

零价锌还原水中痕量亚硝基二甲胺的效能

陈忠林, 韩莹, 杨磊, 徐贞贞

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, zhonglinchen@163.com)

摘要: 为去除水中亚硝基二甲胺(NDMA)污染,研究采用零价锌还原降解水中痕量亚硝基二甲胺(NDMA)的效能,考察反应体系中锌粉投量、NDMA初始质量浓度、溶解氧、pH值、反应温度等对处理效果的影响.结果表明:零价锌可以有效还原降解NDMA,锌粉初始投量为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应14 h后去除率可达99%以上;水中溶解氧和NDMA初始质量浓度对去除率的影响不大;pH值和温度对零价锌还原降解NDMA的影响显著,pH值越小,温度越高,反应进行得越快.

关键词: 零价锌;亚硝基二甲胺(NDMA);还原

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)12-1879-04

Efficiency of reduction of trace nitrosodimethylamine (NDMA) in water by zero-valent zinc

CHEN Zhong-lin, HAN Ying, YANG Lei, XU Zhen-zhen

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhonglinchen@163.com)

Abstract: To investigate the removal efficiency of nitrosodimethylamine (NDMA) from water by zero-valent zinc, reduction experiments of trace concentration of NDMA by zero-valent zinc were carried out, and the effects of the initial amount of zinc, initial concentration of NDMA, dissolved oxygen concentration, solution pH, temperature on the reduction of NDMA were studied. With the initial amount of $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ zinc, the removal efficiency of NDMA could reach to above 99% at the reaction time of 14 h. The effect of dissolved oxygen and initial NDMA concentration on the reduction of NDMA are not remarkable while the pH and the temperature of solution could influence the reduction of NDMA by zinc greatly. The smaller the pH is or the higher the temperature is, the higher the removal rate of NDMA is.

Key words: zero-valent zinc; nitrosodimethylamine (NDMA); reduction

亚硝基二甲胺(NDMA)具有潜在强致癌性,美国环保署确定其单位致癌风险对应的质量浓度为 $0.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。加拿大和美国的许多水井中都发现存在有不同质量浓度的NDMA^[2-3],经氯或氯胺消毒后的水体中也可检测到NDMA^[4],其作为一种新型的消毒副产物逐渐引起国内外水处理行业的广泛重视.自然挥发、气提、反渗透等方法对NDMA不能起到有效去除的作用.土壤、活性

炭或其他疏水类吸附材料也不能有效地吸附NDMA^[4].目前,去除NDMA最有效的方法是紫外光解^[5],但此种方法能耗高、处理费用大,在实际水处理中推广应用有一定困难.

零价金属还原技术由于其原料来源广泛且操作简便引起了广泛关注.从NDMA的结构上看,其可被归为氧化物,将其还原成无害的副产物是一个潜在的技术.零价铁可以还原降解NDMA,但所需的反应时间较长,将镍镀在铁上,大大缩短了反应时间^[6].在加氢条件下,钯、镍、铜改性的钯、钼改性的钯、纳米镍硼均可以快速降解NDMA^[7-10].零价锌作为一种还原性较强的金属,

收稿日期: 2009-05-07.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50578052);

国家高技术研究发展计划专题课题(2007AA06Z339).

作者简介: 陈忠林(1967—),男,教授,博士生导师.

已经被成功地应用于去除氯代烃、氯乙烯、硝基苯等污染物上^[11-13]. 本文考察了零价锌还原 NDMA 的效能, 锌粉投量、NDMA 初始质量浓度、溶解氧、pH 值、反应温度等因素对于处理效果的影响, 以期通过对于还原效果的讨论, 提出一种新的可运用于实际水处理中对于 NDMA 的控制方法.

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

NDMA 标准样品购于 Sigma 公司, 质量浓度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 实验所用 NDMA 为实验室合成产品, 纯度 $>95\%$; 锌粉购于天津市巴斯夫化工有限公司(分析纯); 铁粉购于天津市申泰化学试剂有限公司(分析纯); 铝粉购于上海山浦化工有限公司(分析纯); 铜粉购于沈阳东兴试剂厂(分析纯); 甲醇(色谱纯, 美国迪玛公司); 实验用水为去离子水.

SHA- EA 恒温振荡器(金坛市精达仪器制造厂), LC-10A 高效液相色谱仪(日本岛津公司), 配有 SPD-10AVP 紫外检测器(日本岛津公司), 分析柱 Symmetry[®] C18 (Waters 公司), 固定相粒径 $5 \mu\text{m}$, 孔径 10 nm , $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$.

1.2 实验方法

在 100 mL 具塞锥形瓶中加入 100 mL 一定质量浓度的 NDMA 溶液, 之后加入一定量的锌粉, 盖紧玻璃塞, 放入恒温振荡器中避光振荡. 定时取样, 样品采用真空泵经 $0.22 \mu\text{m}$ 的膜进行抽滤分离未反应的锌粉, 从而终止反应, 所得水样以备分析.

1.3 NDMA 的分析方法

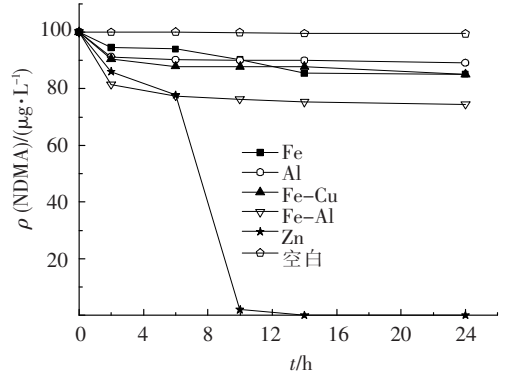
采用 HPLC 法^[14] 定量分析测定反应器中 NDMA 的质量浓度变化. 流动相为甲醇/水溶液, 二者体积比为 $1:4$, 总流量为 1.0 mL/min , 色谱柱为 Symmetry[®] C18, 紫外检测器波长为 230 nm .

2 结果与讨论

2.1 不同金属还原降解 NDMA 的效能

采用 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的零价铁粉、零价铝粉、零价铁粉和铜粉的混合物(比例为 $1:1$), 零价铁粉和铝粉的混合物(比例为 $1:1$)及零价锌粉, 分别考察了其对初始质量浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NDMA 的还原降解情况. 从图 1 可以看出, 在反应进行到 10 h 时, 零价锌对 NDMA 的去除率可达 98% , NDMA 的剩余质量浓度为 $1.95 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 反应 24 h 后, 所选用的金属对于 NDMA 都有一定的降解, 其中以零价锌作为还原剂的反应体系中, ND-

MA 的质量浓度低于检测限, 而其他几种金属及金属混合物的反应体系中, NDMA 的处理效果仅在 20% 左右. 可见较之其他几种金属, 零价锌可以有效地还原降解 NDMA.

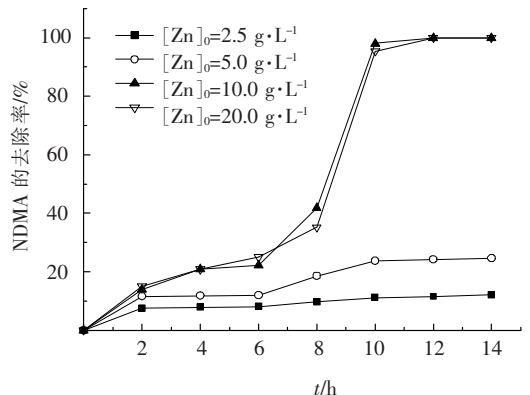


$[\text{NDMA}]_0 = 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, 转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

图 1 不同金属还原降解 NDMA 的效能比较

2.2 锌粉投量的影响

图 2 为不同锌粉投量对于 NDMA 去除率的影响. 可以看出, 在其他条件保持不变的情况下, 锌粉初始投量由 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 14 h 后, NDMA 的去除率由 12.09% 增至 24.65% ; 锌粉初始投量增加到 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NDMA 的去除率有很大提高, 反应 14 h 可达 99% 以上. 增大锌粉初始投量至 $20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, NDMA 去除率和锌粉投量为 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时基本一致. 这是由于锌粉投量越大, 可供反应的活性位点越多, 对于 NDMA 的去除效果就越好, 但在 NDMA 初始质量浓度一定的情况下, 所需的反应活性位点数量也是一定的, 锌粉增加到一定量后, 反应活性位点基本可以满足 NDMA 的降解, 再增加还原剂投量, 去除率不会有明显提高.



$[\text{NDMA}]_0 = 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, 转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

图 2 锌粉投量对还原 NDMA 的影响

2.3 NDMA 初始质量浓度的影响

图 3 显示了不同 NDMA 初始质量浓度对于 NDMA 去除率的影响, 在其他条件保持不变时, 当 NDMA 初始质量浓度由 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至

$500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, NDMA 的去除率没有明显的变化. NDMA 的整个反应历程可分为慢速启动期和快速上升期. 在反应进行的前 8 h, NDMA 的去除率缓慢增加, 随后 2 h 去除率快速上升到 90% 以上. 这可能是因为锌是一种活泼金属, 进入水中会生成氢氧化锌, 这些氢氧化物附着在锌的表面阻碍了 NDMA 和锌的反应, 之后 2 h, NDMA 的去除率快速上升, 其原因有待进一步研究.

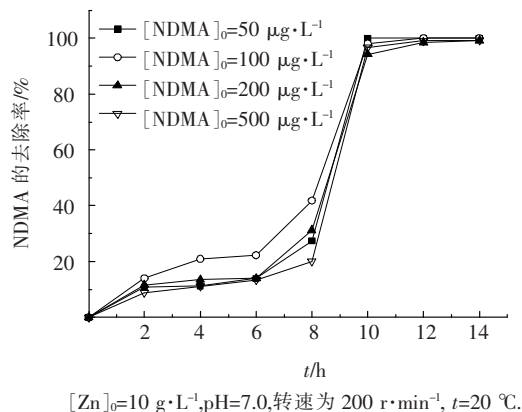


图 3 NDMA 初始质量浓度对还原 NDMA 的影响

2.4 溶解氧的影响

本组实验采用零顶空方式进行, 分别控制溶液溶解氧为 $1.07, 4.47, 9.50, 17.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 如图 4 所示, 反应 14 h, NDMA 的降解率可以分别达 $88.41\%, 81.3\%, 79.27\%$ 和 50.77% . 随着溶液溶解氧质量浓度的增大, NDMA 的最终去除率随之减少. 一般大气压下, 水中溶解氧在 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 而在这个范围内溶解氧对去除率的影响不大, NDMA 的降解率最大变化仅在 10% 左右. 溶解氧质量浓度为 $17.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时造成影响的原因是水中大量溶解氧的存在, 会加速氢氧化锌的形成, 从而使其对于反应的阻碍程度加大, 使得去除率降低.

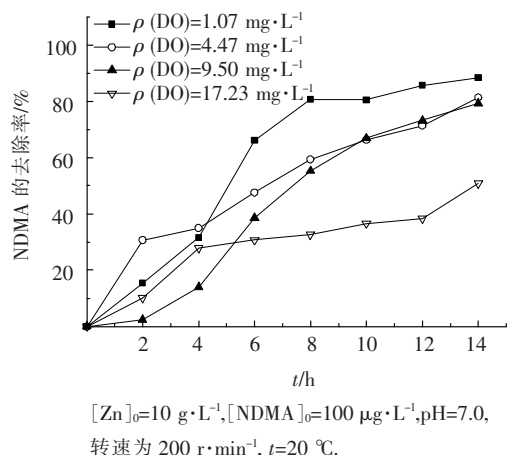


图 4 溶解氧质量浓度对于还原 NDMA 的影响

2.5 溶液初始 pH 的影响

图 5 显示了溶液不同初始 pH 值对 NDMA 去除率的影响, 由图 5 可知, 溶液初始 pH 值越低, NDMA 降解的慢速启动期越短, 除溶液初始 pH 值为 11.4 的情况外, 其他条件下的最终去除率均可以达到 90% 以上. 现有的关于 NDMA 还原的机理主要有电化学直接还原和催化加氢^[15-17], 电化学直接还原需要有氢离子的直接参与, 氢离子越多, 反应进行得越快; 而催化加氢需要氢原子的参与, 水中氢离子越多, 被锌还原生成的氢原子越多, 从而加快反应的进行. 另外, pH 值低时, 锌的表面不易形成氢氧化锌; 当溶液呈碱性时, 溶液中的氢氧根离子与锌离子生成氢氧化锌, 并且沉积在锌的表面上, 阻碍 NDMA 和锌表面活性位的接触, pH 值越高, 这种阻碍作用越严重.

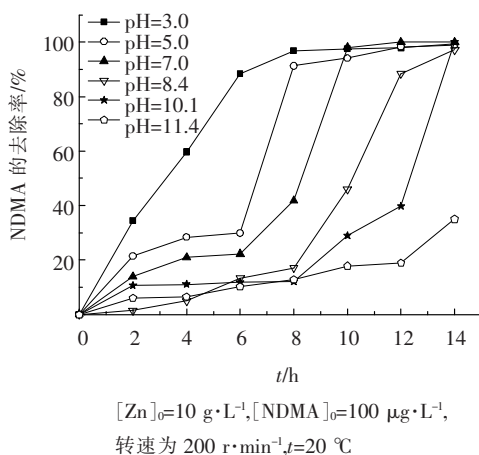


图 5 溶液初始 pH 值对于还原 NDMA 的影响

2.6 反应温度的影响

图 6 显示了反应温度对于 NDMA 去除率的影响. 在其他条件保持不变的情况下, 随着反应温度的升高, NDMA 的去除率变化随之加快, 这是由于温度升高可以提高反应物活化分子数, 从而加快反应的进行.

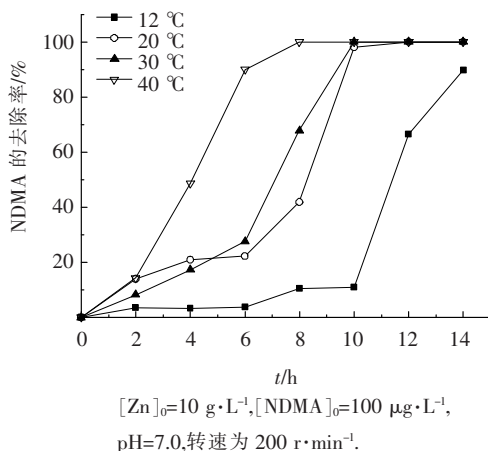


图 6 反应温度对还原 NDMA 的影响

3 结 论

1) 零价锌可以有效地还原降解水中痕量 NDMA. 锌粉投量在 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应进行 14 h, NDMA 的去除率可达 99% 以上.

2) 水中溶解氧和 NDMA 初始质量浓度对于去除率的影响不大.

3) pH 值和温度对于零价锌还原降解 NDMA 的影响显著, pH 值越小, 温度越高, 反应进行得越快.

参考文献:

- [1] U. S. EPA. Integrated Risk Information System: N - Nitrosodimethylamine (CASRN 62 - 75 - 9) [DB/OL]. <http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0045.htm>, 2010 - 11 - 09.
- [2] Ontario Ministry of Environment and Energy. Removal of N—Nitrosodimethylamine from the Ohsweken (Six Nations) Water Supply Final Report [R]. Ontario: Ontario Ministry of Environment and Energy, 1994.
- [3] DHS. A brief history of NDMA findings in drinking water supplies and related activities; California Department of Health Services [DB/OL]. <http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/NDMA/history.html>, 2002 - 03 - 15.
- [4] MITCH W A, SHARP J O, TRUSSELL R R, *et al.* N - nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review [J]. *Environmental Engineering Science*, 2003, 20(5):389 - 404.
- [5] 徐冰冰, 陈忠林, 齐飞, 等. 紫外光降解水中痕量 NDMA 的效能研究 [J]. *环境科学*, 2008, 29(7):1908 - 1913.
- [6] GUI L, GILLHAM R W, ODZIEMKOWSKI M S. Reduction of N - nitrosodimethylamine with granular iron and nickel - enhanced iron. 1. pathways and kinetics [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(16):3489 - 3494.
- [7] DAVIE M G, REINHARD M, SHAPLEY J R. Metal - catalyzed reduction of N - nitrosodimethylamine with hydrogen in water [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(23):7329 - 7335.
- [8] DAVIE M G, SHIH K, PACHECO F A, *et al.* Palladium - indium catalyzed reduction of N-nitrosodimethylamine: Indium as a promoter metal [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(8):3040 - 3046.
- [9] FRIERDICH A J, SHAPLEY J R, STRATHMANN T J. Rapid reduction of N - nitrosamine disinfection by-products in water with hydrogen and porous nickel catalysts [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(1):262 - 269.
- [10] FRIERDICH A J, JOSEPH C E, STRATHMANN T J. Catalytic reduction of N - nitrosodimethylamine with nanophase nickel—boron [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(1/2):175 - 183.
- [11] BORONINA T, KLABUNDE K J, SERGEEV G. Destruction of organohalides in water using metal particles: carbon tetrachloride/water reactions with magnesium, tin, and zinc [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(6):1511 - 1517.
- [12] ARNOLD W A, ROBERTS A L. Pathways of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Zn(0) [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(19):3017 - 3025.
- [13] LI L, MAROLLA T V, NADEAU L J, *et al.* Probing the role of promoters in zinc reduction of nitrobenzene: Continuous production of hydroxylaminobenzene [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(21):6840 - 6846.
- [14] 陈忠林, 徐冰冰, 齐虹, 等. 高效液相色谱测定水中痕量亚硝基二甲胺 [J]. *中国给水排水*, 2007, 23(8):84 - 87.
- [15] 许后效. 环境中的 N - 亚硝基化合物 [M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [16] 胡荣梅, 马立珊. N—亚硝基化合物分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [17] ODZIEMKOWSKI M S, GUI L, GILLHAM R W. Reduction of N - Nitrosodimethylamine with granular iron and nickel - enhanced iron. 2. mechanistic studies [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(16):3495 - 3500.

(编辑 刘 彤)