

# 饮用水消毒中一氯胺的衰减动力学研究

刘绍刚, 朱志良\*, 韩畅, 仇雁翎, 赵建夫

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 对饮用水消毒过程中一氯胺的衰减过程, 采用二级反应速率模型对其衰减规律进行了非线性拟合; 分别考察了 pH 值、温度、碳酸盐、溴离子、碘离子和天然有机物(NOM) 浓度等水质参数变化对一氯胺衰减速率的影响. 结果表明, pH 值是影响一氯胺衰减速率的重要因素, pH < 7.0 时尤为明显; 温度和碳酸盐对一氯胺的衰减速率均有明显影响; 在 pH = 6.60 时, 随着溴离子浓度的增加一氯胺的衰减加快; 在 pH > 7.60, 0.1 mg/L 的溴离子浓度对一氯胺的衰减影响不明显, 碘离子对一氯胺的衰减影响较相同反应条件下溴离子的影响明显. 此外, 一氯胺衰减动力学模拟结果表明, 采用二级动力学反应模型可以较好地拟合在卤素离子(Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>) 共存条件下的一氯胺衰减规律, 对在沿海地区饮用水消毒工艺中不同条件下氯胺消毒剂浓度预测可以提供一定的理论和技术支持.

关键词: 一氯胺; 衰减; 动力学模型; 溴离子; 碘离子

中图分类号: X52; R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2543-07

## Kinetics of Monochloramine Decay in Disinfection of Drinking Water

LIU Shao-gang, ZHU Zhi-liang, HAN Chang, QIU Yan-ling, ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The model of second-order reaction kinetics has been used to fit the monochloramine decay in water samples by nonlinear fitting. Several factors were investigated, including pH, temperature, carbonate, bromide, iodide concentrations and natural organic matters in this system. The results showed that pH value was an important factor on the monochloramine decay rate, especially when pH was below 7.0. Temperature and carbonate levels also had obvious effect on the monochloramine decay. Co-existence of bromide anions had different impact under different pH values. At pH 6.60, monochloramine decay rate tended to decrease dramatically with the increment of bromide levels. However, when pH was above 7.60, 0.1 mg/L of bromide hardly affected the decay rate of monochloramine. Co-existence of iodide showed stronger effect on the decline rate of monochloramine than that of bromide. It was demonstrated that the second-order kinetic model could fit well the experimental results of monochloramine decay reaction under the conditions of bromide or iodide co-existence. The results of this study will be of benefit to the theory and technology of drinking water disinfection, especially for the reduction of DBPs and the control of disinfectant dosages in the area of coastland and estuary.

**Key words:** monochloramine; decay; kinetics model; bromide anion; iodide anion

相比游离氯而言, 一氯胺(NH<sub>2</sub>Cl) 被认为在饮用水消毒中形成消毒副产物(DBPs) 较少而作为饮用水中的替代消毒剂<sup>[1]</sup> 得到广泛的重视. 如何在达到消毒杀灭致病微生物要求的同时, 最大限度减少DBPs 的形成, 并尽可能保持一定的余氯是饮用水消毒处理工程中的主要目标之一. 因此, 开展在不同水质参数条件下, 合理预测消毒剂投加量及消毒剂的稳定性研究具有重要的意义. Clark 等<sup>[2,3]</sup> 曾对游离氯的衰减二级反应动力学模型进行了研究, Valentine<sup>[4]</sup>、Ozekin 等<sup>[5]</sup> 利用化学动力学及平衡原理对氯胺在亚硝酸根、溴离子等共存的水质条件下的衰减模型进行过研究. 国内, 崔勇等<sup>[6]</sup> 采用一级反应动力学模型对氯胺在铜管模拟输配系统中的衰减过程进行了模拟. 但是, 对一氯胺的稳定及衰减规律研究中, 如何考虑溴、碘离子的存在对有关动力学过程的影响, 尚未引起足够的关注.

本研究以一氯胺为研究对象, 考察了几个重要水质参数(尤其是共存卤素离子) 的变化对一氯胺的衰减动力学的影响, 并采用二级反应动力学模型, 对其动力学数据进行了拟合分析, 以期为沿海地区饮用水氯胺消毒过程中消毒剂的合理使用及消毒副产物 DBPs 的有效控制提供理论和技术支持.

### 1 材料与方法

一氯胺由经碘量法标定的次氯酸钠(5%) 和硫酸铵溶液按照 Cl<sup>-</sup>:N = 0.7:1 (摩尔比), 以 4 mmol/L 碳酸氢钠作为缓冲溶液, 并用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 来调节体系 pH 值 8~10, 冰浴(1℃) 下搅拌反应 30

收稿日期: 2008-10-08; 修订日期: 2008-12-14

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B02); 科技部国际合作项目(2007DFR90050)

作者简介: 刘绍刚(1980~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为饮用水的消毒副产物, E-mail: liushaogang2005@163.com

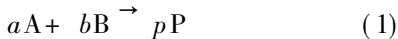
\* 通讯联系人, E-mail: zzl@tongji.edu.cn

min 配制. 采用 *N,N'*-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵 (DPD) 滴定法测定其浓度<sup>[7]</sup>.

一氯胺衰减实验: 以高纯水 (Millipore) 为配制模拟水样, 使用  $\text{NaOCl}_4$  调节溶液的离子强度为 0.1 mol/L, 保持体系中碳酸氢盐浓度为 4 mmol/L. 所有的玻璃器皿均在浓氯水 (5 g/L  $\text{Cl}_2$ ) 中浸泡 24 h 后, 使用去离子水润洗数次, 在 105 °C 烘干 2 h. 在考虑腐殖酸影响时, 由 Fluka 公司生产的商品腐殖酸配制模拟水样. 溶液 pH 值通过 pH 计测定 (雷磁 pHS-25 酸度计, 精度  $\pm 0.1$  pH); 溴和碘离子储备液用 KBr 和 KI (均为分析纯) 在临用前配制得到. NOM 浓度使用 TOG-VCPN 测定仪 (日本岛津) 测定. 投加已配制并标定的一氯胺储备液到 1L 棕色玻璃瓶中, 使体系中一氯胺的浓度在 (0.055  $\pm$  0.005) mmol/L 范围内, 混合均匀后, 立即分装在带有聚四氟乙烯内衬的 40 mL 棕色旋塞瓶中并完全充满密封, 置于生化培养箱 (25  $\pm$  1) °C 暗处保存 (若不同温度试验时, 设定温度为 4、25、35 °C), 根据不同的时间取样测定一氯胺和自由氯浓度. 所有实验平行测定 2 次, 对相同的一氯胺测定 7 次, 其平均误差  $\leq 0.0014$  mmol/L.

## 2 模型的建立

根据化学反应动力学原理:



式中, A 是  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , B 是另一种反应物 (如  $\text{HOCl}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  等)、P 是反应产物;  $a$ 、 $b$  和  $p$  分别为其相应的化学计量系数. 由于  $\text{HOCl}$  的化学反应活性大于  $\text{NH}_2\text{Cl}$  和  $\text{NHCl}_2$ <sup>[8]</sup>, 并假定一氯胺的自衰减主要由一氯胺与其自身水解生成的  $\text{HOCl}$  反应所导致, 因此在该模型中忽略一氯胺自身的衰减, 只考虑各种水质参数变化对其的影响.

对  $\text{NH}_2\text{Cl}$  衰减过程, 假定以二级反应动力学来描述:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{CA} c_B \frac{Y_A Y_B}{Y_X} \quad (2)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{\text{obs}} c_A c_B \quad (3)$$

$$k_{\text{obs}} = k \frac{Y_A Y_B}{Y_X} \quad (4)$$

令  $c_A$  和  $c_B$  分别为一氯胺和反应物 B 的浓度, 则  $c_{A0}$  和  $c_{B0}$  代表起始时刻  $t = 0$  的浓度,  $k$  和  $k_{\text{obs}}$  分别为一氯胺的二级速率常数和表观二级速率常数;  $Y_A$  和  $Y_B$  分别为反应物 A、B 的活度系数,  $Y_X$  为络合物的活度系数 [对于式 (4),  $Y_X = Y_A$ ]; 并设  $x$  代

表  $t$  时刻一氯胺已经反应消耗的摩尔浓度, 则  $bx/a$  代表  $t$  时刻 B 物质反应了的浓度. 模型考虑了溶液的离子强度对反应物浓度的影响, 并使用 Gntelberg 关系来计算活度系数  $\gamma^{[9]}$ .

因此有:

$$c_A = c_{A0} - x \quad c_B = c_{B0} - \frac{bx}{a} \quad (5)$$

$$dc_A = -dx = \frac{a}{b} dc_B \quad (6)$$

$$c_A = \left[ c_{A0} - \frac{a}{b} c_{B0} \right] \left( 1 - \frac{ac_{B0}}{bc_{A0}} e^{-u} \right) \quad (7)$$

令:

$$r = \left[ \frac{b}{a} c_{A0} - c_{B0} \right] \quad \text{和} \quad u = rk \quad (8)$$

$$M = \frac{ac_{B0}}{bc_{A0}} \quad (9)$$

由式 (7) 整理得出:

$$c_{\text{NH}_2\text{Cl}}(t) = \frac{c_{\text{NH}_2\text{Cl}}(0) (1 - M)}{1 - M e^{-u}} \quad (10)$$

在该模型中, 假定  $t = 0$  时,  $c_{\text{NH}_2\text{Cl}}(t) = c_{\text{NH}_2\text{Cl}}(0)$ , 由式 (10) 得到, 如果  $u > 0$ , 则  $M < 1$ ; 反之, 如果  $u < 0$ , 则  $M > 1$ .

## 3 模型参数估计

对每次试验的一氯胺浓度随时间变化的数据结果用上述二级反应动力学模型进行拟合, 利用最小二乘法非线性回归获得模型参数  $M$ 、 $u$  的最佳拟合值并由式 (8) 和 (9) 计算得出  $k_{\text{obs}}$ , 如表 1 所示.

## 4 结果与讨论

### 4.1 pH 值对一氯胺衰减的影响

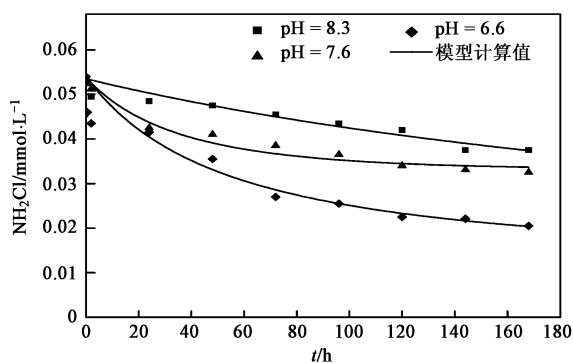
pH 值是最重要的水质参数之一, 它不仅决定了许多化学反应热力学平衡, 而且对反应动力学过程也有重要影响. 本研究考察了 3 个不同的 pH 条件下, 初始一氯胺浓度为 (0.055  $\pm$  0.005) mmol/L 的衰减变化规律, 并用二级动力学模型进行了模拟, 结果如图 1 所示 (其中点是实验数据, 线是模型计算值, 下同). 结果表明 pH 值的变化对一氯胺的衰减速率影响较明显. 在实验范围内的 pH 条件下, pH 的下降使得一氯胺的衰减速率加快, 尤其是前 72 h 更为明显. 例如在 pH 6.55 时, 一氯胺损失了 40% 左右; 而 pH 8.30 时, 一氯胺损失了 10% 左右. 导致衰减增加的原因可能是, 一氯胺在较低的 pH 值下较易形成二氯胺. Morris 等<sup>[10]</sup> 认为, 对于 10 mg/L 的一氯胺, 在

表 1 不同反应条件下一氯胺衰减的二级反应动力学模型参数

Table 1 Kinetic parameters of monochloramine decay under different conditions

序号	实验条件 <sup>1)</sup>	$k_{\text{obs}}/\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$	$M$	$u$	$R^2$
1	pH= 6.55	250	0.736	$5.34 \times 10^{-3}$	0.883
2	pH= 7.60	150	0.383	0.019	0.972
3	pH= 8.30	64	0.842	$5.0 \times 10^{-3}$	0.922
4	$T = 4^\circ\text{C}$	70	0.184	0.014	0.718
5	$T = 25^\circ\text{C}$	340	0.301	0.011	0.972
6	$T = 35^\circ\text{C}$	$6.59 \times 10^3$	0.327	0.008	0.972
7	$c_{\text{T}, \text{CO}_3} = 1 \text{ mmol/L}$	350	0.420	0.010	0.988
8	$c_{\text{T}, \text{CO}_3} = 4 \text{ mmol/L}$	580	0.382	0.019	0.955
9	$c_{\text{T}, \text{CO}_3} = 10 \text{ mmol/L}$	$1.34 \times 10^3$	0.401	0.043	0.979
10	$\text{Br}^- = 0.1 \text{ mg/L}$	152	0.852	$1.5 \times 10^{-3}$	0.967
11	$\text{Br}^- = 0.5 \text{ mg/L}$ , pH= 6.55	$1.93 \times 10^3$	0.984	$1.8 \times 10^{-4}$	0.989
12	$\text{Br}^- = 1 \text{ mg/L}$ , pH= 6.55	$18.4 \times 10^3$	1.890	$-6.36 \times 10^{-3}$	0.989
13	$\text{Br}^- = 2 \text{ mg/L}$ , pH= 6.55	$23 \times 10^3$	0.999	$8.33 \times 10^{-7}$	0.957
14	$\text{Br}^- = 0.1 \text{ mg/L}$ , pH= 6.55	160	0.999	$1.977 \times 10^{-6}$	0.971
15	$\text{Br}^- = 0.5 \text{ mg/L}$ , pH= 7.60	536	0.522	0.014	0.960
16	$\text{Br}^- = 1 \text{ mg/L}$ , pH= 7.60	$2.6 \times 10^3$	0.956	$1.4 \times 10^{-3}$	0.967
17	$\text{Br}^- = 2 \text{ mg/L}$ , pH= 7.60	$7.2 \times 10^3$	1.101	$-9.1 \times 10^{-3}$	0.979
18	$\text{I}^- = 0.02 \text{ mg/L}$ , pH= 7.60	$22.4 \times 10^3$	1.017	$-5.89 \times 10^{-5}$	0.945
19	$\text{I}^- = 0.1 \text{ mg/L}$ , pH= 7.60	$5.5 \times 10^3$	1.023	$-9.81 \times 10^{-5}$	0.908
20	$\text{I}^- = 1 \text{ mg/L}$ , pH= 7.60	$2.95 \times 10^3$	0.633	0.014	0.895
21	TOC= 3.5 mg/L, pH= 6.60	265	0.703	$6.27 \times 10^{-3}$	0.963
22	TOC= 5.0 mg/L, pH= 7.60	328	0.952	$9.32 \times 10^{-4}$	0.922
23	TOC= 3.5 mg/L, pH= 6.60	172	0.322	0.019	0.783
24	TOC= 5.0 mg/L, pH= 7.60	198	0.475	0.011	0.751

1) 共同实验条件为 $[\text{NH}_2\text{Cl}] \approx (0.055 \pm 0.005) \text{ mmol/L}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 0.7$  (摩尔比),  $c_{\text{T}, \text{CO}_3} = 4 \text{ mmol/L}$  (序号 7 和 9 除外),  $I = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  (序号 4 和 6 除外)



$\text{Cl}/\text{N} = 0.7$  (摩尔比),  $c_{\text{T}, \text{CO}_3} = 4 \text{ mmol/L}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

图 1 pH 值对一氯胺衰减的影响

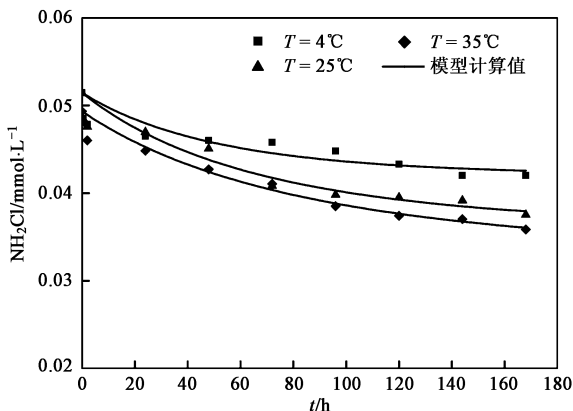
Fig. 1 Effect of pH on monochloramine decay

pH 为 7.0 时, 其一氯胺水解生成自由氯的量是 pH 为 8.50 的 3 倍. 0.05 mmol/L 的一氯胺的在 pH 为 8.50 半衰期为 300 h, 而在 pH 为 6.55 是仅为 40 h. 而在本研究中 pH 为 8.50 和 6.55 相比, 半衰期  $t_{1/2}$  分别为 290、70 h, 其结果与文献值基本一致<sup>[11]</sup>.

#### 4.2 温度对一氯胺衰减过程的影响

温度是影响反应速率及化学平衡的重要因素

对于一氯胺的衰减而言, 其主要限速步骤为一氯胺与 HOCl 反应形成二氯胺, 而温度变化又是导致二氯胺生成量改变的一个重要原因. 因此, 本研究考察了在 pH=7.60, 初始一氯胺浓度为  $(0.055 \pm 0.005) \text{ mmol/L}$ , 3 个不同的温度 ( $4^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ ) 条件下, 温度对一氯胺衰减过程的影响, 结果如图 2 所示. 从中可知, 在  $4 \sim 35^\circ\text{C}$  范围内, 随着温度升高, 一氯胺的衰



$\text{Cl}/\text{N} = 0.7$  (摩尔比),  $c_{\text{T}, \text{CO}_3} = 4 \text{ mmol/L}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol/L}$

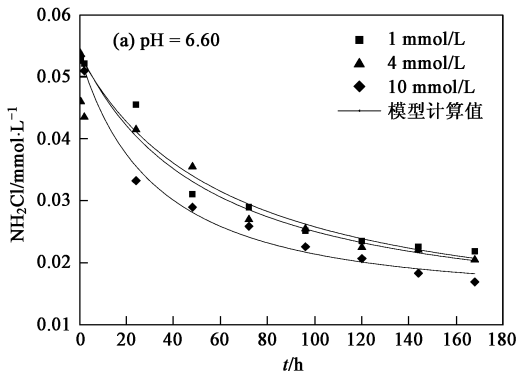
图 2 温度变化对一氯胺衰减的影响

Fig. 2 Effect of temperature on monochloramine decay

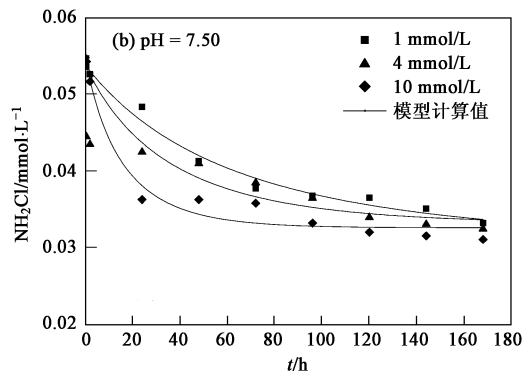
减加快. 一氯胺在低温下较高温时稳定. 因此, 一氯胺作为消毒剂应避免在高温下使用.

#### 4.3 碳酸盐对一氯胺衰减的影响

饮用水源中的总碱度一般在 0~4 mmol/L (以碳酸盐计). 本研究考察了在相应的 pH 条件下, 初始一氯胺浓度约为  $(0.055 \pm 0.005)$  mmol/L, 不同的碳酸盐浓度 (1、4、10 mmol/L) 对一氯胺的衰减变化规律的影响. 如图 3 所示, 在给定 pH 值条件下, 随着碳酸盐浓度的增加, 一氯胺的衰减加快. 当碳酸盐浓度从 1 mmol/L 增至 10 mmol/L 时, 一氯胺的衰减速率增加,



尤其是在 10 mmol/L, 从表观二级反应动力学速率常数中可以看出对于 pH = 7.60 时,  $k_{obs}$  从  $400 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$  减少到  $64 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ . 已有研究表明, 酸催化反应是导致一氯胺衰减的一个重要因素, 各种能够提供质子的反应物可以起到加速一氯胺衰减的作用, 如  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、醋酸盐对一氯胺的解离可以起到酸催化作用, 其反应速率受到  $\text{H}^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等离子浓度的影响<sup>[12]</sup>. 而且随着 pH 值的降低, 反应物提供  $\text{H}^+$  的能力更强, 表现为酸催化作用更明显.



$\text{Cl}^-/\text{N} = 0.7$  (摩尔比),  $c_{\text{T}, \text{CO}_3} = 4 \text{ mmol/L}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

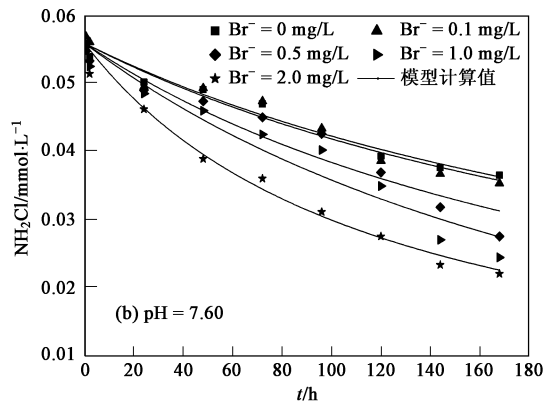
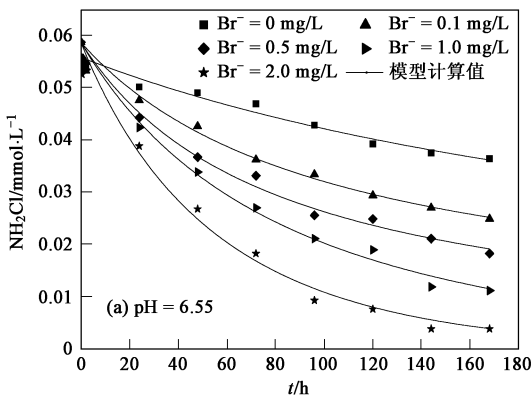
图 3 碳酸盐浓度对一氯胺衰减的影响

Fig. 3 Effect of carbonate concentrations on monochloramine decay

#### 4.4 溴离子浓度对一氯胺衰减的影响

原水中的溴离子, 是饮用水消毒工艺中必须考虑的一个重要因素. 溴离子的含量直接决定了消毒过程中消毒副产物的总量和分布. 本研究考察了初始一氯胺浓度为  $(0.055 \pm 0.005)$  mmol/L, pH 值为 6.55 和 7.60 时, 溴离子浓度的变化 (0.1、0.5、1、2 mg/L) 对一氯胺的衰减变化规律的影响. 结果如图 4

所示, 在 pH 值为 6.55 时, 随着溴离子浓度的增加, 一氯胺的衰减显著加快. pH 值为 7.60, 溴离子在浓度为 0.1 mg/L 以下, 并没有明显地影响一氯胺的衰减; 然而随着溴离子浓度增加到 0.5 mg/L 以上, 一氯胺衰减比较明显. 在氯胺存在下, 溴离子主要与一氯胺反应生成溴胺, 其又与 HOBr 反应生成氯溴胺. 有研究证明, 在 pH = 7 左右, 主要以  $\text{NH}_2\text{Br}$ 、 $\text{NHBr}_2$  和



$\text{Cl}^-/\text{N} = 0.7$  (摩尔比),  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{T}, \text{CO}_3} = 4 \text{ mmol/L}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol/L}$

图 4 溴离子浓度对一氯胺衰减的影响

Fig. 4 Effect of bromide concentrations on monochloramine decay at pH = 6.60 and pH = 7.60

$\text{NH}_2\text{BrCl}$  形式存在<sup>[13,14]</sup>. 由于溴胺化合物的浓度很低且不稳定, 因此较难分别测定, 通常以  $\text{Br}(\text{I})$  来表示<sup>[15,16]</sup>. 然而溴胺易分解使  $\text{Br}(\text{I})$  还原为  $\text{Br}^-$ . Gazda 等<sup>[17]</sup> 认为  $\text{Br}^-$  对一氯胺具有催化分解作用, 一氯胺对溴离子的氧化是酸催化. 因此在接近中性 pH 值时一氯胺的衰减随着溴离子浓度的增加而增加. Margerum 等<sup>[18]</sup> 认为相对于 pH 值而言, 由于  $\text{NH}_2\text{Cl}$  的弱碱性, 观察到的被溴还原的一氯胺的速率比较慢, 主要是一氯胺在碱性条件下不能较快地形成  $\text{NH}_3\text{Cl}^+$ , 从而使得更快与溴离子反应形成  $\text{Br}(\text{I})$ . 随着溴离子浓度增加, 一氯胺的衰减速率增加, 对于 pH 为 6.55 相比 7.60 时而言, 溴离子浓度为 2.0 mg/L 时尤为明显. 模型的拟合相关系数均在 0.95 以上, 因此采用二级动力学模型能够较好地模拟出溴离子对一氯胺衰减的影响.

#### 4.5 碘离子对一氯胺衰减的影响

碘离子通常在沿海地区水源地水中被检出<sup>[19]</sup>. 在本研究中, 就不同的碘离子浓度 (0~1.0 mg/L) 对一氯胺的衰减影响进行了分析. 实验表明, 随着碘离子浓度的增加, 对一氯胺衰减有显著的影响, 结果如图 5 所示. 这可能主要与卤素自身的化学活性有关, 碘离子在一氯胺体系中迅速被氧化成  $\text{HOI}$ ,  $\text{HOI}$  较易与 NOM 生成碘代消毒副产物<sup>[20]</sup>. Kumar 等<sup>[21]</sup> 研究了在酸催化作用下, 碘离子被氯胺和次氯酸的氧化, 得出其表观反应速率常数与碘离子浓度和氢离子浓度成正比,  $\text{NH}_3\text{Cl}^+$  与  $\text{I}^-$  离子的二级反应动力学常数为  $2.38 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ , 而在本研究中, 保持 pH 值的前提下, 改变碘离子的浓度,  $k_{\text{obs}}$  为  $2.95 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ , 小于文献中的值.

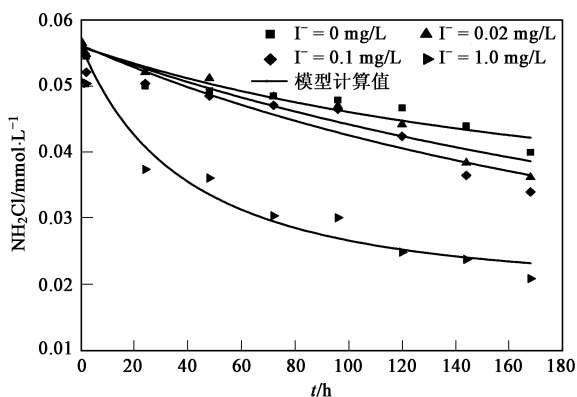
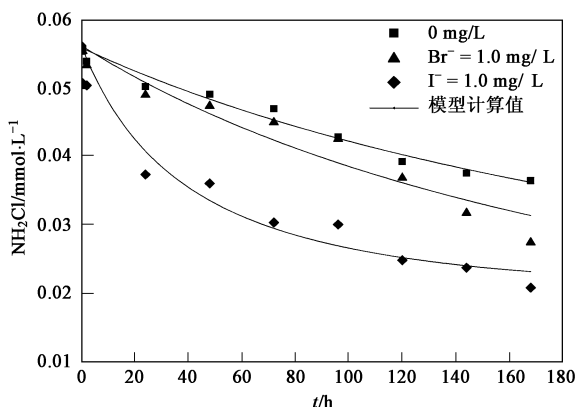


图 5 碘离子浓度对一氯胺衰减的影响

Fig.5 Effect of iodide concentrations on monochloramine decay

在相同反应条件下, 笔者还对比考察了碘离子和溴离子对一氯胺衰减的影响, 结果如图 6 所示. 1 mg/L 的  $\text{I}^-$  相对于同浓度的溴离子而言, 对一氯胺衰减影响显著, 尽管碘离子的含量在地下水源中含量较低. 一般在几十  $\mu\text{g}$ , 低于溴离子含量, 即使在临海地区的水源中,  $\text{I}^-$  的检出在 45~65  $\mu\text{g}$  左右. 在本研究中,  $\text{I}^-$  表观二级反应动力学常数为  $2.95 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ , 大于  $\text{Br}^-$  的表观二级反应动力学常数 [ $2.6 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ ]. 综上所述, 碘离子对一氯胺的影响较溴离子显著, 因此在给水水处理工艺中对于碘离子影响应加以高度重视.



$\text{Cl}/\text{N} = 0.7$  (摩尔比),  $c_{\text{T}}, c_{\text{CO}_3} = 4 \text{ mmol/L}$ ,

$I = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 7.60$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

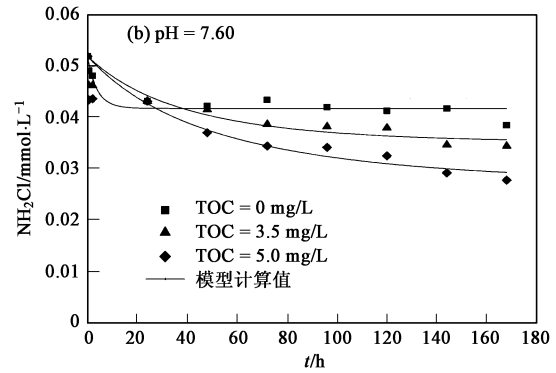
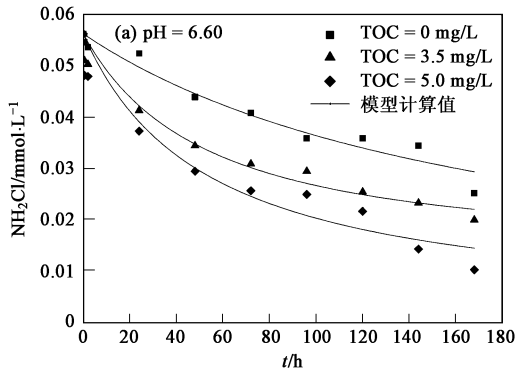
图 6 1.0 mg/L 浓度的溴离子和碘离子分别对一氯胺衰减的影响

Fig.6 Effect of bromide and iodide with concentration of 1.0 mg/L on monochloramine decay

#### 4.6 TOC 对一氯胺衰减的影响

实验对 NOM 含量 (以 TOC 计, 3.5、5.0 mg/L) 变化对一氯胺衰减速率的影响进行了研究. 结果表明, TOC 的含量对一氯胺的衰减影响显著, 相同 pH 值下, 随着 TOC 的增大, 衰减明显加快; 在相同 NOM 浓度下, 一氯胺的衰减则随着 pH 值的升高而减缓. 如图 7 所示, 模型结果能够较好拟合在 2 h 以后的实验值. 因为一氯胺在 NOM 中衰减过程, 通常被认为经历了 2 个反应阶段, 分别为快反应阶段和慢反应阶段<sup>[22,23]</sup>, 这可能是与腐殖酸本身具有的化学官能团有关. 通常快反应阶段在开始数小时内完成, 而快反应中一氯胺的衰减是直接由一氯胺被 NOM 还原所导致, 在这个阶段一氯胺衰减的量占起始总量的 10% 左右. 随后一氯胺的衰减趋向于平稳. 存在 NOM 下条件, 一氯胺衰减的表观二级动力学常数应该由一氯胺的自衰减速率常数  $k_{\text{MM}}$  和一氯胺与 NOM

反应的速率常数  $k_{\text{DOC}}$  两部分组成, 因此, 总的表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  应大于  $k_{\text{MM}}$ . 本研究验证了这一结果, 动力学参数见表 1. 在 NOM (DOC = 3.5 mg/L) 存在时, 实验得出 pH 值在 6.60 和 7.60 的表观二级动力学



Cl/N = 0.7 (摩尔比),  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $c_{\text{T,CO}_3} = 4 \text{ mmol/L}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol/L}$

图 7 不同浓度的 TOC 对一氯胺衰减的影响

Fig. 7 Effect of TOC concentrations on monochloramine decay at pH = 6.60 and pH = 7.60

## 5 结论

(1) pH 值对一氯胺衰减过程影响较大, pH 值越低衰减越快; pH 值是影响一氯胺衰减速率和共存离子反应速率的重要因素。

(2) 碳酸盐对于一氯胺衰减起到催化作用, 在 pH = 6.60, 随着溴离子浓度的增加一氯胺的衰减加快. 在 pH > 7.60 时, 0.1 mg/L 的溴离子浓度对一氯胺衰减的影响不明显, 而碘离子对一氯胺的衰减影响较溴离子显著, 因此在饮用水消毒工艺中, 对碘离子的去除是一个值得重视的问题。

(3) 采用二级反应动力学模型能够较好地拟合一氯胺在各种水质条件下的衰减情况, 在实验模拟体系中中得到较好地证实。

## 参考文献:

- [1] U. S. Environmental Protection Agency. Final rule of disinfectants and disinfection by products[J]. Fed Reg, 1998, **63**: 69399-69476.
- [2] Clark R M. Chlorine demand and THM formation kinetics: a second-order model[J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, **1**: 16-24.
- [3] Clark R M, Sivaganesan M. Predicting chlorine residuals in drinking water: Second order model[J]. Journal of Water Resources Planning and Management, 2002, **128**: 152-161.
- [4] Valentine R L. Bromochloramine oxidation of *N, N*-diethyl-*p*-phenylene diamine in the presence of monochloramine[J]. Environ Sci Tech, 1986, **20**(2): 166-170.
- [5] Ozekin K, Valentine R L, Vikesland P J. Modeling the

decomposition of disinfecting residuals of chloramine[A]. In: Minear R, Amy G. Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control[C]. Washington, DC: ACS Books, 1996. 115-125.

- [6] 崔勇, 曲久辉, 乐林生, 等. 铜管模拟输配系统中氯胺衰减过程与模拟[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(11): 1761-1766.
- [7] APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[M]. (18th ed.) Washington, DC: APHA, AWWA, and WEF, 1992.
- [8] Jafvert C T, Valentin R T. Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water[J]. Environ Sci Technol, 1992, **26**(3): 577-585.
- [9] Snoeyink V L, Jenkins D. Water Chemistry[M]. New York: Wiley, 1980.
- [10] Morris J C, Isaac R A. A critical review of kinetic and thermodynamic constants for the aqueous chlorine-ammonia system. In Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects[M]. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1983.
- [11] Trofe T W, Inman Jr G W, Johnson J D. Kinetics of monochloramine decomposition in the presence of bromide[J]. Environ Sci Technol, 1980, **14**(5): 544-549.
- [12] Valentine R L, Jafvert C L. General Acid Catalysis of Monochloramine Disproportionation[J]. Environ Sci Technol, 1988, **22**(6): 691-696.
- [13] Trofe T W, Inman Jr G W, Johnson J D. Kinetics of monochloramine decomposition in the presence of bromide[J]. Environ Sci Technol, 1980, **14**(5): 544-549.
- [14] Valentine R L, Selleck R E. Effect of bromide and nitrite on the degradation of monochloramine[A]. In: Jolley R L, Brungs W A, Cotruvo J A, et al. (eds). Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects [M]. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1983.

- [15] Pinkemell U, Nowack B, Gallard H, *et al.* Methods for the photometric determination of reactive bromine and chlorine species with ABTS[J]. *Water Res*, 2000, **34**(18):4343-4350.
- [16] Duirk S E, Valentine R L. Bromide Oxidation and Formation of Dihaloacetic Acids in Chloraminated Water[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(20):7047-7053.
- [17] Gazla M, Kumar K, Margerum D W. Non-Metal Redox Kinetics: Oxidation of Bromide Ion by Nitrogen Trichloride [J]. *Inorg Chemistry*, 1995, **34**(13):3536-3542.
- [18] Margerum D W, Gray Jr E T, Huffman R P. Chlorination and the formation of N-chloro compounds in water treatment [A]. In: Brinckman F E, Bellama J M. *Organometals and Organometalloids: Occurrence and Fate in the Environment* [M]. Washington, DC: ACS Books, 1978. 278-291.
- [19] Nathalie K V L, Vesselka J, Dore M, *et al.* Chlorination and formation of organo-iodinated compounds: the important role of ammonia[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(11): 1680-1685.
- [20] Bichsel Y, Gunten V. Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(22): 4040-4045.
- [21] Kumar K, Day R A, Margerum D W. Atom-Transfer redox kinetics: general acid assisted oxidation of iodide by chloramines and hypochlorite[J]. *Inorg Chem*, 1986, **25**(24): 4344-4350.
- [22] Duirk S E, Gombert B, Croue J P, *et al.* Modeling monochloramine loss in the presence of natural organic matter[J]. *Water Res*, 2005, **39**(14): 3418-3431.
- [23] Duirk S E, Valentine R L. Modeling dichloroacetic acid formation from the reaction of monochloramine with natural organic matter[J]. *Water Res*, 2006, **40**(14):2667-2674.
- [24] Duirk S E, Gombert B, Croue J P, *et al.* Monochloramine loss in the presence of natural organic matter [J]. *J Environ Monit*, 2002, **4**(1): 85-89.