

腐植酸氯化过程中氯仿生成的基础研究*

潘金芳 张大年 前田 泰昭 北野 優

(华东理工大学化工系, 上海 200237) (大阪府立大学, 堺市, 大阪, 日本)

摘要 为了研究用氯消毒饮用水过程中产生氯仿等致癌性副产物, 进行了采用低分子量腐植酸与次氯酸钠反应生成氯仿的实验. 结果表明, 在次氯酸钠浓度、pH 和温度一定的条件下, 氯仿产量随腐植酸浓度的增大而增加; pH 在 7.3—9 内, 氯仿生成速度最快, pH 大于 9 时, 氯仿生成速率随 pH 的升高而下降; 氯仿生成量与温度呈正相关关系, 腐植酸氯化生成氯仿的反应活化能为 51.8 kJ, 因此设法降低原水中腐植酸含量是降低氯仿含量的有效方法.

关键词 腐植酸, 氯化, 氯仿.

氯是近百年来世界上应用最广泛的饮用水消毒剂, 氯也被广泛用作处理氨氮废水或有机废水的氧化剂^[1-3]. 1974 年 Rook 等^[4]发现了莱茵河河水用氯消毒时产生氯仿等致癌性有毒副产物, 并通过进一步研究, 证实了氯仿的主要前体物质为河水中的腐植酸. 很多科学家对腐植酸(HA)的结构进行了大量的研究, 认为腐植酸的结构相当复杂, 且分子量差别极大(4000—100000), Ronald Beckett 等^[5]研究了不同来源腐植酸的分子量大小顺序: 水 < 土壤 < 泥炭 < 褐煤. 因为河水中含腐植酸的分子量较小, 因此实验采用低分子量的腐植酸, 通过腐植酸与次氯酸钠(5 mg/L)反应生成氯仿的实验, 讨论了生成氯仿的主要影响因素, 根据氯仿生成量与时间的指数关系, 计算了次氯酸钠氯化腐植酸的活化能为 51.8 kJ, 表明此反应较易进行.

1 实验部分

1.1 实验装置

带电子捕获检测器的气相色谱仪(ECD-GC)HP5890 A, 200 ml 可密封的气液瓶, 恒温型振荡器, 自制液相化学发光测定仪.

1.2 试剂及测定方法

腐植酸(低分子量): 浓度为 100 mg/L, 临用前稀释.

制备流程^[6]: 以大阪府大附近耕田的土壤为原料, 用碱液(pH 为 12)浸取 24h、沉淀分离, 滤液加盐酸(调 pH 为 1), 沉淀物再溶解后经离子交换而得混合型腐植酸再经凝胶色谱分离成高分子量、中分子量、低分子量 3 组, 然后备用. 流程如图 1 所示.

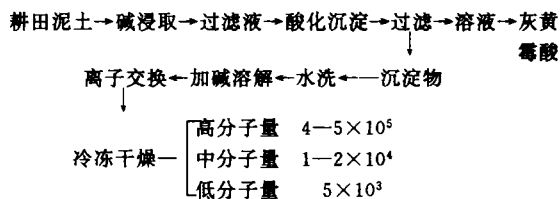


图1 制备HA的流程简图

次氯酸钠: 和光试剂.

氯仿含量分析: 带有电子捕获检测器的气相色谱仪(ECD-GC)^[7, 9]液上空间分析, 不锈钢柱(3 m × 3 mm), 固定相为 Silicone DC550, 老化温度为 150℃, 柱温为 60℃, 进样口温度为 150℃, 检测器温度为 200℃.

微量 HA 分析: 化学发光法^[10, 11], 即用甲醛-过氧化氢-HA 的发光体系.

2 结果与讨论

* 中日国际合作研究项目
收稿日期: 1996-04-22

2.1 HA 浓度对氯仿生成速度的影响

分别将不同量的 HA(5、10、15、20 mg/L)与浓度为 5 mg/L 的次氯酸钠溶液于 200 ml 气液平衡瓶中,在 pH 为 8.0±0.2、温度为 25±2℃ 的恒温条件下振荡一定时间,按一定时间间隔分析所生成的氯仿量,实验结果如表 1 所示。

表 1 HA 浓度对氯仿生成量的影响/μg·L⁻¹

时间 /h	HA/mg·L ⁻¹			
	5	10	15	20
1	23	43	71	88
2	38	72	101	127
3	44	85	125	167
4	52	95	155	175
5	59	109	170	208
6	63	123	200	245

由表 1 可见,在次氯酸钠含量一定时,随 HA 浓度的增加,氯仿的产量明显增加,说明 HA 氯化后形成氯仿的潜力很大。

2.2 pH 对氯仿生成速度的影响

在相同的反应物初始浓度(HA: 10 mg/L; HOCl: 5 mg/L)与温度(25℃)条件下,考察了

表 2 pH 对氯仿生成量的影响/μg·L⁻¹

时间/h	pH			
	6.6	8.1	9.8	11.7
1.0		33.30	28.85	
1.5	15.02			9.19
4.0	28.12	53.60	50.69	17.20
7.0	36.13	68.31	63.79	23.30
24.0	71.10	115.00	116.00	50.70
48.0	80.10	108.00	136.00	54.00

pH 在 6.6—11.7 内 pH 对氯仿生成速度的影响,结果如表 2 所示。

并将氯仿生成量(μg/L)与反应时间 t(s)进行非线性回归,得出下列指数方程。

$$c_p = a_p \cdot t^{b_p}$$

式中 a_p 、 b_p 为常数(见表 3)。

根据指数方程(2)和表 3 数据,分别求出在不同 pH 时第 1 s 内氯仿生成的平均速度($\Delta c/\Delta t$),再以 pH 为横坐标,以平均速度(Δv)为纵坐标作图(图 2)。由图 2 可见,pH 小于 8 时,氯

表 3 不同 pH 时 a_p 、 b_p 常数值

pH	a_p	b_p	相关系数(r)
6.6	0.3277	0.4589	0.9871
8.1	2.3010	0.3307	0.9781
9.8	1.0165	0.9043	0.9979
11.7	0.1266	0.5099	0.9898

仿生成速度随 pH 的升高而增大,pH 在 7.3—9 内氯仿的生成速度最快,pH 大于 9 时,氯仿的生成速度将随 pH 的升高而变慢。

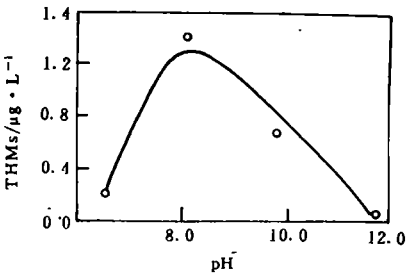


图 2 pH 对氯仿生成量的影响

R. Rhodes Trussell 和 Ed W B de Leer 等^[12,13]通过研究表明:在腐植酸的结构中含有一个活性空位碳的基团如间苯酚、3,5-二羟基苯甲酸等在碱性条件下较容易被氯化产生氯仿;而 Vasli Dlyamandoglu 等^[14]认为,氯气在水中的氧化性直接与总活性氯含量(HOCl+OCl⁻)有关。而次氯酸钠在不同的 pH 条件下存在形式不同,其氧化还原电位 E 也不同。如图 3 所示,

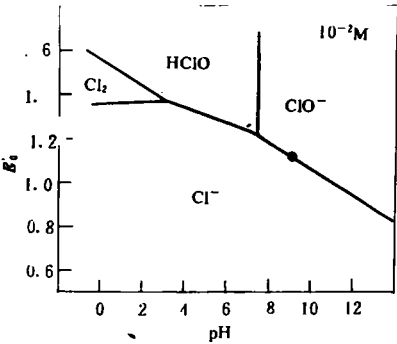


图 3 在 Cl⁺/Cl⁰/Cl⁻ 系统中 pH 与标准电极电位的关系

pH 小于 3.3 时主要以氯气状态存在。pH 在 3.3—7.3 内,HClO 与 Cl⁻ 为主要存在形式。pH 大于 7.3 时,主要的存在形式为次氯酸根离子 [ClO⁻],它的标准电极电位随 pH 的增加减少,

同时 pH 太高, 氯仿水解成无机氯的速度也加快^[15]. 所以 pH 大于 7.3 时氯仿的生成速度较快; 因而出现了 pH 在 7.3—9.0 内氯仿生成速度较大的情况(见图 3).

2.3 温度对氯仿生成速度的影响

腐植酸浓度为 10 mg/L, 氯酸钠浓度为 5 mg/L, pH 为 8.0±0.2 时, 分别在不同的温度(5℃、15℃、25℃、35℃)下恒温振荡一定时间, 过一定的时间间隔后, 取样分析氯仿的生成量, 结果见表 4.

表 4 温度对氯仿生成速率的影响

时间/h	反应温度/℃			
	5	15	25	35
1.0	7.2	11.96		38.80
1.5			34.15	
2.0	9.16	15.20		53.40
3.0		19.95	46.00	61.8
4.0	11.56	23.35	52.31	68.00
5.0		23.80		75.70
6.0	14.43	26.10	58.30	81.00
7.0			61.52	85.50
8.0	15.70	29.70	62.45	91.70
9.0			66.45	93.60
10.0	17.87	32.00	67.70	
24.0	22.70		98.90	
25.0				132.30
26.0		52.50		
29.0				137.60
30.0	25.68			
32.0			102.00	
48.0			122.00	161.51
49.0	34.50	64.30		

将不同温度下的氯仿的浓度与反应时间分别进行非线性回归成下列方程:

$$c_T = a_T \cdot t^{b_T} \tag{3}$$

式中, c 为氯仿生成量($\mu\text{g/L}$), t 为时间(s), a_T 、 b_T 为常数(见表 5).

表 5 不同温度时 a_T 、 b_T 常数

$T/^\circ\text{C}$	a_T	b_T	相关系数(r)
5	0.2866	0.3906	0.9963
15	0.3734	0.4215	0.9959
25	1.7454	0.3505	0.9949
35	2.1123	0.3631	0.9973

根据方程式(3)和表 5 数据, 求出第 1 s 内的平均速度(mol/s), 结果见表 6 所示.

表 6 不同温度下的氯仿的生成速度/mol·s⁻¹

温度/℃	5	15	25	35
平均速度 ($\Delta c/\Delta t$)	0.1809	0.2472	1.0260	1.2712

由反应速率方程式可知, 氯仿生成速度 dc/dt 与 HA 及氯的浓度(c_H 和 c_c)有下列关系:

$$dc/dt = K(c_H)^f \cdot (c_c)^g \tag{4}$$

式中, K 为反应速率常数, f 、 g 分别为 HA 与氯的反应级数.

由于在反应开始时反应物浓度基本不变, 而且反应级数不随温度的变化而变化, 则式(4)可简化为: $dc/dt = a_K$ (5)

式中 a 为常数. $K = Ae^{-E/RT}$ (6)

式中, K 为氯仿生成速度常数, E 为 HA 与次氯酸钠反应活化能, T 为绝对温度(K), R 为气体常数. 由式(5、6)得:

$$\text{Log} \Delta c/\Delta t = -E/2.303 T^{-1} + \text{Log} A + \text{Log} a$$

将 $\text{Log} \Delta c/\Delta t$ 与温度的倒数作图, 结果见图 4. 由图 4 可得出下列方程:

$$\begin{aligned} \text{Log} \Delta c/\Delta t &= -2707.295 T^{-1} + 0.8681 \\ r &= 0.9034 \end{aligned}$$

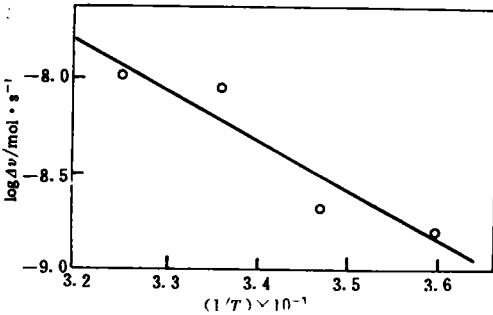


图 4 温度对氯仿生成速率的影响

由斜率可求出 HA 氯化成氯仿的反应活化能为 $E=51.8 \text{ kJ}$

3 结论

饮用水源中所含有的 HA 在用氯消毒过程
(下转第 36 页)

当光照强度一定, 氧化物粉末浓度一定时, c_0 基本保持常数, 则反应呈一级反应. 图 5 为太阳光照射下, 铬初始浓度为 100 mg/L, ZnO 加入量为 4 g/L 时的 $-\ln c/c_0-t$ 关系图. 其中 c 为反应进行到 t 时间的 Cr(VI) 浓度, c_0 为初始 Cr(VI) 浓度. 从图 5 可以看出, 其基本呈线性关系, 其它反应条件下也有类似关系, 说明反应确为一级反应, 即反应速度与反应物浓度成正比. 这与文献[9]在研究 TiO_2 降解有机物动力学时所得结果是一致的.

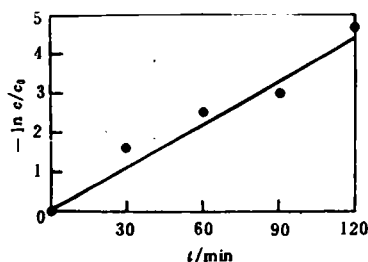


图 5 $-\ln c/c_0-t$ 关系图

3 结论

(1) 半导体氧化物 ZnO/ TiO_2 对水溶液中 Cr(VI) 有明显的光催化还原作用. ZnO 比 TiO_2 的效果更显著, 经 90 min 处理后, 铬含量可达

到国家废水排放标准.

(2) 可降解有机物的存在能促进反应的进行, 提高 Cr(VI) 的转化率.

(3) 随着 pH 值的升高, 光催化效果减弱.

(4) 反应速度与反应物浓度成正比, 为一级反应.

参 考 文 献

- 1 Turchi C S, Ollis D F. *J. Catal.*, 1990, **122**: 178
- 2 Obel T N et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 1223
- 3 Matthews R W. *Pure & Appl. Chem.*, 1992, **64**(9): 1285
- 4 Ollis D F, Pelizzetti E. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**(9): 1523
- 5 Lin W Y, Wei C. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**(9): 2477
- 6 Domenech X, Munoz J. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1990, **47**: 101
- 7 Ibusuki T, Takeuchi K. *Atmospheric Environment*, 1986, **20**(9): 1711
- 8 Peral J, Ollis D F. *J. Catal.*, 1992, **136**: 554
- 9 Al-Ekabi H, Serpone N. *J. phys. chem.*, 1988, **92**: 5726
- 10 蒋伟川, 谭湘萍. *环境科学*, 1995, **16**(2): 15
- 11 王琪全等. *环境污染与防治*, 1992, **14**(1): 2
- 12 Dai X M et al. *Ceramic Powder Science*, Edited by Shin-ich Hirano et al. *The Ameri. Ceram. Soc. Inc.*, 1991: 153
- 4 Rook J J. *Water Treatment Examin.*, 1974, **23**: 234
- 5 Ronald Beckett et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**(3): 289
- 6 Earl M T. et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, **15**: 463
- 7 丹保 亮仁编著, 水道とトリハロメタン. Tokyo: 技報堂出版, 1983: 57
- 8 Johannes J. *Environ. Sci. & Technol.*, 1977, **11**(5): 478
- 9 Alan A Stevens et al. *J. AWWA*, 1977, **69**(10): 546
- 10 北野優等, フミン酸の化学発光定量法の開発. 日本化学会第 62 秋季年会(シンポジウム)1991: 351
- 11 北野優等. フミン酸の化学発光による基礎的研究. 日本分析学会第 41 回年会. 1992: 91
- 12 Ed W B de Leer et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**(6): 512
- 13 Rhodes R Trussell et al. *J. AWWA*, 1978, **70**: 604
- 14 Vasll D et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**(11): 1711
- 15 徐斌文等. *上海环境科学*, 1990, **9**(12): 9—12

参 考 文 献

- 1 Chad T Jafvert et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**(3): 577
- 2 赵一先, 张大年等, *中国环保工业*, 1990, (5): 15—19
- 3 Thomas A et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1972, **6**(7): 622

(上接第 33 页)

中会产生氯仿, 在相同的 pH 和温度下, 当氯浓度恒定时, 氯仿的生成速度主要取决于 HA 的浓度. 浓度愈高、速度愈快. 因此设法降低原水中 HA 含量是降低氯仿含量的有效方法.

pH 与温度对氯仿的生成速度也产生很大的影响. 研究表明, pH 在 7.3—9.0 范围内氯仿生成速度较高, 而温度愈高则氯仿的生成速度愈快.

by Plasma. Liu Zhengchao et al. (Environ. Science Institute, Fudan University, Shanghai 200433), Pan Xuxi et al. (Dept. of Physics I, Fudan University, Shanghai 200433); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 21—23

In order to apply plasma technology in environmental protection, and find a new way to treat air pollutants, the experiment selected CF_2ClBr , a kind of chemical stable extinguisher as the research material, and the influence of He , N_2 , O_2 and air in degradation of CF_2ClBr by plasma was studied, and CF_2ClBr was successfully degraded at normal pressure. The main products of degradation were similarly to only degrading CF_2ClBr when He or N_2 was added to the degradation system. The degradation products was mainly CF_2O , Br_2 , Cl_2 in the presence of O_2 and air. The order of extra gases influencing degradation of CF_2ClBr was following: $\text{He} < \text{N}_2 < \text{O}_2$, air.

Key words: CF_2ClBr , plasma, degradation.

Photodissociation of CF_2ClBr at 185 nm of Ultraviolet Radiation. Duan yang et al. (Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433), Zhu Shaolong et al. (Institute of Electric Light Sources, Fudan University, Shanghai 200433); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 24—26

The photodissociation of CF_2ClBr and its photooxidation at the existence of O_2 at 185 nm of ultraviolet radiation were studied using low pressure mercury lamp. The results showed that the dissociation of pure CF_2ClBr at 185 nm of ultraviolet radiation is a balance reaction, and the ultimate dissociation rate is about 26%. The dissociation of CF_2ClBr is a first order reaction and the rate constant is $1.70 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at the existence of O_2 . The dissociation procedure of CF_2ClBr at 185 nm of ultraviolet radiation and the mechanism of its photoreaction with O_2 was discussed.

Key words: CF_2ClBr , photodissociation, photooxidation.

Computation of the A-Weighted Insertion Loss for Sound Barriers Used in Traffic Noise Control of Elevated Complex Road. Chen Ziming and Wang Shuquan (Dept. of Physics, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 27—30

In order to solve the problem of computing the insertion loss of sound barriers used on elevated complex roads, this paper presented the computation method of the A-weighted insertion loss of sound barriers installed at different positions for different types of vehicles, different speeds, and different vehicle flows. It was found that the computational results are generally in agreement with measurements, the error is less than 1.5 dB(A). This model is of practical significance for the estimation of traffic noise of elevated complex roads with sound barriers, especially at night when traffic flow is relatively low.

Key words: traffic noise, elevated complex road, sound barrier, insertion loss computation.

Basic Study for the Formation of Trihalomethanes (THMs) in Chlorination Process of Humic Acid. Pan

Jinfang and Zhang Danian (East China University of Science & Technology, Shanghai 200237), Maeda Yasuaki and Kitano Masaru (Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka, Japan); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 31—33

In order to study carcinogenic by-products for example chloroform in disinfection of drinking water with chlorine, the research on reaction between low molecular weight humic acid and sodium hypochlorite which produced chloroform was carried out. The experimental results indicated that under certain temperature, certain concentration of sodium hypochlorite and pH, the amount of chloroform produced increased with the increase of the concentration of humic acid. When pH was in the range of 7.3—9.0, the chloroform-producing rate was the fastest. When pH was higher than 9.0, the chloroform-producing rate decrease with the increase of pH. The amount of chloroform produced was in direct proportion to temperature. The activated energy that chlorinated humic acid to chloroform was 51.8 kJ. So the effective way to decrease the concentration of chloroform was to decrease the concentration of humic acid in the water.

Key words: humic acid, chlorination, chloroform.

A Study on Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions Using Ultrafine Powders of Oxide Semiconductors. Dai Xiaming, Chen Yonghua et al (Beijing Fine Ceramic Laboratory, Tsinghua University, 102201, Beijing); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 34—36

The photocatalytic reductions of Cr(VI) in aqueous suspensions of ZnO/TiO_2 under UV illumination were investigated. The study had been performed by determination of the amount of Cr(VI) photoreduced at different kinds of irradiations, different reaction times, pH and organic additives. The results obtained showed that the concentration of Cr(VI) decreases apparently by the new kind of treatment. The efficiency of ZnO is higher than TiO_2 in same reaction condition. The concentration of Cr(VI) is reduced from 100 mg/L to below 0.47 mg/L after 90 min treatment by using ZnO powder as catalyst at optimum condition. It was found that the presence of organic additive and the lower pH can increase the reduction ratio of Cr(VI) . The reaction mechanism and the relation between reaction rate and Cr(VI) concentration were also discussed. The technique is convenient for existing industrial processing of reduction of Cr(VI) .

Key words: photocatalytic reduction, Cr(VI) , ZnO/TiO_2 .

Pressurized Thermogravimetric Study on the Reaction of Desulfurization by Limestones and Dolomites. Qiu Kuanrong et al. (Dept. of Coal Utilization, China, Univ. of Min. & Tech., Xuzhou 221008); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 37—39

The desulfurization reaction of limestones and dolomites was studied by pressurized thermogravimetric analysis method. Results showed that the rate of converting CaCO_3 to CaSO_4 of four limestones and two dolomites is in-