

不同比例的 NaOCl/NH₂Cl 和 ClO₂联用对ClO₂⁻的影响

相 坤, 杨艳玲, 李 星, 张 达, 刘扬阳, 黄 柳, 许美玲

(北京工业大学 建筑工程学院, 100124 北京)

摘 要:为减少二氧化氯(ClO₂)氧化时产生的毒害性副产物亚氯酸盐(ClO₂⁻),采用氯(NaOCl)/氯胺(NH₂Cl)和 ClO₂ 联用的方法,以超纯水为实验水质,考察 NaOCl、NH₂Cl 和 ClO₂⁻、ClO₂ 联用时 ClO₂ 和 ClO₂⁻的变化.结果表明:NaOCl/NH₂Cl 水解产生的次氯酸(HOCl)和 ClO₂⁻反应是 NaOCl/NH₂Cl 和 ClO₂ 联用时 ClO₂⁻减少、ClO₂ 增加的原因,而且 ClO₂ 的增加量多于 ClO₂⁻的减少量;NaOCl 和 ClO₂ 以 3 : 1 联用、NH₂Cl 和 ClO₂ 以 1 : 1 联用时反应速率最大;水中 NaOCl 和 ClO₂⁻、NH₂Cl 和 ClO₂⁻存在比例为 1 : 1、1 : 2 时,ClO₂⁻能全部转化为 ClO₂;相比 NaOCl 和 ClO₂ 联用,等量的 NH₂Cl 和 ClO₂ 联用能够更有效地增加 ClO₂ 余量,且均具有较高的反应速率.NaOCl/NH₂Cl 和 ClO₂ 联用可以减少 ClO₂⁻生成量、增加 ClO₂ 余量,NaOCl 和 ClO₂、NH₂Cl 和 ClO₂ 应用于微污染水的氧化时,3 : 1、1 : 1 分别是两种氧化方式减少 ClO₂⁻生成量、增加 ClO₂ 余量的最小投加比例.

关键词: 氯;氯胺;二氧化氯;联用;亚氯酸盐;比例;微污染水

中图分类号: TU991. 36 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2014)02-0092-06

Effect of various ratios of chlorine/monochloramine and chlorine dioxide on chlorite ions

XIANG Kun, YANG Yanling, LI Xing, ZHANG Da, LIU Yangyang, HUANG Liu, XU Meiling

(College of Architectural and Civil Engineering, Beijing University of Technology, 100124 Beijing, China)

Abstract: The combination of chlorine dioxide(ClO₂) and chlorine(NaOCl) or monochloramine(NH₂Cl) was used to degrade the formation of ClO₂⁻, when ClO₂ was used as an effective oxidant which could form undesirable oxidation by-products, i. e. ClO₂⁻. In this article, Mill-Q water was used, and the impact of NaOCl or NH₂Cl combined with ClO₂or ClO₂⁻on the yield of ClO₂⁻and ClO₂ were investigated by monitoring the residual of NaOCl, NH₂Cl, ClO₂ and ClO₂⁻. It was proved that when NaOCl or NH₂Cl combined with ClO₂, hypochlorousacid(HOCl) formed by NaOCl or NH₂Cl could react with ClO₂⁻, which was the reason that ClO₂⁻yield reduced and ClO₂yield increased, and the increase in ClO₂yield exceeded the decrease in ClO₂⁻yield. For the purpose of the highest reaction rate, the optimal ratio between NaOCl and ClO₂ was 3 : 1, while it was 1 : 1 between NH₂Cl and ClO₂. The appropriate ratios of residual NaOCl/NH₂Cl and ClO₂⁻for ClO₂⁻complete removal were found to be close to the value of 1 and 0.5 respectively. Furthermore, compared with NaOCl, equivalent yield of NH₂Cl had much more ClO₂ residual yield when reacted with ClO₂, and had faster reaction rate in any ratio. It can be concluded that the generation of ClO₂⁻is typically much lower and the residual of ClO₂ is much higher with combination of ClO₂and NaOCl or NH₂Cl when compared to the use of ClO₂alone. And the minimum ratio between NaOCl and ClO₂, NH₂Cl and ClO₂are 3 : 1 and 1 : 1 respectively when used in micro-polluted water.

Keywords: chlorine; monochloramine; chlorine dioxide; combination; chlorite ions; ratio; micro-polluted water

收稿日期: 2013-03-20.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51178003);北京市自然科学基金资助项目(8122013);北京工业大学研究生科技基金资助项目(ykj-2012-7025).
作者简介: 相 坤(1987—),女,博士研究生;
杨艳玲(1964—),女,教授,博士生导师;
李 星(1963—),男,教授,博士生导师.
通信作者: 杨艳玲, yangyanling@bjut.edu.cn.

为了控制长距离输配水管道中淡水贝类的生长及水中溶解氧的消耗,一些净水厂在取水口投加氧化剂^[1].二氧化氯作为新型氧化剂广泛应用于水厂的水处理工艺和消毒环节.相比氯、氯胺,

二氧化氯因其较强的氧化能力能够更好地控制水中细菌、病毒和原生动物的生长,减少卤代副产物的产生^[2].但是二氧化氯在水中水解和氧化时会产生亚氯酸盐、氯酸盐等^[3],亚氯酸盐的毒害作用最大,且单独使用二氧化氯时,亚氯酸盐通常超标^[4].为此,水厂采用活性炭预处理工艺^[5]、氯或氯胺和二氧化氯联合消毒^[6]、投加亚铁离子^[7]等方法减少亚氯酸盐的产生.研究表明氯或氯胺和二氧化氯联合使用时,灭活等量微生物所需的氧化剂剂量少,灭活时间短,还能减少副产物三卤甲烷、亚氯酸盐等的生成量,增加氧化剂的余量,提高氧化效果^[6,8],但是氯或氯胺和二氧化氯联合使用时亚氯酸盐减少的原因并不明确.Katz 等^[9]的研究表明水中氯气会与亚氯酸盐反应形成二氧化氯,从而使亚氯酸盐生成量减少.王颖等^[10]认为,亚氯酸盐生成量减少是因为次氯酸钠抑制了二氧化氯向亚氯酸盐的转化.Balazs 等^[11]认为只有当水中存在次氯酸时,亚氯酸盐才会转化为二氧化氯.现有研究表明,氯和二氧化氯联用时,亚氯酸盐生成量减少,二氧化氯余量增加,投加比例^[12]对亚氯酸盐生成量有一定的影响,但以下问题并不明确:氯和二氧化氯联用时,亚氯酸盐减少、二氧化氯增加的原因,及其对二氧化氯余量的影响;氯和二氧化氯联用时投加比例对水中亚氯酸盐、二氧化氯质量浓度的影响;氯胺和二氧化氯联用时,亚氯酸盐生成情况、二氧化氯余量及其与氯和二氧化氯联用时的差异.

为此,本文以超纯水为实验水样,通过研究不同比例的 NaOCl、NH₂Cl 和 ClO₂⁻ 的反应,明确 ClO₂⁻ 减少、ClO₂ 增加的原因,及其对 ClO₂ 余量的影响;寻求 NaOCl/NH₂Cl 和 ClO₂ 联用时减少 ClO₂⁻ 生成量、增加 ClO₂ 余量的最优投加比例;探索 NaOCl 和 ClO₂ 联用、NH₂Cl 和 ClO₂ 联用对 ClO₂ 影响的差异.并将研究结果应用于微污染水的氧化实验中,考察其在实际工程中的可行性,为 NaOCl/NH₂Cl 和 ClO₂ 联合应用于长距离输水管道提供理论和技术支持.

1 实 验

1.1 实验水样

以超纯水和微污染水为实验水样,实验前将水样提前 4 h 放至 16 ℃ 恒温培养箱中,并将微污染水样的 pH 通过硫酸、氢氧化钠调节至 7.微污染水的主要水质指标如表 1 所示.

1.2 氧化剂配制方法

NaOCl 以市售次氯酸钠溶液稀释制得;

NH₂Cl 按 NaOCl 和 NH₄Cl (以 NH₃-N 计)质量比为 4 : 1 在 pH 为 8 的磷酸盐缓冲溶液中配制;ClO₂ 利用亚氯酸钠与硫酸反应生成的实验室方法制取.

表 1 微污染水主要水质指标

指标	TOC/ (mg · L ⁻¹)	浊度/ NTU	ρ(总磷)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(氨氮)/ (mg · L ⁻¹)
检测值	1.2	0.22	0.11	1.2

1.3 检测方法

pH 值的测定采用 3 - star 型 pH 测定仪 (Thermo, 美国).NaOCl、NH₂Cl、ClO₂ 和 ClO₂⁻ 的测定采用 S-CL501 型便携式余氯、二氧化氯五参数快速测定仪 (清时捷, 深圳).

1.4 实验方法

在调节好温度的超纯水水样中投加 ClO₂ 或 NaClO₂,使水样中 ClO₂ 或 ClO₂⁻ 的质量浓度为 1 mg · L⁻¹,然后加入不同量的 NaOCl 或 NH₂Cl 反应 60 min 后,测定水样中的 NaOCl 或 NH₂Cl、ClO₂ 和 ClO₂⁻ 质量浓度.

在调节好温度和 pH 的微污染水样中同时投加不同质量浓度的 NaOCl 和 ClO₂ 或 NH₂Cl 和 ClO₂,反应 60 min 后,测定水样中的 NaOCl 或 NH₂Cl、ClO₂ 和 ClO₂⁻ 质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 不同比例的 NaOCl、NH₂Cl 和 ClO₂⁻ 的反应

以超纯水为实验水样,不同比例的 NaOCl、NH₂Cl 和 ClO₂⁻ 反应 60 min 后,NaOCl/NH₂Cl、ClO₂⁻ 的余量、ClO₂ 生成量分别如表 2、3 所示.实验水样的 pH 为 7,水温为 16 ℃.

从表 2 可以看出,不同比例的 NaOCl 和 ClO₂⁻ 反应后,均有 ClO₂ 生成,说明 NaOCl 和 ClO₂⁻ 发生了氧化反应:NaOCl+H₂O $\rightleftharpoons$ HOCl+NaOH,HOCl+2ClO₂⁻+H₂O $\rightleftharpoons$ 2ClO₂+HCl+2OH⁻,该反应生成了 ClO₂,这很好地解释了相比 ClO₂ 单一使用,NaOCl 和 ClO₂ 联用时 ClO₂⁻ 生成量减少、ClO₂ 余量增加的现象.随着 NaOCl 和 ClO₂⁻ 投加比例的增大,ClO₂ 生成量先增大后减少,0.5 mg · L⁻¹NaOCl 和 1 mg · L⁻¹ClO₂⁻ 反应时,ClO₂⁻ 消耗量为 0.7 mg · L⁻¹,ClO₂ 生成量为 0.14 mg · L⁻¹;1 mg · L⁻¹NaOCl 和 1 mg · L⁻¹ClO₂⁻ 反应时,水中的 ClO₂⁻ 全部消耗,ClO₂⁻ 消耗量为 1 mg · L⁻¹,ClO₂ 生成量为 0.59 mg · L⁻¹.当 NaOCl 投加量继续增加时,ClO₂ 并没有增加,可

见水中的 NaOCl 和 ClO_2^- 比例为 1 : 1 时,NaOCl 足以和水中的 ClO_2^- 反应生成 ClO_2 .

从表 3 可以看出,不同比例的 NH_2Cl 和 ClO_2^- 反应后,均有 ClO_2 生成,说明 NH_2Cl 和 ClO_2^- 发生反应生成 ClO_2 ,这是因为 NH_2Cl 水解产生 HOCl,HOCl 与 ClO_2^- 发生氧化反应形成 ClO_2 .随着 NH_2Cl

和 ClO_2^- 投加比例的增大, ClO_2 生成量先增大后减小,0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_2Cl 和 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ClO_2^- 联用时, ClO_2^- 消耗量为 0.99 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ClO_2 生成量为 0.75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,可见 NH_2Cl 和 ClO_2^- 投加比例为 1 : 2 时, NH_2Cl 足以和水中的 ClO_2^- 反应生成 ClO_2 .

表 2 不同比例的 NaOCl 和 ClO_2^- 反应后各物质质量浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

投加比例	$\rho(\text{NaOCl})$			$\rho(\text{ClO}_2^-)$			$\rho(\text{ClO}_2)$
	投加量	余量	消耗量 ΔNaOCl	投加量	余量	消耗量 ΔClO_2^-	生成量 ΔClO_2
1 : 2	0.5	0.33	0.17	1	0.30	0.70	0.14
1 : 1	1.0	0.10	0.90	1	0	1.00	0.59
3 : 1	3.0	2.17	0.83	1	0	1.00	0.28
5 : 1	5.0	2.13	2.87	1	0	1.00	0.34

表 3 不同比例的 NH_2Cl 和 ClO_2^- 反应后各物质质量浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

投加比例	$\rho(\text{NH}_2\text{Cl})$			$\rho(\text{ClO}_2^-)$			$\rho(\text{ClO}_2)$
	投加量	余量	消耗量 $\Delta\text{NH}_2\text{Cl}$	投加量	余量	消耗量 ΔClO_2^-	生成量 ΔClO_2
1 : 2	0.5	0.44	0.06	1	0.01	0.99	0.75
1 : 1	1.0	0.85	0.15	1	0.03	0.97	1.02
3 : 1	3.0	1.30	1.70	1	0	1.00	2.89
5 : 1	5.0	2.51	2.49	1	0	1.00	2.62

2.2 不同比例的 NaOCl/ NH_2Cl 和 ClO_2 联用对 ClO_2^- 、 ClO_2 的影响

以超纯水为实验水样,不同比例的 NaOCl、 NH_2Cl 和 ClO_2 接触 60 min 后,NaOCl/ NH_2Cl 、 ClO_2 的余量、 ClO_2^- 的生成量分别如图 1、2 所示,并以 ClO_2 增加量 (ΔClO_2) 与 NaOCl 消耗量 (ΔNaOCl) 的比值、 ClO_2 增加量 (ΔClO_2) 与 NH_2Cl 消耗量 ($\Delta\text{NH}_2\text{Cl}$) 的比值作为反应速率.实验水样的 pH 为 7,水温为 16 $^{\circ}\text{C}$.

从图 1 可以看出,不同比例的 NaOCl 和 ClO_2 联用时, ClO_2^- 生成量始终为 0,研究表明,1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ClO_2 可产生 0.5 ~ 0.8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{ClO}_2^{-[3]}$,可见 NaOCl 和 ClO_2 联用能有效减少 ClO_2^- 生成量.不同投加比例的 NaOCl 和 ClO_2 联用, ClO_2 余量均有增加,可见 NaOCl 和 ClO_2 联用能增加 ClO_2 余量.随着 NaOCl 投加比例的增大, ClO_2 余量逐渐增加,可见 NaOCl 促进了 ClO_2 向 ClO_2^- 的转化,这可能与水样的 pH 有关,研究表明,pH 对 ClO_2 的水解程度具有显著影响.张金松等^[3]认为在中性、碱性条件下, ClO_2 以转化为 ClO_2^- 居多,在酸性条件下,多为反方向转化.NaOCl 在水溶液中发生水解反应: $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{NaOH}$,使 pH 升高,从而促进了 ClO_2

向 ClO_2^- 的转化,增加了和 HOCl 反应的 ClO_2^- 的量,从而增加了 ClO_2 的产生量.

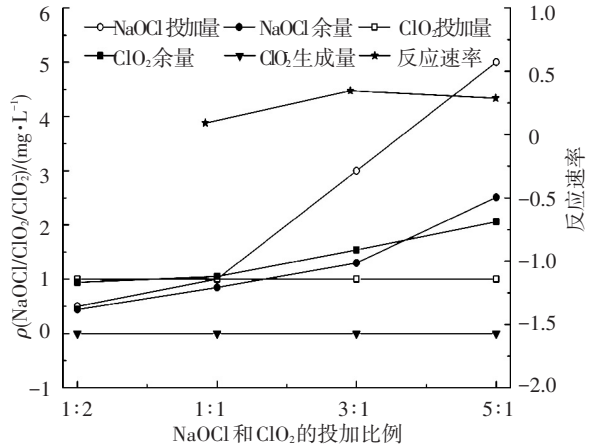


图 1 不同比例的 NaOCl 和 ClO_2 联用后各物质质量浓度及反应速率

NaOCl 和 ClO_2 的投加比例为 1 : 2 和 1 : 1 时, ClO_2 余量接近 ClO_2 投加量,增加量分别为投加量的-6%、5%,当投加比例为 3 : 1、5 : 1 时, ClO_2 余量显著增加,增加量分别为投加量的 54%、106%.对于相同的 ClO_2 投加量,随着 NaOCl 投加比例的增加,反应速率增大.NaOCl 和 ClO_2 的投加比例为 1 : 1、3 : 1、5 : 1 时,反应速率依次为 0.091、0.346、0.287,当 NaOCl 和 ClO_2 的投加比例由 1 : 1 增大为 3 : 1 时,反应速率迅速增大,

可见 3 : 1 是 ClO₂ 余量增加速度的拐点比例, NaOCl 和 ClO₂ 以 3 : 1 比例联用能够减少水中 ClO₂⁻ 的生成量, 同时具有较高的反应速率, 在 NaOCl 氧化有机物之前产生更多的 ClO₂, 从而减少卤代副产物及 ClO₂⁻ 的产生量, 因此, 3 : 1 是 NaOCl 和 ClO₂ 联用减少 ClO₂⁻、增加 ClO₂ 较为合适的投加比例。

NaOCl 和 ClO₂ 投加比例为 1 : 1、3 : 1 和 5 : 1 时, 接触 60 min 后 ClO₂ 余量分别为 1.05、1.54 和 2.06 mg · L⁻¹, 均超过其投加量 1 mg · L⁻¹, 这与 Rittmann 等^[6]的研究结果一致。这可能是因为 HOCl 与 ClO₂⁻ 反应产生中间产物 Cl₂O₂, 相比 HOCl、Cl₂O₂ 具有更高的反应活性, 并能产生更多的 ClO₂。王颖等^[10]的研究表明, NaOCl 和 ClO₂ 联用后 ClO₂ 余量小于其投加量, 这可能与水质有关, 当水中存在较多有机物、微生物时, 会消耗一定的 ClO₂, 所以, ClO₂ 的增加量并不明显。

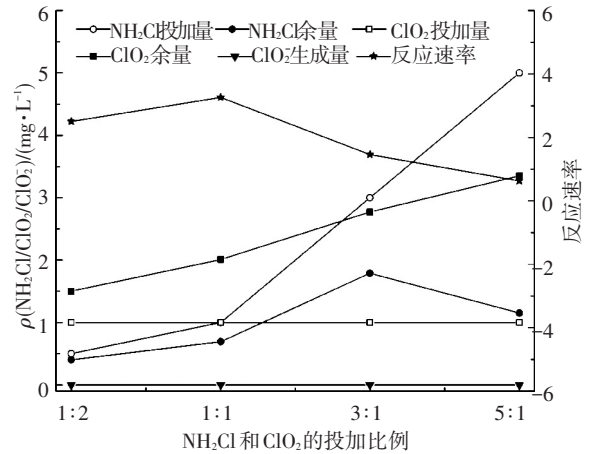


图2 不同比例的 NH₂Cl 和 ClO₂ 联用后各物质质量浓度及反应速率

从图2可以看出, 不同投加比例的 NH₂Cl 和 ClO₂ 联用时, ClO₂⁻ 生成量始终为 0, 可见 NH₂Cl 和 ClO₂ 联用能有效减少 ClO₂⁻ 生成量。随着 NH₂Cl 投加比例的增加, NH₂Cl 的消耗量增加, ClO₂ 余量增加。NH₂Cl 和 ClO₂ 的投加比例为 1 : 2、1 : 1、3 : 1 和 5 : 1 时, ClO₂ 增加量分别为投加量的 50%、101%、177%、235%, 可见在投加比例为 1 : 2~5 : 1 时, NH₂Cl 均能显著增加 ClO₂ 余量。对于相同的 ClO₂ 投加量, 随着 NH₂Cl 投加比例的增加, 反应速率先增大后减小, NH₂Cl、ClO₂ 投加比例为 1 : 2 和 1 : 1 时, 反应速率分别为 2.50、3.26, 投加比例为 3 : 1 和 5 : 1 时, 反应速率依次为 1.46、0.627, 均小于前两者, 可见 NH₂Cl 和 ClO₂ 投加比例为 1 : 1 是 ClO₂ 余量增加速度的拐点比例。NH₂Cl 和 ClO₂ 以 1 : 1 联用能够减

少水中的 ClO₂⁻, 增加 ClO₂ 余量, 同时具有较高的反应速率。在 NH₂Cl 水解产生的 HOCl 氧化有机物之前产生更多的 ClO₂, 从而减少卤代副产物及 ClO₂⁻ 的产生量, 因此, 1 : 1 是 NH₂Cl 和 ClO₂ 联用减少 ClO₂⁻、增加 ClO₂ 余量较为合适的投加比例。

2.3 NaOCl 和 ClO₂、NH₂Cl 和 ClO₂ 联用对 ClO₂⁻ 影响的差异

相同投加量的 NaOCl、NH₂Cl 和 1 mg · L⁻¹ 的 ClO₂ 联用时, ClO₂ 余量及反应速率如图3所示。可以看出, NH₂Cl 和 ClO₂ 联用时 ClO₂ 余量在各个投加量均高于 NaOCl 和 ClO₂ 联用, 这可能和 NaOCl、NH₂Cl 水解产生 HOCl 的速度有关, 由于水中某些杂质或者光线的作用, HOCl 会发生催化分解, 即 2HOCl → 2HCl + O₂, 从而使参加反应的 HOCl 量减少, 进而减少了 ClO₂ 的生成量。NaOCl 水解后马上产生 HOCl, 部分 HOCl 会发生催化分解反应, 而只有当水中 HOCl 消耗时, NH₂Cl 的水解反应 (NH₂Cl + H₂O ⇌ HOCl + NH₃) 才会向右进行, 产生的 HOCl 立即参与反应, 从而减少了 HOCl 的催化分解量, 所以, 相比 NaOCl 和 ClO₂ 联用, NH₂Cl 和 ClO₂ 联用时参与反应的 HOCl 量较多, 相同投加量的 NH₂Cl 和 ClO₂ 联用时 ClO₂ 余量较高。

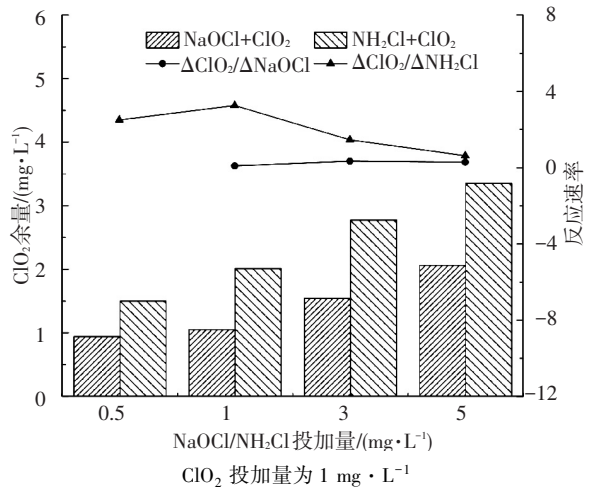


图3 相同投加量的 NaOCl、NH₂Cl 和 ClO₂ 联用时 ClO₂ 余量及反应速率

NaOCl/NH₂Cl 投加量分别为 0.5、1、3 和 5 mg · L⁻¹, 即 NaOCl/NH₂Cl 和 ClO₂ 投加比例分别为 1 : 2、1 : 1、3 : 1 和 5 : 1 时, ClO₂ 余量差值分别为 0.56、0.96、1.23 和 1.29 mg · L⁻¹, 可见随着投加比例的增大, NaOCl 和 ClO₂、NH₂Cl 和 ClO₂ 联用对 ClO₂ 余量影响的差异逐渐变大。从图3中还可以看出, NH₂Cl 和 ClO₂ 联用时的反应

速率在各个投加量均高于 NaOCl 和 ClO_2 联用,但是随着投量的增大,即投加比例的增大,两条反应速率变化曲线逐渐靠拢,表明其差异逐渐减小。

2.4 不同比例 NaOCl/ NH_2Cl 和 ClO_2 联用对微污染水中 ClO_2 余量、 ClO_2^- 生成量的影响

为进一步考察不同比例的 NaOCl/ NH_2Cl 和 ClO_2 联用对微污染水中 ClO_2^- 的生成情况及 ClO_2 余量的影响,选取 $(0.15+0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NaOCl} + \text{ClO}_2$)、 $(0.15+0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{ClO}_2$)、 $(0.30+0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NaOCl} + \text{ClO}_2$)、 $(0.30+0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{ClO}_2$)、 $(0.60+0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NaOCl} + \text{ClO}_2$)、 $(0.60+0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{ClO}_2$)、 $(0.90+0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NaOCl} + \text{ClO}_2$)、 $(0.90+0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{ClO}_2$) 对微污染水进行联合氧化实验,并选取 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ClO}_2$ 的单一氧化作对比,结果如图4所示。

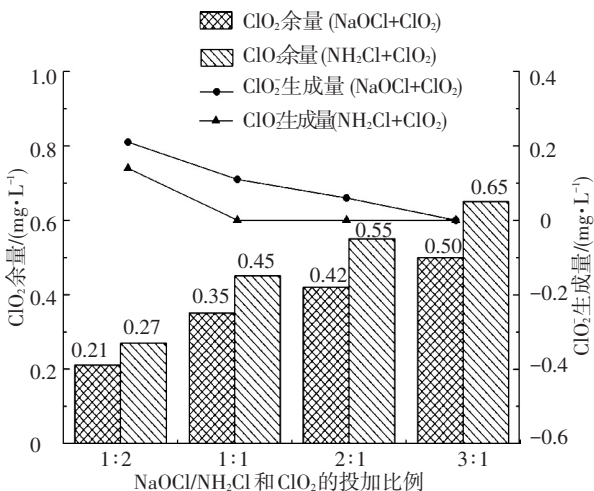


图4 不同比例 NaOCl/ NH_2Cl 和 ClO_2 联用于微污染水时 ClO_2^- 生成量和 ClO_2 余量

$0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ClO}_2$ 单独用于微污染水的氧化时, ClO_2 余量为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ClO_2^- 生成量为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从图4可以看出,相比 ClO_2 单一氧化,采用不同比例的 NaOCl 和 ClO_2 联合氧化后,微污染水中 ClO_2 余量均有升高,随着投加比例的增大, ClO_2 余量逐渐增大;微污染水中 ClO_2^- 生成量均有减少,随着投加比例的增大, ClO_2^- 生成量逐渐降低,投加比例为 3:1 时, ClO_2^- 生成量为 0, 可见 NaOCl 和 ClO_2 的投加比例为 3:1 时, NaOCl 可以完全消耗掉水中的 ClO_2^- 。相比 ClO_2 单一氧化,采用不同比例的 NH_2Cl 和 ClO_2 联合氧化后,微污染水中 ClO_2 余量均有提高,随着投加比例的增大, ClO_2 余量逐渐增大;微污染水中 ClO_2^- 生成量均有减少,投加比例为 1:1、2:1 和 3:1 时, ClO_2^- 生成量为 0, 可见投加比例为 1:1 时,

NH_2Cl 足以消耗掉水中的 ClO_2^- 。但是投加比例从 1:1 增大至 2:1 或 3:1 时,水中的 ClO_2 余量仍逐渐增加,一方面是因为 NH_2Cl 的投加增加了 ClO_2 向 ClO_2^- 的转化,另一方面是因为当投加比例增大时, NH_2Cl 投加量增大,多余的 NH_2Cl 会和水中有有机物、微生物等反应,减少了 ClO_2 的消耗量,从而 ClO_2 余量增加。

此外,当水中有有机物污染物、微生物等含量高时,会大量消耗水中的 NaOCl 或 NH_2Cl ,使得和 ClO_2^- 反应的 NaOCl 或 NH_2Cl 的量减少,因此,实际工程实践中,3:1、1:1 是 NaOCl/ NH_2Cl 和 ClO_2 联用时减少 ClO_2^- 、增加 ClO_2 余量的最小投加比例。

3 结 论

1) NaOCl/ NH_2Cl 和 ClO_2 联用能够有效减少水中的 ClO_2^- , 增加 ClO_2 , 因为 NaOCl/ NH_2Cl 水解产生的 HOCl 和 ClO_2^- 反应生成 ClO_2 , 该反应生成的 ClO_2 量多于 ClO_2 投加量。

2) 纯水实验中,3:1、1:1 分别是 NaOCl 和 ClO_2 联用、 NH_2Cl 和 ClO_2 联用减少 ClO_2^- 、增加 ClO_2 余量的最优投加比例;当水中 NaOCl 和 ClO_2^- 、 NH_2Cl 和 ClO_2^- 的存在比例分别为 1:1、1:2 时, NaOCl、 NH_2Cl 足以氧化水中 ClO_2^- , 并转化为 ClO_2 。

3) 相比 NaOCl 和 ClO_2 联用,相同投加量的 NH_2Cl 和 ClO_2 联用能够更有效地增加 ClO_2 余量, ClO_2 余量差异随投加比例的增大而增大,各投加比例均有较高的反应速率,反应速率的差异随投加比例的增大而减小。

4) NaOCl/ NH_2Cl 和 ClO_2 联合应用于微污染水的氧化时,为使 ClO_2^- 生成量为 0,3:1、1:1 分别是 NaOCl 和 ClO_2 、 NH_2Cl 和 ClO_2 的最小投加比例。

参考文献

- [1] 刘冬梅,王睿,洪洁,等. 高锰酸钾对淡水壳菜的杀灭实验[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, 44(4): 46-49.
- [2] HUA G, RECKHOW D A. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(9): 3309-3315.
- [3] KORN C, ROBERT C A, ESCOBAR M D. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment[J]. Water Research, 2002, 36(1): 330-342.

- [4] GABRIELLA A, ELENA R, GUGLIELMINA F, et al. Collaborative group for the study of chlorinated drinking waters and pregnancy. chlorination by-products (CBPs) in drinking water and adverse pregnancy outcomes in Italy [J]. Journal of Water and Health, 2004, 2 (4): 233-247.
- [5] RANIERI E, SWIETLIK J. DBPs control in European drinking water treatment plants using chlorine dioxide: two case studies [J]. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 2010, 18(2): 85-91.
- [6] RITTMANN D, LINDER K, ZACHMAN B. Impact of combining chlorine dioxide and chlorine in minimizing chlorite and THM levels at Aurora, Colorado and El Paso, Texas [C]//Water Quality Technology Conference and Exposition. Washington: AWWA, 2009: 3485-3501.
- [7] SORLINI S, COLLIVIGNARELLI C. Chlorite removal with ferrous ions [J]. Desalination, 2005, 176: 267-271.
- [8] 汪义强, 李云放, 易利翔, 等. 二氧化氯与次氯酸钠联用降低亚氯酸盐生成量应用研究[J]. 给水排水, 2010, 36(6): 21-26.
- [9] KATZ A, NARKIS N, ORSHANSKY F, et al. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact time [J]. Water Research, 1994, 28 (10): 2133-2138.
- [10] 王颖, 李娜, 鲁翌, 等. 二氧化氯、次氯酸钠及其联合消毒模拟水样效果的比较[J]. 卫生研究, 2008, 37 (3): 285-289.
- [11] KORMANYOS B, NAGYPAL I, PEINTLER G, et al. Effect of chloride ion on the kinetics and mechanism of the reaction between chlorite ion and hypochlorous acid [J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47: 7914-7920.
- [12] 唐非, 谷康定, 丁建东, 等. 二氧化氯与氯联合消毒减少消毒副产物[J]. 中国给水排水, 2003, 19(11): 55-58.
- [13] 张金松. 饮用水二氧化氯净化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 44-46.

(编辑 刘 彤)

(上接第48页)

- [4] CARAVACA F, HERNANDEZ T, GARCIA C, et al. Improvement of rhizosphere aggregate stability of afforested semiarid plant species subjected to mycorrhizal inoculation and compost addition [J]. Geoderma, 2002, 108(1/2): 133-144.
- [5] 陈丹明, 郭娜, 郭绍霞. 丛枝菌根真菌对牡丹生长及相关生理指标的影响[J]. 西北植物学报, 2010, 30 (1): 131-135.
- [6] BOROWICZ V A. Do arbuscular mycorrhizal fungi alter plant-pathogen relations [J]. Ecology, 2001, 82(11): 3057-3068.
- [7] 贺忠群, 贺超兴, 任志雨, 等. 不同丛枝菌根真菌对番茄酶活性及光合作用的影响[J]. 北方园艺, 2008, (6): 21-24.
- [8] 王立, 贾文奇, 马放, 等. 菌根技术在环境修复领域中的应用及展望[J]. 生态环境学报, 2010, 19(2): 487-493.
- [9] 李青丰, 常海山. 几种预处理对促进草地早熟禾种子萌发的效果[J]. 中国草地, 1997 (3): 28-30, 48.
- [10] PHILLIPS J, HAYMAN D. Improved procedures for clearing roots and staining parasitic and vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi for rapid assessment of infection [J]. Transactions of the British Mycological Society, 1970, 55(1): 158-161.
- [11] NEMEC S. Response of six citrus root-stocks to three species of Glomus, a mycorrhizal fungus [C]//Proc Fla State Hort Soc. [S.l.]: [s.n.], 1978: 10-14.
- [12] 刘家尧, 刘新. 植物生理学实验教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 72-75.
- [13] BASSMAN J H, ZWIER J C. Gas exchange characteristics of Populus trichocarpa, Populus deltoides and Populus trichocarpa × P. deltoides clones [J]. Tree Physiology, 1991, 8(2): 145-159.
- [14] 于建新, 李敏, 刘润进. 菌根真菌与植物激素相互作用研究进展[J]. 青岛农业大学学报: 自然科学版, 2009, 26(1): 4-7.
- [15] CRUZ A F, ISHII T, KADOYA K. Effects of arbuscular mycorrhizal fungi on tree growth, leaf water potential, and levels of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid and ethylene in the roots of papaya under water-stress conditions [J]. Mycorrhiza, 2000, 10(3): 121-123.
- [16] 李小磊, 张光灿, 周泽福, 等. 黄土丘陵区不同土壤水分下核桃叶片水分利用效率的光响应[J]. 中国水土保持科学, 2005, 3(1): 43-47, 65.
- [17] 芦站根, 赵昌琼, 韩英, 等. 不同光照条件下生长的曼地亚红豆杉光合特性的比较研究[J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2003, 28(1): 117-121.

(编辑 刘 彤)