

# Fe/Cu 催化还原饮用水中三氯乙酰胺的性能研究

丁春生, 姜明, 章梦青, 周丽君

(浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310032)

**摘要:** 为了降低在饮用水消毒过程中产生的消毒副产物(DBPs)三氯乙酰胺(TCAcAm)对人体健康带来的危害,采用铁铜(Fe/Cu)催化还原控制技术进行处理,考察了在不同反应条件下其对TCAcAm的降解效果及影响因素,探讨了降解机理及动力学规律。试验结果表明,单质铁去除TCAcAm的效果一般,去除率为62.05%。铁铜(Fe/Cu)混合物对TCAcAm的去除效果明显高于单质铁,当Fe/Cu质量比从4:1增加到15:1时,对TCAcAm的去除率由76.01%增加到85.7%。TCAcAm去除率随着Fe/Cu(质量比为8:1)投加量的增加而升高,当Fe/Cu投加量从4 g/L增加到8 g/L时,去除率由64.3%增加到80.2%。TCAcAm去除率随着其初始浓度的增加有所上升,但当TCAcAm的初始浓度从65  $\mu\text{g/L}$ 增加到85  $\mu\text{g/L}$ 时,去除率仅从83.6%增加到85.3%,提升效果不明显。Fe/Cu去除水中TCAcAm的过程符合一级反应动力学。

**关键词:** 饮用水; 消毒副产物; 三氯乙酰胺; Fe/Cu催化还原; 动力学

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)23-0048-05

## Removal of Trichloroacetamide in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction

DING Chun-sheng, JIANG Ming, ZHANG Meng-qing, ZHOU Li-jun

(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** In order to reduce the harm of trichloroacetamide (TCAcAm) generated during the disinfection process of drinking water to human health, the Fe/Cu catalytic reduction control technology was used to remove the disinfection by-products (DBPs). The degradation of TCAcAm under different reaction conditions and the influencing factors were investigated, and the degradation mechanism and kinetics were discussed. The removal rate of TCAcAm by the elemental iron was not high, which was only 62.05%. The removal effect of TCAcAm by iron-copper (Fe/Cu) mixture was significantly higher than that by the elemental iron. As the mass ratio of Fe/Cu increased from 4:1 to 15:1, the removal rate of TCAcAm increased from 76.01% to 85.7% simultaneously. The removal rate of TCAcAm increased with the increase of Fe/Cu dosage (the mass ratio was 8:1). When the Fe/Cu dosage increased from 4 g/L to 8 g/L, the removal rate increased from 64.3% to 80.2% simultaneously. The removal rate of TCAcAm increased with the increase of the initial concentration of TCAcAm. When the initial concentration of TCAcAm increased from 65  $\mu\text{g/L}$  to 85  $\mu\text{g/L}$ , the removal rate increased from 83.6% to 85.3%, indicating that the increase of the removal rate was not obvious. The removal of TCAcAm from

water by Fe/Cu accorded with the first order kinetics.

**Key words:** drinking water; disinfection by-products; trichloroacetamide; Fe/Cu catalytic reduction; kinetics

1974 年, Rook<sup>[1]</sup> 和 Bellar<sup>[2]</sup> 等人相继发现了在饮用水氯化消毒过程中会生成三卤甲烷等物质。1996 年, King 等人<sup>[3]</sup> 发现, 膀胱癌、直肠癌、结肠癌等癌症的发病率与氯消毒饮用水的饮用有很大关联。卤乙酰胺(HAcAm)在饮用水中的毒性较大, 其细胞毒性和遗传毒性均远大于卤乙酸(HAAs)。

1979 年, 首次对用金属铁还原氯代脂肪烃的稀溶液进行了报道, 接着又提出金属铁可以对受污染的地下水进行修复。近年来, 化学还原法采用零价金属或双金属催化在水处理中的应用成为了研究热点。Xiao 等<sup>[4]</sup> 发现, 零价铁/活性炭纳米复合材料对三卤甲烷(THM)有较好的去除能力; Lien<sup>[5]</sup> 开发出一种低成本、高效的铜/铝(Cu/Al)双金属, 可用于修复与高 pH 值相关的卤化溶剂污染的地下水问题; 丁春生<sup>[6]</sup> 和楚文海<sup>[7]</sup> 等人的研究表明, 加入适量催化剂(Pd、Ni 和 Cu 等)的零价铁比单纯零价铁在降解饮用水中污染物方面效果更好。目前, 对三氯乙酰胺(TCAcAm)的生成途径和控制技术缺少系统研究, 因此笔者开展了去除 TCAcAm 的相关研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验试剂和仪器

试验试剂: 丙酮、TCAcAm 标准品、甲基叔丁基醚(MTBE)、还原铁粉(粒度为 300 目)、铜粉(粒度为 100 目)、无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、去离子水、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾。

试验仪器: 气质联用仪、电子天平、电热恒温鼓风干燥箱、恒温往复摇床、恒温振荡器、超声波扫频清洗机。

### 1.2 试验方法

用 1 L 的容量瓶配制所需浓度的 TCAcAm 溶液, 用磷酸氢二钠和磷酸二氢钾配制缓冲溶液, 控制反应溶液的 pH 值为 7。将 TCAcAm 溶液(100 mL)放入 250 mL 的锥形瓶中, 并加入 Fe/Cu 混合物, 然后立刻放入恒温往复摇床中(控制温度为 30 ℃, 转速为 140 r/min), 振荡一定时间后检测 TCAcAm 的剩余浓度。考察 Fe/Cu 质量比、投加量和 TCAcAm 初始浓度对 TCAcAm 降解效果的影响。

### 1.3 分析项目及方法

以甲基叔丁基醚(MTBE)为萃取剂, 通过液液微萃取对 TCAcAm 样品进行萃取富集, 并采用无水硫酸钠来强化萃取。对于萃取后的 TCAcAm, 采用气质联用仪进行检测。具体检测方法: 将无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在恒温干燥箱(600 ℃)中烘干 2 h, 烘干后的无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 用电子天平称取 8 g 放入 40 mL 样品瓶中冷却; 用移液管将 25 mL 的待测水样放入装有无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的样品瓶中, 然后立即放入恒温振荡器中充分振荡, 使无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 充分溶解; 滴加萃取剂, 再次振荡 5 min 后静置 5 min, 待萃取剂与水完全分离后, 移取 0.5 ~ 1 mL 的上层有机相进行分析检测。检测条件: 进样口温度为 120 ℃, 检测器温度为 250 ℃, 柱头压值为 103.9 kPa, 不分流进样, 进样体积为 1 μL。程序升温条件: 设定 40 ℃ 为初始温度, 保持 5 min, 以 15 ℃/min 的升温速率逐渐升高到 200 ℃, 保持 1 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe/Cu 质量比对 TCAcAm 去除效果的影响

在 TCAcAm 初始浓度为 45 μg/L、Fe/Cu 投加量为 8 g/L 条件下, Fe/Cu 质量比对 TCAcAm 去除效果的影响见图 1。可知, Fe/Cu 混合物比单质铁对 TCAcAm 的去除效果好, 反应 300 min 后, 单质铁对 TCAcAm 的去除率为 62.05%。而当 Fe/Cu 质量比为 4 : 1、8 : 1 和 15 : 1 时, 对 TCAcAm 的去除率分别为 76.01%、80.2% 和 85.7%, 分别为单质铁去除率的 1.22、1.29 和 1.38 倍。反应过程中, Fe 和氯化物直接发生还原反应, 铁失去电子被氧化, 而氯化物得到电子被还原<sup>[7]</sup>, 见式(1)和式(2)。

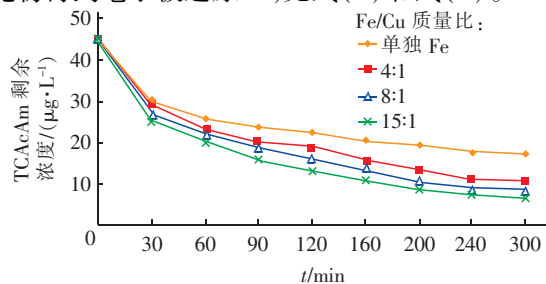
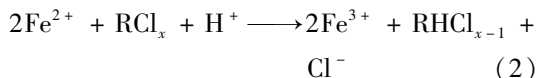
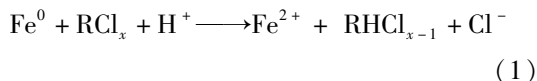


图 1 Fe/Cu 质量比对 TCAcAm 去除效果的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of Fe/Cu on TCAcAm removal



Fe/Cu 混合物进入溶液后,铜的高电位(0.34 V)扩大了两极之间的电位差,强化了阴极作用<sup>[8]</sup>,反应过程中却不被消耗,起到了很好的催化作用,降低了反应的活化能<sup>[7]</sup>,加快了有机污染物的还原过程,因此 Fe/Cu 混合物对 TCAcAm 的去除效果更好。根据图 1 的结果,TCAcAm 去除率随着 Fe/Cu 质量比的增大而增加,从经济角度考虑,后续试验选择 Fe/Cu 质量比为 8:1。反应过程中还发现,三氯乙酸(TCAA)和二氯乙酰胺(DCAcAm)的浓度有所增加,这可能是由于 TCAcAm 在反应过程中自身发生了部分水解以及 Fe 的还原作用<sup>[9]</sup>。

根据 TCAcAm 的降解曲线,初步认为 Cu 催化零价铁还原 TCAcAm 的反应符合一级反应动力学,即反应速率符合式(3)。

$$\ln(C_A/C_a) = kt \quad (3)$$

式中: $k$  为反应速率常数; $C_A$  为 TCAcAm 初始浓度; $C_a$  为反应  $t$  时间后剩余 TCAcAm 的浓度。

在不同 Fe/Cu 质量比下,将  $\ln(C_A/C_a)$  与时间  $t$  进行线性拟合,得到的线性速率去除方程见表 1。

表 1 不同 Fe/Cu 质量比下 TCAcAm 的线性速率去除方程

Tab. 1 Linear fitting equation for removing TCAcAm under different Fe/Cu mass ratios

Fe/Cu 质量比	线性方程	$k$ 值	线性系数 $R^2$
单独 Fe	$\ln(C_A/C_a) = 0.003 0t + 0.183 7$	0.003 0	0.918 1
15:1	$\ln(C_A/C_a) = 0.006 2t + 0.361 6$	0.006 2	0.918 2
8:1	$\ln(C_A/C_a) = 0.005 4t + 0.269 3$	0.005 4	0.917 4
4:1	$\ln(C_A/C_a) = 0.004 6t + 0.247 9$	0.004 6	0.924 6

由表 1 可知,不同条件下线性拟合的相关系数均在 0.917 4 以上,根据统计学相关系数检验表,当线性系数  $>0.875$  时,拟合所得到的直线具有 99% 的置信度。因此,在不同 Fe/Cu 质量比下,Fe/Cu 与 TCAcAm 的反应过程符合一级反应动力学。

## 2.2 Fe/Cu 投加量对 TCAcAm 去除效果的影响

在 TCAcAm 初始浓度为 45  $\mu\text{g/L}$ 、Fe/Cu 质量比为 8:1 的条件下,考察 Fe/Cu 投加量对 TCAcAm 去除效果的影响,结果如图 2 所示。可知,当 Fe/Cu 投加量为 2、3、4、5、8、11 g/L 时,反应 300 min 后,

TCAcAm 的剩余浓度分别为 20.9、18.07、16.07、14.57、8.91、8.88  $\mu\text{g/L}$ ,相应的去除率分别为 53.6%、59.8%、64.3%、67.6%、80.2% 和 80.3%。可见,随着投加量的增加,Fe/Cu 对 TCAcAm 的去除效率逐渐升高。但当投加量大于 8 g/L 时,去除率增加比较缓慢。这是因为随着投加量的增加,增大了 Fe/Cu 与 TCAcAm 的接触面积,并且溶液中复相微电池变多,有利于 TCAcAm 获得电子从而得以去除<sup>[10]</sup>,但当 Fe/Cu 的投加量达到一定量后,由于 TCAcAm 的初始浓度相同,TCAcAm 被零价铁还原所需要的反应位点也是相等的,即使继续增大 Fe/Cu 投加量,反应速率逐渐加快,但去除率增加的幅度较小<sup>[6]</sup>。从降解效果和经济性综合分析,后续试验 Fe/Cu 的投加量采用 8 g/L。反应结束后,取静置 5 min 的上清液检测铁和铜的浓度,结果表明铁的浓度为 0.012 mg/L,铜的浓度为 0.341 mg/L,符合《生活饮用水卫生标准》的要求。

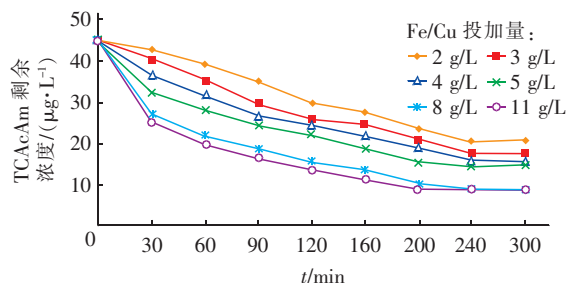


图 2 Fe/Cu 投加量对 TCAcAm 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of Fe/Cu dosages on TCAcAm removal

在不同 Fe/Cu 投加量条件下,将  $\ln(C_A/C_a)$  与时间  $t$  进行线性拟合,结果表明 TCAcAm 的去除符合一级反应动力学,线性速率去除方程见表 2。可知,当 Fe/Cu 投加量一定时,随着 Fe/Cu 投加量的增加,TCAcAm 的降解反应速率也越快。

表 2 不同 Fe/Cu 投加量下 TCAcAm 的线性速率去除方程

Tab. 2 Linear fitting equation for removing TCAcAm under different Fe/Cu dosages

铁铜投加量/ (g · L <sup>-1</sup> )	线性方程	$k$ 值	线性系数 $R^2$
2	$\ln(C_A/C_a) = 0.002 9t$	0.002 9	0.957 9
3	$\ln(C_A/C_a) = 0.003 3t + 0.065 1$	0.003 3	0.952 7
4	$\ln(C_A/C_a) = 0.003 5t + 0.126 6$	0.003 5	0.947 4
5	$\ln(C_A/C_a) = 0.003 6t + 0.205 1$	0.003 6	0.917 1
8	$\ln(C_A/C_a) = 0.005 3t + 0.279 3$	0.005 3	0.918 7
11	$\ln(C_A/C_a) = 0.005 4t + 0.312 0$	0.005 4	0.923 8

### 2.3 初始浓度对TCaAm 去除效果的影响

在 Fe/Cu 投加量为 8 g/L、Fe/Cu 质量比为 8 : 1 条件下,考察 TCaAm 初始浓度对去除率的影响,结果如图 3 所示。可以看出,TCaAm 去除率随着初始浓度的增加而上升。当 TCaAm 的初始浓度为 15、25、45、65 和 85  $\mu\text{g/L}$  时,反应 300 min 后,TCaAm 剩余浓度分别为 3.39、5.29、8.91、10.63 和 12.46  $\mu\text{g/L}$ ,相应的去除率分别为 77.4%、78.8%、80.2%、83.6% 和 85.3%。当 TCaAm 初始浓度从 65  $\mu\text{g/L}$  增加到 85  $\mu\text{g/L}$  时,去除率较之前低浓度的增长趋势缓慢,这可能是由于在 TCaAm 初始浓度较低条件下,随着 TCaAm 初始浓度的增加,增大了 TCaAm 与 Fe/Cu 的接触面积,去除率逐渐增加。当 TCaAm 初始浓度较高时,Fe/Cu 混合物与 TCaAm 的反应位点对 TCaAm 的去除已经接近饱和状态<sup>[11]</sup>,导致去除率的增加不明显。

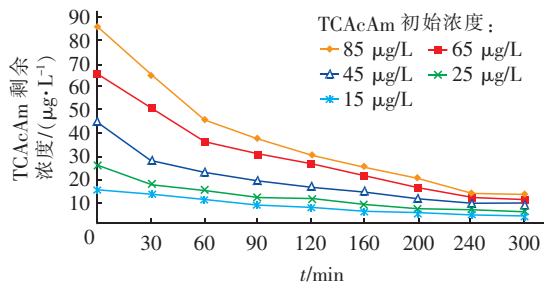


图 3 TCaAm 初始浓度对其去除效果的影响

Fig. 3 Effect of initial concentrations of TCaAm on its removal

在不同 TCaAm 初始浓度下,将  $\ln(C_A/C_a)$  与时间  $t$  进行线性拟合,结果表明 TCaAm 的去除符合一级反应动力学,线性速率去除方程见表 3。

表 3 不同初始浓度下 TCaAm 的线性速率去除方程

Tab. 3 Linear fitting equation for removing TCaAm under different initial concentrations

TCaAm 初始浓度/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	线性方程	$k$ 值	线性系数 $R^2$
15	$\ln(C_A/C_a) = 0.0054t + 0.1571$	0.0054	0.9650
25	$\ln(C_A/C_a) = 0.0063t + 0.1390$	0.0063	0.9681
45	$\ln(C_A/C_a) = 0.0052t + 0.3209$	0.0052	0.9064
65	$\ln(C_A/C_a) = 0.0066t + 0.1644$	0.0066	0.9651
85	$\ln(C_A/C_a) = 0.0051t + 0.2270$	0.0051	0.9361

### 3 结论

① Fe/Cu 混合物对 TCaAm 的去除效果明显

高于单质铁,这是因为 Fe 与 Cu 在溶液中构成原电池,Cu 在反应过程中起催化作用。

② TCaAm 去除率随着 Fe/Cu 投加量的增大而逐渐增加,当 Fe/Cu 投加量从 4 g/L 增加到 8 g/L 时,对 TCaAm 的去除率由 64.3% 增加到 80.2%。

③ TCaAm 去除率随着其初始浓度的增大而增加,当初始浓度由 15  $\mu\text{g/L}$  增加到 65  $\mu\text{g/L}$  时,去除率逐渐增加,但继续增大至 85  $\mu\text{g/L}$  时,去除率增加的效果并不明显,达到了饱和去除状态。Fe/Cu 对 TCaAm 的降解符合一级反应动力学。

### 参考文献:

- [1] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. J Water Treat Exam, 1974, 23: 234 - 243.
- [2] Bellar T A, Lichtenberg J J. Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography[J]. Journal of American Water Works Association, 1974, 66(12): 739 - 744.
- [3] King W D, Marrett L D. Case-control study of bladder cancer and chlorination by-products in treated water (Ontario, Canada)[J]. Cancer Causes Control, 1996, 7(6): 596 - 604.
- [4] Xiao J N, Gao B Y, Yue Q Y, et al. Removal of trihalomethanes from reclaimed-water by original and modified nanoscale zero-valent iron: Characterization, kinetics and mechanism[J]. Chem Eng J, 2015, 262: 1226 - 1236.
- [5] Lien H L. Oxidative and reductive degradation of mixed contaminants by bifunctional aluminum[J]. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2006, 10: 41 - 45.
- [6] 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(6): 2116 - 2121.
- [7] 楚文海,高乃云,赵世焜,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.

Chu Wenhai, Gao Naiyun, Zhao Shijia, et al. Removal of halogenated disinfection by-products trichloroacetic acid

- by Fe/Cu catalytic reduction in drinking water [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2009, 37 (10): 1355 – 1359 (in Chinese).
- [8] Xu W Y, Gao T Y, Zhou R F, *et al.* Electrochemical reduction characteristics and the mechanism of chlorinated hydrocarbons at the copper electrode [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2007, 1(2): 207 – 212.
- [9] 楚文海, 高乃云, 邓扬. 饮用水新型含氮消毒副产物卤乙酰胺稳定性研究 [J]. 有机化学, 2009, 29 (10): 1569 – 1574.
- Chu Wenhai, Gao Naiyun, Deng Yang. Stability of newfound nitrogenous disinfection by-products haloacetamides in drinking water [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2009, 29 (10): 1569 – 1574 (in Chinese).
- [10] 李东兵. 天冬氨酸氯化生成消毒副产物二溴乙腈的机制和控制方法 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- Li Dongbing. Study on Formation Mechanism of Dibromoacetonitrile, Disinfection By-product from Aspartic Acid Chloride by Chlorination and Its Control Methods [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [11] 张岚, 董晓丽, 张新欣. 草酸改进铁/铜微电解体系降

解活性艳蓝 KN-R [J]. 大连工业大学学报, 2011, 30 (6): 429 – 432.

Zhang Lan, Dong Xiaoli, Zhang Xinxin. Degradation of reactive brilliant blue KN-R with iron/copper micro-electrolysis system improved by oxalic acid [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2011, 30 (6): 429 – 432 (in Chinese).



作者简介: 丁春生 (1965 – ), 男, 安徽安庆人, 博士, 教授, 主要从事水处理理论与技术方面的研究工作。

E-mail: dingcs99@163.com

收稿日期: 2019-05-12

(上接第 47 页)

- 2010, 26(5): 134 – 137 (in Chinese).
- [18] 徐磊, 俞文正, 梁亮, 等. 天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析 [J]. 环境科学, 2013, 34 (11): 4290 – 4294.
- Xu Lei, Yu Wenzheng, Liang Liang, *et al.* Effect of natural organic matter on coagulation efficiency and characterization of the flocs formed [J]. Environmental Science, 2013, 34 (11): 4290 – 4294 (in Chinese).
- [19] Chow C W K, van Leeuwen J A, Fabris R, *et al.* Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon [J]. Desalination, 2009, 245 (1/3): 120 – 134.
- [20] Xu Y P, Chen T, Liu Z Q, *et al.* The impact of recycling alum-humic-floc (AHF) on the removal of natural organic materials (NOM): Behavior of coagulation and adsorption [J]. Chem Eng J, 2016, 284: 1049 – 1057.



作者简介: 王艺 (1995 – ), 女, 江苏泰州人, 硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: 572889118@qq.com

收稿日期: 2019-04-12