

试验研究

铁还原降解饮用水中三氯乙腈的试验研究

丁春生, 邹胜男, 马海龙, 苗世茂, 肖毛虎

(浙江工业大学建筑工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 为了降低饮用水在消毒过程中产生的消毒副产物三氯乙腈(TCAN), 以 TCAN 为研究对象, 采用铁还原工艺研究其降解 TCAN 的效能、机制和动力学。结果表明, 铁粉还原能有效的降解饮用水中的 TCAN, 降解效果会随着温度升高、反应时间增加、铁粉投加量增加而提高。当 TCAN 的初始浓度为 40 $\mu\text{g/L}$, 还原铁粉的投加量为 12.50 g/L, 反应经过 240 min 后, TCAN 的降解效率达到了 80.44 %。铁粉以氢解反应的方式降解 TCAN, 呈现一级反应的动力学特征。

关键词: 饮用水; 消毒副产物; TCAN; 铁粉; 动力学

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2018)01-0016-04

STUDY ON DEGRADATION OF TRICHLOROACETONITRILE IN DRINKING WATER BY REDUCED IRON POWDER

DING Chun-sheng, ZOU Sheng-nan, MA Hai-long, MIAO Shi-mao, XIAO Mao-hu

(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In order to reduce the disinfection by-product (trichloroacetonitrile, TCAN) produced by disinfection process in drinking water, the effect, mechanism and kinetics of TCAN degradation by iron reduction process were studied. The results indicate that reduced iron powder effectively degrades TCAN in drinking water. The degradation effect increases with higher temperature, longer reaction time, larger dosage of reduced iron powder. When the initial concentration of TCAN was 40 $\mu\text{g/L}$, the dosage of iron powder was 12.50 g/L, and the reaction time was 240 minutes, the degradation efficiency of TCAN reaches 80.44 % . Reduced iron powder degrades TCAN by a hydrogenolysis reaction which shows a first order kinetics.

Key words: drinking water; disinfection by-products; TCAN; iron powder; dynamics.

饮用水消毒副产物, 因为其严重的致癌、致畸和致突变作用^[1], 已经越来越引起人们的关注。卤代乙腈是一类毒性较强的含氮类消毒副产物^[2], 专业的遗传毒性研究成果显示, 该类副产物能够明显的导致遗传病症中的基因出现突变与染色体发生畸变等^[3]。调查显示, 在国内外的饮用水中及配水管网中都发现有卤乙腈的存在^[4-5], 其中就包括

了三氯乙腈(TCAN)。目前国内外对 TCAN 的研究还主要局限在毒理学方面, 因此, 对其中的控制技术进行深入有效的研究, 可有效的保障人类的饮用水安全。

美国科学家 Sweeny^[6]开展过用铁处理氯代脂肪烃溶液的研究, Gillham 等^[7-8]也阐述过铁用于修复受污染的地下水的可行性, 楚文海等^[9-10]用 Fe/Cu 参与的催化还原反应来研究三氯乙酸的降解,

试验效果显著, 所以用零价铁处理被污染的水也是一个研究热点。本论文采用铁还原工艺, 研究其降解三氯乙腈的效能和机制。

1 试验材料与分析方法

1.1 试剂、仪器

试剂: TCAN 的标准品: 优级纯; 1,2-二溴丙烷: 优级纯; 还原 Fe 粉: 优级纯; MTBE: 优级纯; 去离子水、无水硫酸钠: 分析纯。

仪器: 岛津 GC-2010 plus 型气相色谱仪: 岛津国际贸易(上海)有限公司; 岛津 A0C-20I, GC-2010 型自动进样器: 岛津国际贸易(上海)有限公司; SB1000DTY 型超声波扫频清洗机: 宁波新芝生物科技有限公司; 电子天平: Sartorius 公司; DHG-9 146 A 型电热恒温鼓风干燥箱: 上海精宏试验设备有限公司; 移液枪: dragon 公司; 恒温往复摇床: IKS 公司; HYG- 型恒温摇瓶柜: 华利达实验设备有限公司; Sension 3 型 PH 测定仪: Hach 公司。

1.2 试验配水

用丙酮将 TCAN 进行稀释, 配成浓度 0.5 mg/mL 的母液, 在低温条件下保存于棕色瓶中。定量取出一部分的母液, 用丙酮继续稀释成 10 μg/mL 的试验水样, 以备试验。

1.3 水样的预处理

将无水 Na₂SO₄ 经过 1 h 恒温干燥后, 用电子天平称取 8 g 放到 40 mL 样品瓶内。使用移液管吸取 25 mL 液体, 添加到含有无水 Na₂SO₄ 的样品瓶内。将其放置于恒温摇床中, 充分振动直到无水 Na₂SO₄ 全部溶解。在溶解完全后, 向其中添加 2 mL 左右的内标溶液(1,2-二溴丙烷被 MTBE 稀释到 150 μg/L), 样品放置于恒温摇床上进行 5 min 振动, 再维持 2 min 的静止状态, 最后从溶液的有机层中提取 0.5 到 1 mL 进行 GC 的分析检测。

1.4 分析方法

选用 Rtx-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管色谱柱, 以氮气为载气, 气象色谱仪进样口温度 110 °C, 柱头压强为 101.4 kpa, 分流式进样, 进样量设为 3 μL。气相色谱仪的升温程序为: 将初始温度设置成 35 °C, 保持 5 min 恒温; 再以 5 °C/分的升温速率提升温度到 60 °C, 保持此温度 1 min。

标准曲线的相关系数大于 0.99, 加标回收率为 98.9~102.4 %, 标准差和相对标准偏差分别为

1.42~2.16 μg/L 和 5.37~14 %, 均符合美国环保署规定的 100±30 % 范围之内, 准确度较高。色谱图如图 1、图 2 所示。

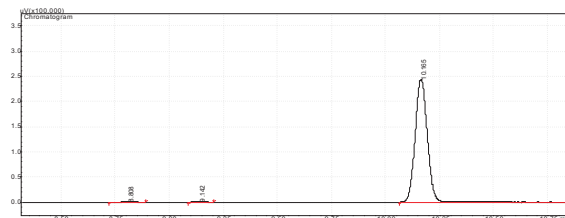


图 1 1,2-二溴丙烷色谱图

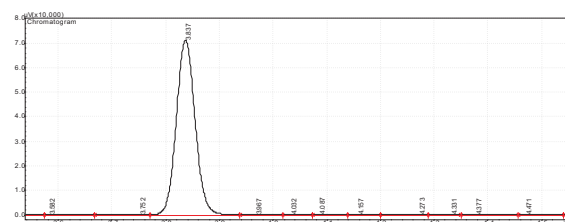


图 2 TCAN 色谱图

2 结果与讨论

2.1 反应时间对降解 TCAN 效果的影响

取 8 个锥形瓶, 分别加入 100 mL 浓度为 40 μg/L 的 TCAN 溶液, 同时投加 0.125 g 的铁粉, 将这组锥形瓶放入恒温摇瓶柜, 在转速为 130 r/min, 温度为 20 °C 的条件下, 每隔 30 min 取出一个锥形瓶进行取样分析检测。结果如图 3

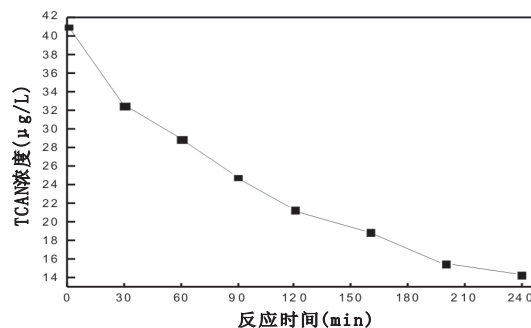
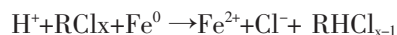


图 3 铁粉降解 TCAN 的效果

由图 3 可知: 随着反应时间的增加 TCAN 的浓度在逐渐减小, 去除率逐渐提高。在经过 4 h 反应后, 去除率高达 65 %。关于还原 Fe 如何降解水体内部氯化物专家普遍认为的是氢解机理^[11-13], 该种机理主要为氯化物与铁的直接反应, 其中铁元素进行氧化反应失去一部分电子, 氯化物则被还原, 同时得到一部分电子, 由此获得的方程式为:



结合图3铁粉降解TCAN的趋势图,先假设铁粉对TCAN的降解规律符合一级反应动力学,则有:

$$\ln(C_{rCAN}/C_{CAN})=kt+b$$

将图3中对应的浓度数据代入上式得到的数据点在坐标图上标出,对其进行线性拟合,结果如图4。

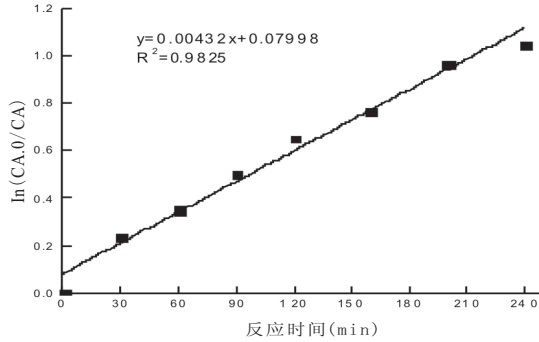


图4 还原铁粉降解TCAN的 $\ln(CA.0/CA)$ 与时间的关系

由图4可知,反应时间改变时,拟合得到直线,表示铁粉在对TCAN进行降解时所相对的 $\ln(CA.0/CA)$ 和时间之间关系特征呈现线性特征,其中的相关系数为 $R^2=0.9825>0.875$,按照统计学专业的系数表显示^[14],该拟合直线达到99%可信度,意味着拟合的直线能证明还原铁粉降解TCAN的反应符合一级反应动力学。

2.2 铁粉投加量对降解TCAN效果的影响

取四组锥形瓶,每组8个,四组锥形瓶内分别投加0.125 g、0.25 g、0.75 g、1.25 g的还原铁粉,再加入100 ml浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 的TCAN溶液,将四组锥形瓶放入恒温摇瓶柜,在转速为130 r/min,温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,间隔30 min从每组锥形瓶中取出一个进行取样分析检测,TCAN的剩余浓度变化的趋势见图5。

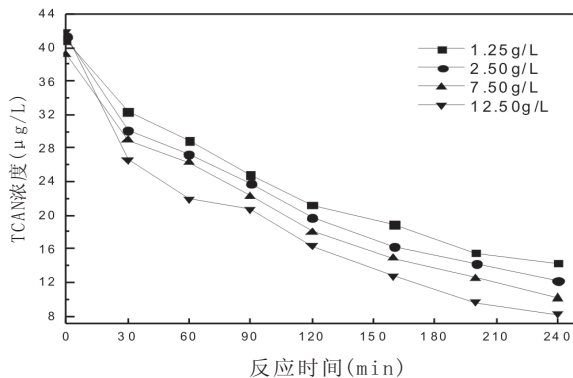


图5 铁粉投加量的变化影响TCAN降解的规律

由图5可以看出,当逐渐增加还原铁粉的投加量,TCAN去除率逐渐提高。在40 $\mu\text{g/L}$ 的TCAN试剂中,还原Fe粉总量自1.25 g/L缓慢的上升直到12.50 g/L,经过4 h后,TCAN的浓度自14.32 $\mu\text{g/L}$ 开始下降到8.138 $\mu\text{g/L}$,相应的去除率从65%提高至80.44%。随着还原铁粉量的增加,能够参加反应的TCAN可以在铁粉中得到电子从而被降解^[15],因此能够提高其去除率。

对不同铁粉投加量下的浓度值进行拟合,结果如图6。

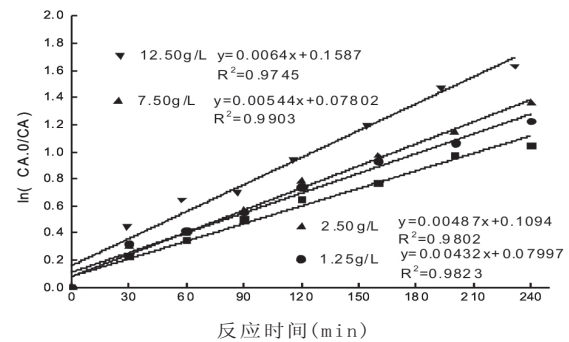


图6 $\ln(CA.0/CA)$ 与时间的关系

表1 不同铁粉投加量下降解TCAN的速率方程

序号	还原铁粉质量浓度(g/L)	线性方程	K	R ²
1	1.25	$\ln(CA.0/CA)=0.00432t+0.079$	0.00432	0.9823
2	2.5	$\ln(CA.0/CA)=0.00487t+0.109$	0.00487	0.9802
3	7.5	$\ln(CA.0/CA)=0.00544t+0.078$	0.00544	0.9903
4	12.5	$\ln(CA.0/CA)=0.0064t+0.158$	0.0064	0.9745

表1结果显示,当铁粉投加量逐渐增大时,拟合的直线方程反应速率常数也在逐渐增加,说明铁粉投加量越大,TCAN去除的越快,降解效率越高。

2.3 TCAN初始浓度影响降解效果的程度

取四组锥形瓶,每组8个,四组锥形瓶内分别加入20 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 、60 $\mu\text{g/L}$ 、80 $\mu\text{g/L}$ 的TCAN溶液100 ml,将四组锥形瓶放入恒温摇瓶柜,在转速为130 r/min,温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,间隔30 min从每组锥形瓶中取出一个进行取样分析检测,结果见图7。

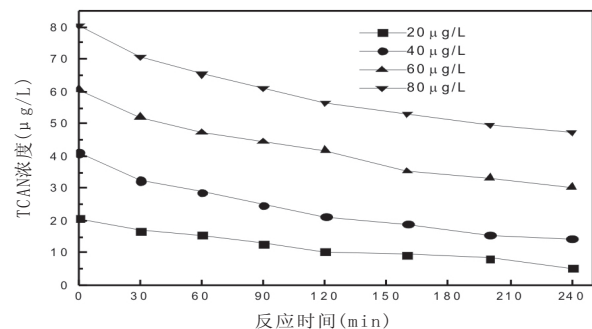


图7 TCAN初始浓度对降解效果的影响

如图 7 所示,不同的初始浓度下,三氯乙烯降解的趋势不同,且初始浓度越小,对应的降解曲线变化的越缓慢。该种状况出现的原因主要为,若铁粉的投加量保持相同,等同于反应位点保持恒定,与铁粉发生反应的 TCAN 的浓度相对较低,则与之相适应的位点过多,在 TCAN 浓度相对增多时,那么,和位点接触同时反应量也增加,导致相等时间间隔中的降解总量有所增长,但是反应速率降低。

拟合获得的直线见图 8。

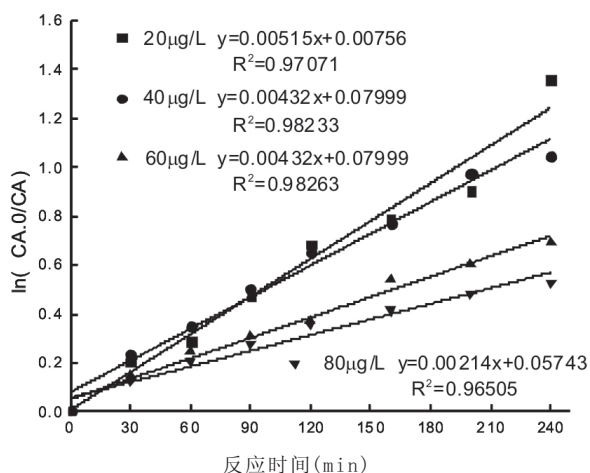


图 8 不同 TCAN 初始浓度条件下 $\ln(\text{CA.0}/\text{CA})$ 与时间的关系

表 2 初始浓度变化时铁粉降解 TCAN 的速率方程

序号	初始浓度(μg/L)	线性方程	K	R ²
1	20.58	$\ln(\text{CA.0}/\text{CA})=0.00515t+0.0756$	0.00515	0.97071
2	40.92	$\ln(\text{CA.0}/\text{CA})=0.00432t+0.07999$	0.00432	0.98233
3	60.63	$\ln(\text{CA.0}/\text{CA})=0.00421t+0.07999$	0.00421	0.98263
4	80.28	$\ln(\text{CA.0}/\text{CA})=0.00214t+0.05743$	0.00214	0.96505

从表 2 得知,初始浓度由 20.58 μg/L 变化到 60.63 μg/L,速率常数 K 分别是 0.00515、0.00432、0.00421,差异不明显;自 60.63 μg/L 变化到 80.28 μg/L 时,常数 K 自 0.00421 减少到 0.00214,由此可见,在和低浓度的情况进行比较时,此时整体变化更大。

2.4 温度影响降解 TCAN 效果

取三组锥形瓶,每组 8 个,在三组锥形瓶内各加入 0.125 g 还原铁粉和 100 ml 浓度为 40 μg/L 的 TCAN 溶液,将三组锥形瓶放入恒温摇瓶柜,在转速为 130 r/min,在温度处于 10 ℃、20 ℃、30 ℃ 时,间隔 30 min 从每组锥形瓶中取出一个进行分析检测,检测结果见图 9。

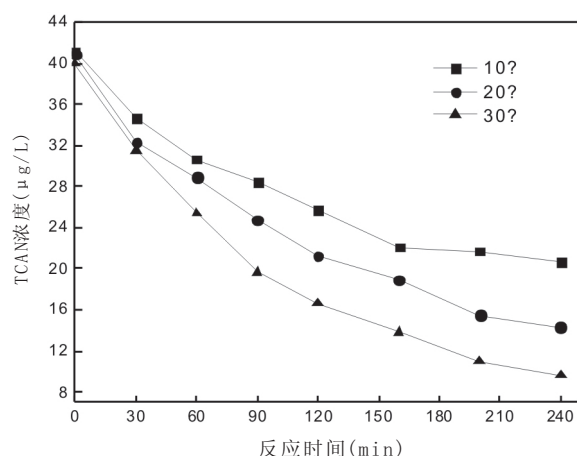


图 9 温度对 TCAN 的降解影响

由图 9 知,反应 4 h 后,当温度在 30 ℃、20 ℃、10 ℃ 时,三氯乙烯去除率对应为 76 %、65 %、50 %。前 2 h 内,化学反应速率快,此时的 TCAN 氯化物与铁粉的含量都相对比较充足,因此,该物质可以相对较为充分的从铁中获得充足的电子发生还原反应;接下来的时间段内,两者的浓度都降低了,那么发生反应的速率也会随之减小。

伴随温度的上升,TCAN 分子获得的能量增加,充分发生活化,在和铁粉进行接触以后,进行的有效碰撞次数增加,进而使发生反应的机率增加,反应速率增加^[16]。反应速率常数变大,导致在相同的时间内 TCAN 的降解率变大。

将不同温度下对应的浓度值进行线性拟合,结果如表 3。

表 3 温度改变时铁粉与 TCAN 的降解速率的方程

序号	温度(℃)	线性方程	K	R ²
1	10	$\ln(\text{CA.0}/\text{CA})=0.00285t+0.08867$	0.00285	0.94201
2	20	$\ln(\text{CA.0}/\text{CA})=0.00432t+0.07999$	0.00432	0.98233
4	30	$\ln(\text{CA.0}/\text{CA})=0.00599t+0.08258$	0.00599	0.98329

从表 3 可得,温度与反应速率的常数呈正比关系,温度为 10 ℃ 时,反应速率常数为 0.00285,当温度升高至 30 ℃ 时,反应速率常数也增加至 0.00599,表明在相等的反应时间段内,TCAN 被降解的越快,同时相关系数超出 0.94,结果可靠。

3 结论

a) 还原铁粉对 TCAN 有很好的降解效果,随着反应时间增加,TCAN 浓度在减小,去除率逐渐提高。

b) 随着还原铁粉投加量的增加,TCAN 去除

(下转第 6 页)

gy, 1984, 18:648-652.

[45] Van Ry D.A., Dachs J., Gigliotti C.L., Brunciak P.A., Nelson E. D., Eisenreich S.J. Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the Lower Hudson River estuary [J]. Environ. Sci. Technol., 2000(34):2410-2417.

[46] Jensen J., Jepsen S-E. The production, use and quality of sewage sludge in Denmark[J]. Waste Manage 2005, 25:239-247.

[47] Falkenberg JA, Persson B, Hojsholt U, Rokkjaer A, Wahid M. Typical values for diffuse soil pollution in Danish urban soil. NIRAS, Allerod, Denmark: Report to the Danish [J]. Environmental Protection Agency; 2003.

[48] Oman C, Hynning PA. Identification of organic-compounds in municipal[J]. Environmental Pollution, 1993, 80 (3) :265-71

[49] Ying, G.G., Kookana, R.S. Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil [J]. Environ. Toxicol. Chem., 2002, 24:2640-2645.

[50] Holrigl-Rosta, A., Vinken, R., Lenz, M., Sch. Sorption and dialysis experiments to assess the binding of phenolic xenobiotics to dissolved organic matter in soil [J]. Environ. Toxicol. Chem, 2003, 22: 746-752.

[51] Stumpe B, Marschner B. Dissolved organic carbon from sewage

sludge and manure can affect estrogen sorption and mineralization in soils[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(1) : 148-154

[52] 廖小平, 张彩香, 姚林林等. 壬基酚在污灌土壤中吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2013, 7(33):1960-1966

[53] 乔玉霜, 张晶, 杨敏, 等. 壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚在土壤中的降解研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4) : 869-873

[54] 郝瑞霞, 赵曼, 陈曦, 等. 壬基酚同分异构体生物降解性与其结构相关性[J]. 现代化工, 2007, 27(6) : 231-234.

[55] 金芬, 胡建英, 邵兵等. 天津野生鲫鱼体内壬基酚聚氧乙烯醚和壬基酚监测[J]. 环境科学学报, 2001, 24:151-153.

[56] Ahel M, Meevov J, Giger W. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms[J]. Environ. Pollution., 1993, 79: 243-248.

[57] 范奇元, 金泰, 将学之, 等. 我国部分地区中壬基酚的检测[J]. 中国公共卫生, 2002, 18: 1372-1373

[58] Franska M, Franski R, Szymanski A, et al. A central fission pathway in alkylphenol ethoxylate biodegradation [J]. Wat Res, 2003, 37: 1005-1014.

[59] John DM, White GF. Mechanism for Biotransformation of Nonylphenol polyethoxylates to Xenoestrogens in Pseudomonas putida[J]. J. Bacteriol. 1998, 180(17):4332-4338.

(上接第 19 页)

率提高, 当还原铁粉的量从 1.25 g/L 逐渐增加到 12.50 g/L, 去除率从 65 % 提高至 80.44 %。

c) 随着初始浓度的增加, TCAN 的去除量在增加, 去除率在减小; 随着温度的升高, 铁粉还原对 TCAN 的去除率提高, 当温度由 10 °C 上升到 30 °C 的时候, 去除率则由 50 % 提高到了 76 %。铁粉以氢解反应的方式降解 TCAN, 呈现一级反应的动力学特征。

参考文献

[1] 丁春生, 邹邦文, 缪佳. 饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3113-3118.

[2] 楚文海, 高乃云. 饮用水含氮消毒副产物卤化硝基甲烷研究进展[J]. 给水排水, 2008, 37(7): 32-36.

Chu W H, Gao N Y. Progress of the research of nitrogenous disinfection by-products halonitromethanes in drinking water [J]. Water and Wastewater Engineering, 2008, 37(7): 32-36 in Chinese.

[3] 廖静, 刘爱林, 曹文成, 等. 应用胞质分裂阻滞微核法检测三卤甲烷和卤乙腈的遗传毒性[J]. 癌变·畸变·突变, 2012, 24(1): 42-45.

[4] Kristiana I, Joll C, Heitz A. Analysis of halonitriles in drinking water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2012, 1225: 45-54.

[5] 高乃云, 赵璐, 楚文海. 饮用水中典型含氮消毒副产物卤乙腈的质量分布[J]. 同济大学学报, 2012, 40(2): 251-255.

[6] Sweeny K.H. Water Reuse Symposium. American Water Works Association Research Foundation: Denver, 1979, 2: 1487.

[7] Gillham R W. O'Hannesin S F. Modern Trends in Hydrology. I-AH: Hamilton, Canada, International Association of Hydrologists Conference: 1992.10.

[8] Gillham R W. O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron[J]. Ground Water, 1994, 32(6) : 958-967.

[9] 楚文海, 高乃云, 赵世霞, 等. Fe/Cu 催化还原去除饮用水消毒副产物三氯乙酸 [J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2009, 37(10): 1355-1359.

[10] 丁春生, 马海龙, 傅洋平, 等. Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究[J]. 环境科学, 2015, 36(06): 2116-2121.

[11] 周红艺, 汪大, 徐新华, 等. 颜晓莉. 含铁化合物对有机氯化物的脱氯处理技术研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(1): 522-56.

[12] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe0 particles. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(9): 1794-1805.

[13] Farrell J, Kason M, Melitaslv. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene[J]. Environ. Sci. Technol, 2000, 34(9): 1794-1805.

[14] 丁春生, 李东兵, 王卫文. 零价铁去除饮用水中 BCAN 的研究[J]. 浙江工业大学学报, 2015, 43(05): 587-590.

[15] 赵宇, 王小, 解跃峰, 等. 不同形态铁对饮用水消毒副产物的影响[J]. 中国给水排水, 2015, 31(06): 7-11.

[16] 李友银. "温度对化学反应速率的影响"实验探究[J]. 中学化学教学参考, 2015, 11: 59-60.