果反而下降。

(4)总体上,柱状碘值 800 的活性炭对水中色氨酸的去除效果最好,是较为理想的消毒前驱物(色氨酸)处理材料。

参考文献

[1] Abbas S, Hashmi I, Rehman M S U, *et al.* Monitoring of chlorination

(上接第 153 页)

(3)通过宏观气相渗透率测定实验可知,阴离子表面活性剂处理后的煤样气相渗透率变化不明显,是因为阴离子极性基团带负电,煤粉微粒会在静电斥力的作用下脱落,降低气相渗流能力;其中阴离子表面活性剂的非极性基团碳链越长,越容易在煤基质表面形成大量吸附,负电基团积累越多,导致更多的煤粉微粒脱落,煤样渗流能力随之降低。

参考文献

[1] 谭明文,何兴贵,张绍彬,等.泡沫压裂液研究进展[J].钻采工艺,2008,31(5):129-132.
[2] 冯青.煤层气井低产伤害诊断及应用[J].煤田地质与勘探,2019,47(1):86-91.
[3] Su X, Wang Q, Song J, *et al.* Experimental study of water blocking damage on coal[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,

disinfection by-products and their associated health risks in drinking water of Pakistan[J]. Journal of Water and Health, 2015, 13(1):270-284.

- [2] Oktar B. THM formation and removal with disinfection in drinking water [J]. The Turkish Journal of Occupational/Environmental Medicine and Safety, 2017, 1(3):47-53.
[3] 丁春生,李乃军,张涛,等.天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究[J].环境科学,2016,37(5):1831-1836.
[4] 鲁金凤,张勇,刘艳芳,等.含氮消毒副产物 HNMs 的形成与控制研究进展[J].水处理技术,2010,36(10):5-9,22.
[5] 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[J].中国给水排水,2006,22(156):9-12.
[6] 翟培露.色氨酸氯化及氯化胺消毒副产物的研究[D].郑州:郑州大学,2020.
[7] 李栗莹.活性炭吸附技术在水处理中的应用[J].化工管理,2020,(23):116-117.
[8] 王伟.活性炭对水中有机物去除的研究[J].能源技术与管理,2017,42(5):151-152.
[9] Liu J L, Li X Y, Xie Y F, *et al.* Removal of soluble microbial products as the precursors of disinfection by-products in drinking water supplies[J]. Environmental Technology, 2015, 36(5-8):722-731.
[10] 王世忠.活性炭与膜技术对水中天然有机物去除中试研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
[11] 王爱平,刘中华.活性炭水处理技术及在中国的应用前景[J].昆明理工大学学报(理工版),2002,27(6):48-51.
[12] 徐雨军.活性炭对水中有机物去除的研究进展[J].广州化工,2015,43(4):42-44.
[13] 宋建刚,岳东北,聂永丰.硝酸改性活性炭对渗滤液中小分子有机物的吸附性能[J].环境化学,2009,28(6):788-792.
[14] 段蕾,吕炳南,李伟光.温度对生物活性炭处理效果影响的试验研究[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2008,24(2):151-155. ■

2017, 156:654-661.

- [4] Liu Q, Guo Y, An F, *et al.* Water blocking effect caused by the use of hydraulic methods for permeability enhancement in coal seams and methods for its removal[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2016, 26(4):615-621.
[5] 邱正松,逢培成,黄维安,等.页岩储层防水锁微乳液的制备与性能[J].石油学报,2013,34(2):334-339.
[6] 胡友林,乌效鸣.煤层气储层水锁损害机理及防水锁剂的研究[J].煤炭学报,2014,39(6):1107-1111.
[7] 郑军,贺承祖,冯文光,等.表面活性剂对煤层气储层损害作用研究[J].油田化学,2005,(3):258-261.
[8] Lu Y, Yang F, Ge Z, *et al.* Influence of viscoelastic surfactant fracturing fluid on permeability of coal seams[J]. Fuel, 2017, 194:1-6.
[9] Lu Y, Yang F, Ge Z, *et al.* Influence of viscoelastic surfactant fracturing fluid on coal pore structure under different geothermal gradients [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 97:207-215. ■