

水加氯处理时 NHCl_2 与溴化物的反应特性研究^{*}

黄雪娟 张大年

青木丰明

(华东理工大学环境工程研究所, 上海 200237) (日本大阪府立大学工学部, 大阪府 593)

摘 要 含氨水体进行氯化处理时会产生 NH_2Cl 和 NHCl_2 , 当水中含有溴化物 (Br^-) 时, 氯胺类会与水中的 Br^- 反应, NH_2Cl 与 Br^- 的反应速度随 pH 增加和 Br^- 浓度降低而减慢; NHCl_2 与溴化物的反应比较复杂, 2 者的反应存在着一个诱导期, 诱导期的长短与 Br^- 浓度对数成反比, NHCl_2 与 Br^- 的反应速度对 NHCl_2 为一级反应; 用紫外光谱、气相色谱和疏水微孔渗透法研究了该反应产物, 确认反应产物为 Br_3^- 、 N_2 , 并推定了反应方程式。

关键词 NHCl_2 , 水加氯处理, 溴化物, 诱导期, 紫外光谱, 气相色谱, 疏水微孔渗透法。

在对含氨水体进行氯化处理时会产生氯胺, 其中主要是一氯胺 (NH_2Cl) 与二氯胺 (NHCl_2)^[1-3], 随 pH、氯投加量(氯氨比)的不同, 所生成的 NH_2Cl 与 NHCl_2 的比例也不同。由于氯胺类物质具有与氯同样优良的杀菌性能, 但又不象氯会与其它有机物反应产生致癌的 CHCl_3 ^[4], 因此, 已有氯胺消毒法用于饮用水消毒的报道。某些水体中往往含有溴化物, 生成的氯胺与溴化物会产生反应而使氯胺分解, 许多文献报道了 NH_2Cl 与 Br^- 的反应^[5], 而对 NHCl_2 与 Br^- 的反应研究甚少。本文采用紫外光谱法、气相色谱法和聚四氟乙烯疏水微孔渗

透法, 比较系统地研究 NHCl_2 与 Br^- 的反应。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1) 微孔渗透管分离器^[6] 微孔渗透管分离器由内管与外管同心组成, 内管采用聚四氟乙烯微孔渗透管 ($\phi: 8 \times 0.4\text{mm}$, 平均孔径 $3.5\mu\text{m}$), 外管为硬质玻璃管 ($\phi: 1\text{mm}$), 有效长度为 47cm , 内管中流动着吸收目标成分的吸收液, 内管与外管之间流动着样品溶液, 其结构如图 1 所示。

利用微孔渗透管的强疏水性, 渗透管阻止

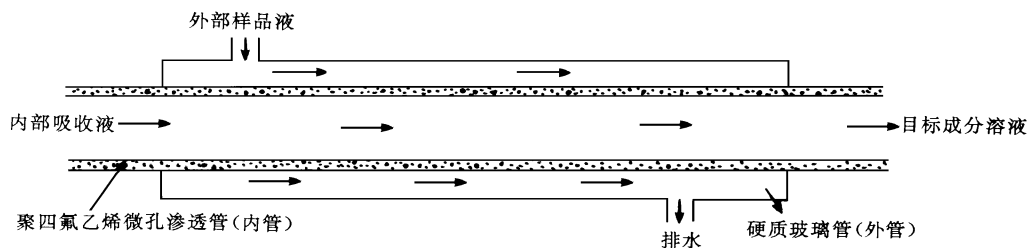


图 1 微孔渗透管分离器

水和离子性化合物等非渗透物渗透到内管中, 而气态化合物、有机化合物和一些非离子性化合物等可渗透物则可以渗透到内管而得到分离。当改变样品溶液的条件, 如 pH、温度等就能改变目标成分的存在形态, 使之成为非离子性物质或气态物质而渗透到内管的吸收液中, 从而使目标成分从样品溶液中得到分离, 也可利

用选择性反应使目标成分在反应后成为可渗透物而得到分离。

(2) 紫外-可见分光光度计, 日立 124 型。

(3) 紫外-分光检测仪, 日本 UVIDEC-100- 型。

^{*} 中日合作研究项目
收稿日期: 1997-04-10

(4) 气相色谱仪, 日本岛津 GC-4A.

(5) 试剂 各种试剂均采用市售的分析纯试剂. 次氯酸钠由 5% 左右的水溶液稀释至所需浓度后再进行实验, 次氯酸钠浓度用碘量法标定, 其他溶液由分析纯试剂称量后直接配制. 为了保证在所有的溶液中没有消耗氯的杂质存在, 所有的溶液配制均采用碱性高锰酸钾处理过的重蒸蒸馏水, 其耗氯量为 0.

1.2 实验方法

(1) NH_2Cl 与 NHCl_2 的水相合成 当氨与氯在水溶液中发生反应时, 是生成 NH_2Cl 还是 NHCl_2 主要取决于水溶液的 pH 值, 同时也与氯氨比有关, 本文根据文献 [7] 所提供的数据, 合成了低浓度的 NH_2Cl 溶液. 首先分别制备好 $2\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOCl 与 $2\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl , 并用磷酸盐缓冲液使各自的 pH 均保持为 10, 然后取等体积的 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOCl}$ 溶液与 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液, 在不断的搅拌下, 徐徐将 NaOCl 加到 NH_4Cl 溶液中, 以防局部的氯浓度过高而产生不可逆的氯化分解反应, NaOCl 溶液加完, 反应也随之完成. 由此生成的 NH_2Cl 为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在波长 243nm 处可测得有 NH_2Cl 的紫外特征吸收峰, 其摩尔吸收系数与文献报道符合一致, 而在 NHCl_2 的特征吸收峰 297nm 处未发现吸收. 反应所得的 NH_2Cl 在避光、低温(4)下保存, 至少可以稳定 8d(见图 2).

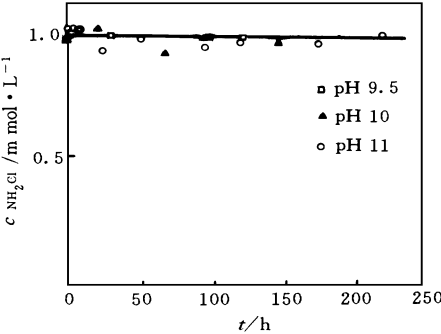


图 2 一氯胺的稳定性
(Cl/N(摩尔比)= 1/1)

的生成却慢得多, 生成的 pH 条件比较苛刻, 而且所生成的 NHCl_2 也远不及 NH_2Cl 稳定, NHCl_2 的水解速度与 pH 的关系结果如图 3 所示.

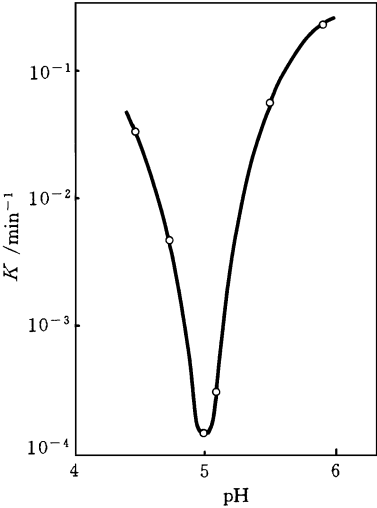


图 3 二氯胺水解速度与 pH 的关系

由图 3 可见, NHCl_2 在 pH5 附近的非常狭窄的区间内相对稳定, 当 pH 偏离了这个区间, 其水解速度就会大幅度上升. 由此, 在制备 NHCl_2 时必须将反应条件严格控制在 5 附近. 制备方法与 NH_2Cl 相同, 事先制备好 NaOCl 与 NH_4Cl 溶液并分别用 pH5 的醋酸盐缓冲液调制, 按 Cl/N(摩尔比)= 1.8/1 的比例使之混合, 即可制得 NHCl_2 溶液, 所制得的 NHCl_2 溶液中未测得 NH_2Cl , 其稳定性如图 4 所示.

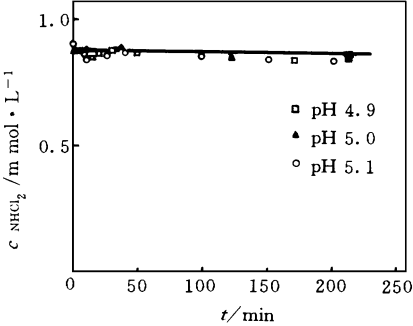


图 4 NHCl_2 的稳定性
(Cl/N(摩尔比)= 1.8/1)

与 NH_2Cl 的合成相反, NHCl_2 在水溶液中

(2) NH_2Cl 与 NHCl_2 的分别连续测定 NH_2Cl 与 NHCl_2 可以用紫外分光光度法测定,

NH_2Cl 在波长为 243nm 处有特征吸收, NHCl_2 在波长为 297nm 处有特征吸收, 为将 NH_2Cl 或 NHCl_2 与水溶液中其他干扰物质分离, 采用了微孔渗透管分离器, NH_2Cl 与 NHCl_2 的测定流程如图 5 所示.

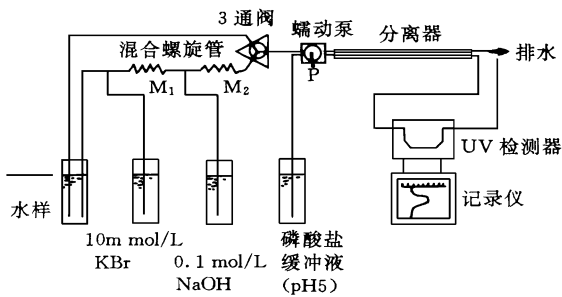


图 5 NH_2Cl 与 NHCl_2 的测定流程

2 结果与讨论

2.1 NH_2Cl 与 Br^- 的反应

本文研究了 $\text{pH} 6.3\text{--}11.7$ 范围内 $1\text{m mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_2Cl 与各种浓度 KBr 的反应行为, 表 1 列出了在不同条件下 NH_2Cl 浓度随时间而变化的情况.

pH	反应时间 / min	KBr 浓度/ $\text{m mol} \cdot \text{L}^{-1}$		
		2	4	20
6.3	6	0.96	0.91	0.61
	15	0.88	0.76	0.22
	30	0.67	0.33	0.15
8.4	6	0.92	0.96	0.94
	15	0.92	0.93	0.76
	30	0.89	0.84	0.55
10.7	6	1.00	1.01	1.01
	15	0.99	0.99	1.01
	30	0.99	0.98	0.97
11.7	6	0.99	0.98	0.97
	15	0.99	0.99	0.95
	30	1.00	0.99	0.90

由表 1 数据可见, 当 $\text{pH} > 10$ 时, 在 30min 之内, NH_2Cl 与低浓度 Br^- 的反应可以忽略不计, 但 Br^- 浓度达到 $20\text{m mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可观察到 NH_2Cl 有一定程度的分解, 而 pH 越低、 KBr 浓度越高、反应时间越长, NH_2Cl 分解越明显.

本实验还测定了更低浓度 NH_2Cl 的分解情况, 结果发现 $0.1\text{m mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.01\text{m mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_2Cl 在 $\text{pH} 11$ 时与 $2\text{m mol} \cdot \text{L}^{-1}$

KBr 反应, 30min 后 NH_2Cl 的回收率仍为 99.6% 与 101.3% . 即低浓度的 NH_2Cl 在 $\text{pH} 11$ 时与 KBr 的反应同样十分缓慢.

2.2 NHCl_2 与 Br^- 的反应

(1) 反应生成物紫外吸收光谱 为确定反应产物的组成, 本实验研究了反应产物的紫外吸收光谱, 在 $\text{pH} 5$ 时, NHCl_2 与 KBr 反应后生成的反应产物在波长 265nm 处具有一个新的强吸收, 而且其吸收强度与 KBr 的浓度直接有关, 该反应产物的紫外吸收光谱如图 6 所示.

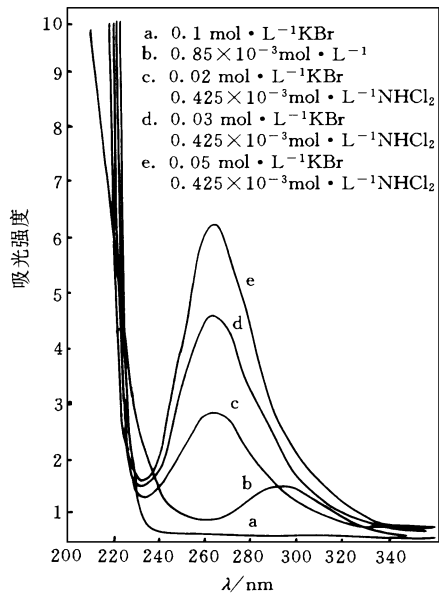


图 6 NHCl_2 与 KBr 反应产物的紫外吸收谱

采用微孔渗透管可以鉴别反应产物的亲水性与离子性, 结果发现在 $\text{pH} 5$ 时反应产物能缓慢地通过微孔渗透管, 但当升高溶液的 pH 后, 该产物立即水解成离子性物质而完全不透过微孔渗透管.

(2) NHCl_2 与 Br^- 的反应 该反应存在着一个诱导期, 本文采用流动法来观察 NHCl_2 溶液与 KBr 溶液混合开始至 297nm 特征吸收开始减少或 265nm 特征吸收开始增加之间的时间滞后, 并把这个时间滞后称为诱导期, 其典型的紫外吸光度吸收变化曲线如图 7 所示.

实验表明, 诱导期与 KBr 的浓度有关, KBr 浓度越低, 诱导期也越长, 诱导期与 KBr 浓度

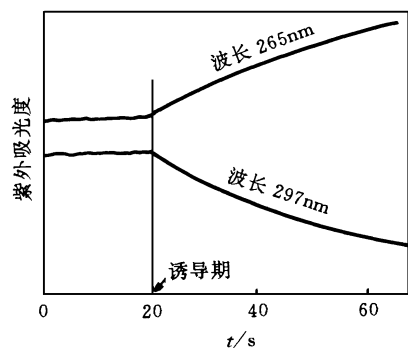


图7 NHCl_2 与 KBr 反应的时间特性

的对数呈直线关系(见图8).

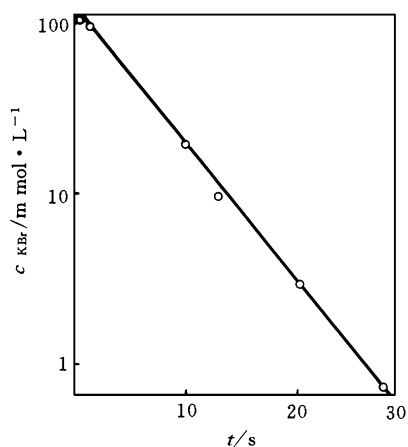


图8 诱导期与 KBr 浓度的关系

$$t_{\text{ind}} = -k_i \ln c_{\text{KBr}} \quad (1)$$

式中, t_{ind} 为诱导期 (s); c_{KBr} 为 KBr 浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); k_i 为比例常数.

诱导期结束后 NHCl_2 与 KBr 开始反应, 可以从 297nm 特征吸收的减少与 265nm 特征吸收的增加 2 方面考察该反应的动力学特征. 从 297nm 特征吸收的减少可以看出, NHCl_2 的分解对 NHCl_2 为一级反应, 其结果如图 9 所示.

$$\frac{d[\text{NHCl}_2]}{dt} = k[\text{NHCl}_2] \quad (2)$$

式中, $[\text{NHCl}_2]$ 为 NHCl_2 浓度; t 为反应时间; k 为反应速度常数.

但是波长 265nm 处所测得的反应产物的增加却不是一个简单的 n 次方关系, 可以估计

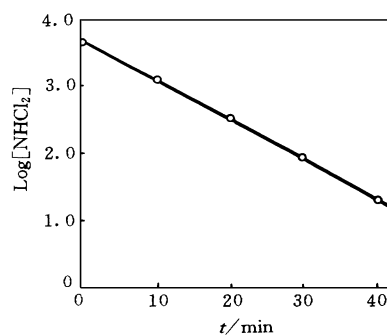


图9 NH_2Cl 与 KBr 的反应速度

反应产物的产生是一个复杂反应.

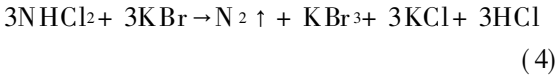
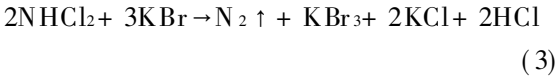
(3) 反应方程式的推定 NHCl_2 与 KBr 的反应产物在 265nm 波长处具有最大吸收, 该物质在碱性条件下容易水解, 并生成不透过疏水的聚四氟乙烯微孔渗透管, 据此来推定反应方程式.

与 $\text{NHCl}_2\text{-KBr}$ 系统有关物质的最大吸收波长和摩尔吸光系数见表 2.

表 2 有关物质的最大吸收波长与摩尔吸光系数

波长/nm	化合物	摩尔吸光系数
218	NHClBr	
232	NHBr_2	1900
233	HOCl	134
243	NH_2Cl	416
258	NBr_3	4600
261	HOBr	93
265	Br_3^-	
278	NH_2Br	390
292	OCl^-	358
297	NHCl_2	265
323	NBr_3	940
329	OBr^-	343
340	NCl_3	255
350	NHBr_2	
390	Br_2	

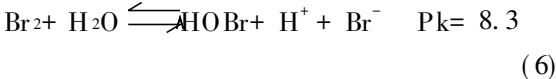
由表 2 可见, 恰好在 265nm 处具有最大吸收的是 Br_3^- , 与其相接近的还有 NBr_3 (最大吸收为 258nm), 和 HOBr (最大吸收为 261nm), Br_3^- 为 Br_2 与 Br^- 结合而成的复合物, HOBr 为 Br_2 的酸性水解产物, Br_3^- 与 HOBr 均出自于 Br_2 . 由此, 可能的反应产物为 Br_2 或 NBr_3 , 据此, 可以写出可能的反应方程:



在这 2 个反应式中,除了反应产物为 KBr_3 与 NBr_3 不同外,每摩尔 NHCl_2 所产生 N_2 、 KCl 和 HCl 均不同,收集反应所产生的气体并进行了测量:首先,用 He 将配制溶液中的溶解氮鼓泡驱除,而后将 HOCl 、 NHCl_4 和 KBr 逐一注入密封的反应器中,反应后产生的 N_2 逸出于上层空间中,由此可测得所产生 N_2 的量.本研究采用了 $0.0886 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的 NHCl_2 ,如按式(3)反应,应产生 $0.0443 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的 N_2 ,如按式(4)反应,则仅产生 $0.0295 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的 N_2 ,实际上测得产生的 N_2 为 $0.0430 \times 10^{-3} \text{ mol}$.据此,认为按式(3)方式进行反应的可能性要比按式(4)的可能性大得多.

另外,作为对比还将 Br_2 与 KBr 反应,使之产生 Br_3^- ,并将其在紫外区扫描,结果所得的紫外吸收光谱与 NHCl_2 同 KBr 反应所生成的反应产物的紫外光谱完全一致.

最后,所生成的 KBr_3 在碱性条件下将产生水解,根据文献的数据:



由此可见,当 pH 升高时,游离溴将主要以 OBr^- 的形式存在,当 pH 降低时,游离溴将主要以 Br_2 的形式存在,由以上 $\text{P}k$ 值计算可得到不同 pH 条件下游离溴各种形态的分布,见图 10.

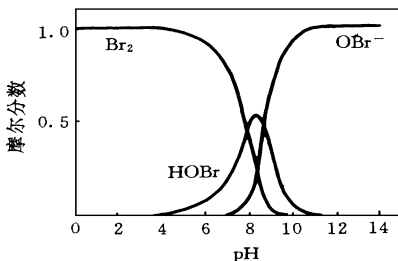


图 10 不同 pH 条件下游离溴的存在形式

图 10 表明,在 $\text{pH} 10.5$ 时游离溴已基本上转变成 OBr^- ,到 $\text{pH} \geq 11$ 时则完全以 OBr^- 形态存在, OBr^- 为离子性物质不能透过疏水的聚四氟乙烯微孔渗透管,由此,式(3)的存在又得到一个证明.

3 结论

(1) 加氯处理受污染水时,由于氮氮的存在会产生 NH_2Cl 与 NHCl_2 ;

(2) NH_2Cl 、 NHCl_2 能与水中的 Br^- 反应, NH_2Cl 与 Br^- 的反应速度随 pH 增加和 Br^- 浓度的降低而减慢;

(3) NHCl_2 与 Br^- 的反应比较复杂,2 者的反应存在着一个诱导期,诱导期长短与 Br^- 浓度的对数呈正比, NHCl_2 与 Br^- 的反应速度对 NHCl_2 为一级反应.

参 考 文 献

- 1 Werner Stumm & James J Morgan. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Quatic Chemistry. 3rd Edit., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996: 699- 700
- 2 Brezonik P L. Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems. Lewis, Boca Raton: FL., 1994: 129- 130
- 3 Yoon Jeyong, Jensen, James N. Distribution of aqueous chlorine with nitrogenous compounds. Environ. Sci. Technol., 1993, 27(2): 403- 409
- 4 Numata Katsuhisa, Kuzumoto Hideshi et al.. New disinfection method in RO seawater desalination systems. Desalination, 1994, 96(1- 3): 191- 199
- 5 Gazda Micheal. Non-metal redox reactions of chloramines with bromide ion and with bromine and the development and testing of a mixing cell for a new pulsed-accelerated-flow spectrophotometer with position-resolved observation (haloamines). Avail. llniv. Microfilms Int., Order No: DA 9523349, from Chem. Abst., 1995, 123, 186961a.
- 6 Zhang D, Aoki T, Munemori M. Continuous determination of monochloramine and dichloramine with membrane separation method. Proceedings of the 49th Annual Meeting of the Japan Chemical Society, 1984: 230
- 7 Huang J C et al.. Removal of ammonia nitrogen from wastewater by partial chlorination followed by activated carbon treatment. PB-292502, OWRT-A -093-M O (1), 1978. Missouri, U. S. A.

spectively. These measurements revealed that SRB can better adapt to conditional changes, and has less attachment ability to granules compared with methanogenic bacteria, which certify the possibility to treat high strength organic wastewater containing sulfate using two phase anaerobic digestion process in microbiological aspects. The effects of sulfate reduction on methanogeneses in anaerobic reactor based on the SRB growth and distribution were discussed.

Keywords: SRB, two phase anaerobic digestion, UASB reactor.

Simulating Toxicity Tests of Methamidophos Pesticide to Soil Animals. Li Zhongwu and Wang Zhenzhong et al. (Dept. of Resource and Environment, Hunan Normal University, Changsha 410081): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 45—49

Results of simulating experiments on methamidophos pesticide to soil animals showed that the methamidophos pesticide has an obvious effect on soil animals, the species and the amount of soil animals decrease obviously with increasing of methamidophos pesticide treating concentration; the diversity indexes are 3.7596, 5.7962 and 8.5714 for 0.54ml/L, 0.01ml/L and control of methamidophos pesticide treating concentration respectively. Toxicity test of earthworm showed that the methamidophos pesticide influences obviously earthworm, their LC_{50} are 13.7ml/L, 5.4ml/L and 3.9ml/L for 24 hours, 48 hours and 72 hours respectively. Safe concentration calculated of earthworm living is 0.2517ml/L.

Keywords: soil animal, earthworm, methamidophos, simulating experiment.

Bioaccumulation of Two Speciations of Rare Earth Elements in Rice Seedling. Wang Qin, Sun Hao et al. (State Key Lab of Pollution Control and Resources Reuse, Dept. of Environ. Sci. & Engin., Nanjing Univ., 210093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 50—52

Bioaccumulation of light, medium, and heavy rare earth elements and their EDTA-complexes by rice seedling was investigated simultaneously. The results showed that the bioaccumulation values in the root and above ground

parts(stem & leave) of the rice seedling were positively correlated with the concentration of the rare earth elements in the culture solution. The results all showed that the ion speciation of the rare earth elements was the effective speciation for the root of plant, the order of bioaccumulation values was: root > stem & leave; the bioaccumulation values of EDTA-complexe in the root decreased obviously, while in the stem & leave the value increased evidently, so the speciation of EDTA-complexe was the effective speciation for the above ground parts of plant.

Keywords: rare earth ion, rare earth-EDTA complexe, bioaccumulation, rice, seedling.

A Study on the Characteristics of Reaction of Dichloramine and Bromide at Water Chlorination. Huang Xuejuan and Zhang Danian (Research Institute of Environ. Eng., East China Univ. of Sci. and Tech., Shanghai 200237): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 53—57

Monochloramine and dichloramine can be formed at water chlorination which containing ammonia. The chloramine react with bromide contained in water. The reaction rate increases with pH elevating and decreases with descent of bromide concentration. There is an introducing period in the reaction, and this period are inverse proportion with logarithm of bromide concentration. The reaction rate is first order reaction for dichloramine. Reaction products are studied by UV spectrum, gas chromatograph and polytetrafluoroethylene micro porous permeation, and Br^- and N_2 have been affirmed. The reaction formula can be inferred.

Keywords: dichloramine water, chlorination, bromide, introducing period, UV spectrum, gas chromatograph, polytetrafluoroethylene micro porous permeation.

Study on SO_2 Absorption with Manganese Waste Slag to Produce $MnSO_4 \cdot H_2O$. Ning Ping et al. (Dept. of Environ. and Che. Eng., Kunming Univ. of Science and Technology, Kunming 650093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 58—60

The experimental research of SO_2 desulphurization with manganese waste slag from a $MnSO_4 \cdot H_2O$ production plant has been done