

薛如冰, 刘志刚, 周正协, 等. 天冬氨酸氯化生成含氮消毒副产物连续反应动力学的建模[J]. 净水技术, 2022, 41(1): 45-50, 95.  
XUE R B, LIU Z G, ZHOU Z X, et al. Modelling of consecutive reaction kinetics for N-DBPs formation chlorinated by aspartic acid[J].  
Water Purification Technology, 2022, 41(1): 45-50, 95.



扫我试试?

## 天冬氨酸氯化生成含氮消毒副产物连续反应动力学的建模

薛如冰<sup>1,2</sup>, 刘志刚<sup>2,3,\*</sup>, 周正协<sup>3</sup>, 何建荣<sup>3</sup>, 许航<sup>1,2</sup>, 陈卫<sup>1,2</sup>

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 3. 宁波市自来水有限公司, 浙江宁波 315041)

**摘要** 饮用水中的有机物与消毒剂反应会产生消毒副产物(DBPs), 其中, 含氮消毒副产物(N-DBPs)相对于常规的DBPs具有更强的基因毒性和细胞毒性。为了有效确定N-DBPs的生成趋势及其稳定性, 为实际生产有效控制N-DBPs提供参考, 以天然水体中普遍存在的天冬氨酸(Asp)为N-DBPs前体物, 研究了Asp氯化生成以二氯乙腈(DCAN)和二氯乙酰胺(DCAcAm)为代表的N-DBPs的经时变化规律, 解析了N-DBPs的水解性能, 探究了氯化含氮消毒副产物的连续反应机理, 并建立连续反应动力学模型。研究表明, N-DBPs在生成的同时也会伴随着其水解, 因此, DCAN、DCAcAm的浓度均会随着反应时间的增加而呈现先升高后降低的趋势, 二者的水解常数分别为0.011、0.008 h<sup>-1</sup>, DCAN相对来说更不稳定。通过拟合, DCAN、DCAcAm出现最大质量浓度分别为125.4、33.03 μg/L, 对应时间分别为4.66、7.61 h, 表明2种N-DBPs的生成和水解均为一级反应, 且符合连续一级反应动力学, 但生成的最大浓度及其对应时间有所差异。

**关键词** 含氮消毒副产物(N-DBPs) 反应动力学 二氯乙腈(DCAN) 二氯乙酰胺(DCAcAm) 天冬氨酸(Asp)

**中图分类号:** TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)01-0045-07

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.01.007

## Modelling of Consecutive Reaction Kinetics for N-DBPs Formation Chlorinated by Aspartic Acid

XUE Rubing<sup>1,2</sup>, LIU Zhigang<sup>2,3,\*</sup>, ZHOU Zhengxie<sup>3</sup>, HE Jianrong<sup>3</sup>, XU Hang<sup>1,2</sup>, CHEN Wei<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. Ningbo Water Supply Co., Ltd., Ningbo 315041, China)

**Abstract** Organic compounds in drinking water react with disinfectants to produce disinfection by-products (DBPs), in which nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) have stronger genotoxicity and cytotoxicity than conventional DBPs. In order to provide a reference for the effective control of N-DBPs in actual production, it is important to determine the generation trend and stability of N-DBPs. As a ubiquitous amino acid in natural water, aspartic acid (Asp) was used as the precursor of N-DBPs in this study. The effect of the reaction time of N-DBPs, which was represented by dichloroacetonitrile (DCAN) and dichloroacetamide (DCAcAm) in this study, generated by chlorination of Asp was studied. The hydrolytic properties of N-DBPs were analyzed, the consecutive reaction mechanism of chlorinated nitrogenous disinfection by-products was investigated and the kinetic model of consecutive reaction was established. Because the generation of N-DBPs was also accompanied by its hydrolysis, the results showed that the concentrations of DCAN and DCAcAm both increased firstly and then decreased with the increase of reaction time. Hydrolysis constants were 0.011 h<sup>-1</sup>,

[收稿日期] 2020-06-02

[基金项目] 宁波市自然科学基金资助项目(2019A610456)

[作者简介] 薛如冰(1995—), 女, 研究方向为饮用水水质控制, E-mail: 741546070@qq.com。

[通信作者] 刘志刚(1986—), 男, 高级工程师, 研究方向为饮用水水质控制, E-mail: zcigmondliu@126.com。

0.008 h<sup>-1</sup>, respectively, which indicated that DCAN was more unstable. Through data fitting, the maximum concentrations of DCAN and DCACAm were 125.4 μg/L and 33.03 μg/L, and corresponding time were 4.66 h and 7.61 h, respectively. Results show that the generation and hydrolysis of N-DBPs are first-order reactions, and also conform to consecutive first-order reaction kinetics, but maximum concentration and corresponding time are different.

**Keywords** nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) reaction kinetics dichloroacetonitrile (DCAN) dichloroacetamide (DCACAm) aspartic acid (Asp)

我国饮用水水源污染呈现多种污染物共存的复合污染特征,大量常规有机污染和微量有机化合物共存<sup>[1]</sup>。NaClO 作为消毒剂具有操作简便、效果可靠、价格低廉的优点,但其与有机物反应会生成有致癌作用的消毒副产物(DBPs)<sup>[2]</sup>。

自从在氯化饮用水中检出三氯甲烷(CF)后,DBPs 的出现成为学者研究消毒饮用水的热点<sup>[3]</sup>,与常规 DBPs 相比,含氮消毒副产物(N-DBPs)具有更强的遗传毒性和细胞毒性<sup>[4-7]</sup>。N-DBPs 的前体物主要是溶解性有机氮(DON),而广泛存在于天然水体中的氨基酸,占 DON 的 20%~75%<sup>[8]</sup>。天冬氨酸(Asp)作为氨基酸的一种,是天然水体中普遍存在的内源性天然有机物,也是蛋白质和藻类有机化合物的重要组成成分<sup>[9]</sup>。学者指出,Asp 是二氯乙腈(DCAN)和二氯乙酰胺(DCACAm)典型的前体物,有着较高的产率<sup>[10-11]</sup>。Chen 等<sup>[12]</sup>在此前已将 Asp 作为 N-DBPs 前体物,研究 Asp 氯化生成 DCAN、DCACAm、亚硝基二甲胺(NDMA)、氯化氰(CNCl)的水体环境因子和水处理技术参数影响机制,同时探究了它们的生成特性。

综上,研究者们对 N-DBPs 前体物已经有了一

定的认识,然而对氨基酸氯化生成 N-DBPs 的连续反应机理尚不明确。因此,为了有效确定 N-DBPs 的生成趋势及其稳定性,本文以天然水体中普遍存在的内源性天然有机物 Asp 为 N-DBPs 前体物,研究 Asp 氯化生成 DCAN 和 DCACAm 的经时变化规律,以及 DCAN 和 DCACAm 的水解性能,并建立 Asp 氯化生成 DCAN 及 DCACAm 的连续反应动力学模型,为实际生产运行中有效控制 N-DBPs 提供理论依据。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验装置

氨基酸氯化生成 N-DBPs 以及 N-DBPs 的水解试验装置如图 1 所示。称取 0.01 mmol 的 Asp 和 0.3 mmol 的 NaClO 溶液于 100 mL 的容量瓶中,并加入去离子水,NaOH 或者 HCl 水溶液调节 pH 值至 7±0.2 后,用去离子水定容到 100 mL,最后将配置好的反应溶液转移至棕色玻璃瓶,放置在(22±1)℃恒温水浴锅中,于无光条件下进行反应。在反应时间分别为 1、2、4、8、24、48、72、120 h 和 168 h 时取样,加入抗坏血酸终止 Asp 和氯的进一步反应,并检测溶液中 DCAN 和 DCACAm 的浓度。

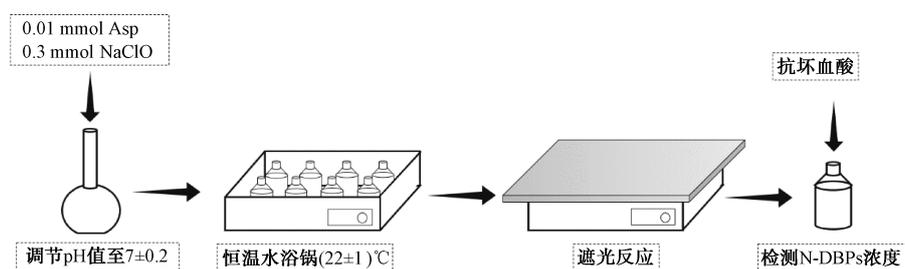


图 1 氯化试验装置和流程图

Fig. 1 Flow Chart and Chlorination Experimental Facility

### 1.2 分析方法

水样测定 N-DBPs 之前的预处理方法为水溶液和氯反应一定时间后,向水溶液中投加 2 mmol/L 的抗坏血酸,以中和没有和氨基酸反应的余氯,分别采

用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 将水溶液的 pH 值调节至 4~6,保证 N-DBPs 稳定不易水解。

采用 GC-MS 液-液萃取法检测 DCAN,采用

GC-ECD 液-液萃取法检测 DCAcAm, 最小检测限均 <1 μg/L, 回收率分别为 98% 和 82%。

## 2 结果与分析

### 2.1 连续一级反应动力学模型

连续化学反应是一种典型且较复杂的化学反应, 即化学反应是由多步完成, 前一步的生成物即为下一步的反应物, 如此进行, 称为连续反应, 若两步反应都是一级反应, 则称为连续一级反应<sup>[13-14]</sup> [式(1)]。



其中: A——第一步反应的反应物;

B——第一步反应的生成物, 同时也为第二步反应的反应物;

C——第二步反应生成物;

$k_1, k_2$ ——第一步和第二步反应的反应系数。

由动力学反应可知, 这 3 种物质的反应速率表达式分别为式(2)~式(4)。

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (2)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \quad (4)$$

其中:  $C_A, C_B, C_C$ ——A、B、C 物质的摩尔浓度, mol/L;

$t$ ——反应时间, h。

将式(2)、式(3)和式(4)分别积分, 可分别得到 3 种物质的浓度如式(5)~式(6)。

$$C_A = C_{A,0} e^{-k_1 t} \quad (5)$$

$$C_B = C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (6)$$

$$C_C = C_{A,0} \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (7)$$

其中:  $C_{A,0}$ ——A 物质的初始摩尔浓度, mol/L。

式(5)、式(6)和式(7)中 3 种物质浓度随时间变化的曲线如图 2 所示。初始反应 A 物质的浓度随反应时间延长而逐渐降低; 以 A 物质为反应物的生成物 B, 浓度先逐渐升高, 在浓度出现极大值后,

转而逐渐降低, 这是连续反应的突出特征; 同时, 以 B 物质为反应物的生成物 C, 其浓度则随着时间的延长逐渐上升。

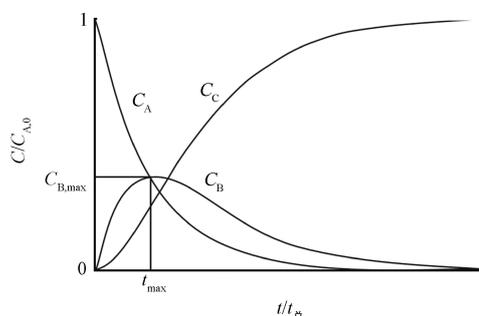


图 2 连续一级反应各物质浓度随时间变化曲线  
Fig. 2 Concentration-Time Curves of Each Substance in Consecutive First-Order Reaction

由图 2 可知,  $C_B-t$  曲线具有极大值, 即存在  $\frac{dC_B}{dt} = 0$ , 将式(6)代入进行求导, 得式(8)。将式(8)进一步整理可得到式(9)。将式(9)代入式(6)中, 即可得到 B 物质的最大浓度, 如式(10)。

$$\frac{dC_B}{dt} = C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = 0 \quad (8)$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (9)$$

$$C_{B,\max} = C_{A,0} \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (10)$$

其中:  $t_{\max}$ ——B 物质达到最大浓度的反应时间, h;

$C_{B,\max}$ ——B 物质的最大摩尔浓度, mol/L。

在式(10)中,  $C_{B,\max}$  随着  $\frac{k_1}{k_2}$  的增大而增大, 当  $k_2 \gg k_1$  时,  $C_{B,\max}$  出现较早, 相反则  $C_{B,\max}$  出现较晚。

### 2.2 氯化 N-DBPs 经时变化规律

根据本课题组 Chen 等<sup>[12]</sup> 在前期研究, 本研究选择添加 0.1 mmol 的 Asp 和 0.3 mmol 的 NaClO 于装置中进行试验, Asp 氯化生成 N-DBPs 的经时变化规律如图 3 所示。数据表明随着反应时间的增加, DCAN 的浓度在前 4 h 内逐渐升高, 并于 4 h 时达到最大值, 为 128.5 μg/L, 随后开始逐渐降低。主要原因是稳定的 DCAN 会发生水解, 且水解速率随

着生成浓度的逐渐增加而升高。因此,检测到的 DCAN 浓度为生成浓度和水解浓度的差值,当 DCAN 达到浓度的最大值时,DCAN 的生成速率和水解速率相等<sup>[15-16]</sup>。

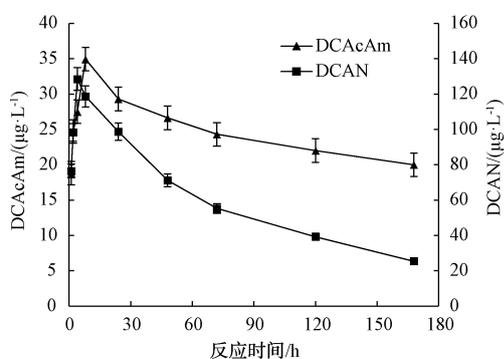


图3 反应时间对 Asp 氯化生成 DCAN 和 DCACAm 的影响  
Fig. 3 Effect of Reaction Times on Formation of DCAN and DCACAm by Asp Chlorination

DCACAm 的浓度随着反应时间的延长,也同样呈现先升高后降低的趋势,在反应时间为 8 h 时,DCACAm 浓度达到最大值,为 34.9 μg/L。这是因为不仅 DCACAm 自身会发生水解,DCAN 也会水解生成 DCACAm,当水溶液中有足够的 DCAN,水解生成 DCACAm 的速率会增大,从而导致 DCACAm 的最大值出现时间晚于 DCAN<sup>[17]</sup>。

此试验的溶液中并未检测出 NDMA 和 CNCl,因此,本文主要探究产率较高且较为典型的 N-DBPs——DCAN 和 DCACAm 的水解规律以及其反应模型。

### 2.3 N-DBPs 水解性能

本课题组在前期研究中探究了 Asp 在不同条件下的生成特性,但并未研究其水解特性,而在连续一级反应动力学的模型中涉及到生成速率常数和水解速率常数这 2 个速率常数,意味着一旦有不稳定的 N-DBPs 的生成,也一定会伴随它的分解。不稳定的 N-DBPs 在水中主要为水解反应,而水解速率常数可以通过配置一定浓度的 N-DBPs 通过试验来确定。考虑到 2.2 节中的试验得到 Asp 氯化反应生成 DCAN 和 DCACAm 的质量浓度最大值分别为 128.5 μg/L 和 34.9 μg/L,且根据我国供水现状,氯化反应后的出厂水至用户处的停留时间一般多集中于 24 h,此时 DCAN、DCACAm 的质量浓度分别为 98.7、29.3 μg/L。因此,本节选择配制质量浓度分

别为 100、50 μg/L 的 DCAN、DCACAm 的溶液,在和 2.2 节中相同的试验条件下,分别于 1、2、4、8、24、48、72、120、168 h 时对其取样,并测定 DCAN、DCACAm 对应时间下的浓度。

图 4 为 DCAN 和 DCACAm 随时间变化的水解衰减,通过拟合,这 2 种物质的水解速率常数分别为 0.011、0.008 h<sup>-1</sup>,相关系数 R<sup>2</sup> 也均在 0.99 以上,结果说明了 DCAN 和 DCACAm 的水解均符合一级反应。

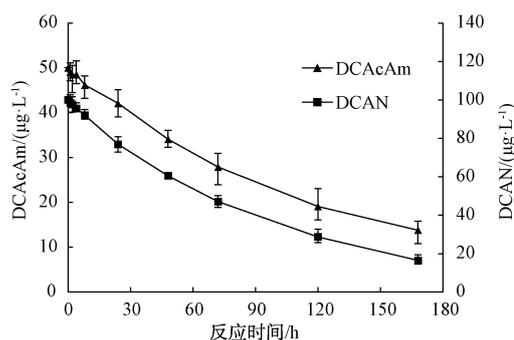


图4 DCAN 和 DCACAm 的水解衰减  
Fig. 4 Hydrolytic Attenuation of DCAN and DCACAm

水解速率常数越大,物质就越不稳定,因此,由 DCAN 和 DCACAm 的水解速率常数可知,虽然 DCAN 和 DCACAm 的水解常数相差并不大,但相对于 DCACAm 来说 DCAN 更不稳定。这也进一步说明了这 2 种 N-DBPs 随着 Asp 和氯反应时间的延长,溶液中检测出 DCAN 的最大值出现的时间比 DCACAm 更早,这一结果与 2.2 节中的研究相符。同时,这也和生成速率有一定的关系,需要建立连续反应动力学模型来进一步阐述。

### 2.4 模型在氨基酸氯化生成 N-DBPs 经时变化的应用

由图 3 可知,Asp 与氯反应会生成 DCAN,但所生成的 DCAN 的最大浓度也只占 Asp 初始摩尔浓度的 2% 不到,且 Asp 和氯反应后还会生成卤乙酸 (HAAs)、卤乙腈 (HANs)、三卤甲烷 (THMs)、卤硝基甲烷 (HNMs) 等多种 DBPs<sup>[18]</sup>,DCAN 只是生成物中的一部分,或者说只有一部分的 Asp 和氯反应是生成 DCAN,还有部分甚至大部分的 Asp 和氯反应生成其他的 DBPs 以及非消毒副产物的物质。因此,即使 Asp 和氯反应生成 DCAN 的反应以及其水解反应均为一级反应,也不能直接采用式 (6) 得到

溶液中的 DCAN 浓度。同时,为了统一单位,将式(6)换算为式(11),其中  $C_{A,0}$  改为  $C_{Asp,0} \times M_{DCAN} \times \alpha_{DCAN}$ 。

$$C_{DCAN} = C_{Asp,0} \times M_{DCAN} \times \alpha_{DCAN} \times \frac{k_{DCAN1}}{k_{DCAN2} - k_{DCAN1}} \times (e^{-k_{DCAN1}t} - e^{-k_{DCAN2}t}) \quad (11)$$

其中: $C_{DCAN}$ —— $t$  时溶液中所检测出的 DCAN 质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$C_{Asp,0}$ ——Asp 的初始摩尔浓度,  $\text{mmol/L}$ , 本研究中取值为  $0.1 \text{ mmol/L}$ ;

$M_{DCAN}$ ——DCAN 的摩尔质量, 为  $110 \text{ g/mol}$ ;

$\alpha_{DCAN}$ ——DCAN 的反应系数;

$k_{DCAN1}$ 、 $k_{DCAN2}$ ——DCAN 的生成速率和水解速率常数,  $\text{h}^{-1}$ 。

由 2.1 节可知,在  $t_{\max}$  时 DCAN 达到浓度的最大值,将式(9)代入式(11),得式(12)。

$$C_{DCAN, \max} = C_{Asp,0} \times M_{DCAN} \times \alpha_{DCAN} \times \left( \frac{k_{DCAN1}}{k_{DCAN2}} \right)^{\frac{k_{DCAN2}}{k_{DCAN2} - k_{DCAN1}}} \quad (12)$$

根据式(11),用 Matlab 软件对其进行拟合,拟合结果如图 5 所示。由模拟结果可得,相关系数  $R^2$  为  $0.97$ ,  $\alpha_{DCAN}$  为  $0.012$ ,  $k_{DCAN1}$ 、 $k_{DCAN2}$  分别为  $0.9829$ 、 $0.0106 \text{ h}^{-1}$ ,说明 Asp 和氯反应生成 DCAN 的反应以及 DCAN 的水解反应均符合一级反应。DCAN 的生成速率常数明显大于水解速率常数,所以会呈现水溶液中检测的 DCAN 浓度先升高后降低的结果。利用式(12)计算,得到 DCAN 的最大质量浓度为  $125.4 \mu\text{g/L}$ ,对应的反应时间为  $4.66 \text{ h}$ 。

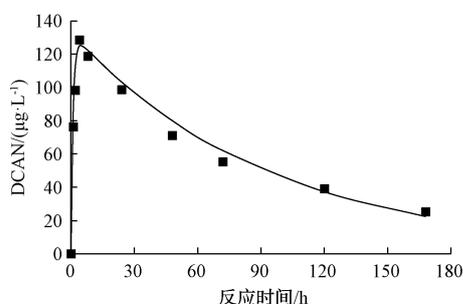


图 5 DCAN 连续一级反应随时间变化关系模拟曲线  
Fig. 5 Simulated Concentration-Time Curves for DCAN in Consecutive First-Order Reaction

该结果与 2.2 节的试验中 DCAN 于  $4 \text{ h}$  时达到最大质量浓度( $128.5 \mu\text{g/L}$ )的结果基本吻合。

通过一级连续反应动力学模拟 Asp 氯化生成 DCACAm 的相关系数较小,相关研究表明,DCACAm 并不是全部来源于 DCAN 的水解,也可能直接来源于氨基酸和氯的反应或者其他途径<sup>[19]</sup>。因此,这里假设 DCACAm 的生成途径有 2 种:一种是 Asp 和氯反应生成 DCAN,DCAN 进一步水解生成 DCACAm,即式(7)中的  $C_C$ ;另一种途径是 Asp 和氯反应后直接生成 DCACAm,即式(6)中的  $C_B$ 。但是,DCAN 的水解产物也不一定全部都是 DCACAm。

经过 DCAN 水解生成 DCACAm 的浓度  $C_{DCACAm-1}$ 、Asp 和氯反应后直接生成 DCACAm 的浓度  $C_{DCACAm-2}$ 、在溶液中检测到 DCACAm 的浓度  $C_{DCACAm}$  分别为式(13)~式(15),其中,  $C_{A,0-1}$  和  $C_{A,0-2}$  分别换算为  $C_{Asp,0} \times M_{DCACAm} \times \alpha_{DCAN} \times \alpha_{DCACAm-1}$  和  $C_{Asp,0} \times M_{DCACAm} \times \alpha_{DCACAm-2}$ 。

$$C_{DCACAm-1} = C_{Asp,0} \times M_{DCAN} \times \alpha_{DCAN} \times \alpha_{DCACAm-1} \times \left( 1 - \frac{k_{DCAN2}}{k_{DCAN2} - k_{DCAN1}} e^{-k_{DCAN1}t} + \frac{k_{DCAN1}}{k_{DCAN2} - k_{DCAN1}} e^{-k_{DCAN2}t} \right) \quad (13)$$

$$C_{DCACAm-2} = C_{Asp,0} \times M_{DCACAm} \times \alpha_{DCACAm-2} \times \frac{k_{DCACAm1}}{k_{DCACAm2} - k_{DCACAm1}} (e^{-k_{DCACAm1}t} - e^{-k_{DCACAm2}t}) \quad (14)$$

$$C_{DCACAm} = C_{DCACAm-1} + C_{DCACAm-2} \quad (15)$$

其中: $C_{DCACAm}$ —— $t$  时溶液中所检测出的 DCACAm 质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$C_{Asp,0}$ ——Asp 的初始摩尔浓度,  $\text{mmol/L}$ , 本研究中取值为  $0.1 \text{ mmol/L}$ ;

$M_{DCACAm}$ ——DCACAm 的摩尔质量,取值为  $128 \text{ g/mol}$ ;

$\alpha_{DCACAm-1}$ 、 $\alpha_{DCACAm-2}$ ——Asp 和氯反应生成 DCAN 后再水解生成 DCACAm、Asp 和氯反应直接生成 DCACAm 的反应系数;

$k_{DCACAm1}$ 、 $k_{DCACAm2}$ ——DCACAm 的生成速率、水解速率常数,  $\text{h}^{-1}$ 。

根据式(13)~式(15),用 Matlab 软件对其进行拟合的结果如图 6 所示。由拟合结果可得,相关系数  $R^2$  为  $0.73$ ,  $\alpha_{DCACAm-1}$ 、 $\alpha_{DCACAm-2}$  分别为  $0.091$ 、 $0.00024$ ,  $k_{DCACAm1}$ 、 $k_{DCACAm2}$  分别为  $0.6553$ 、 $0.00823 \text{ h}^{-1}$ 。

由上述数据可知, DCACAm 的相关系数明显没有 DCAN 的动力学模型高, 说明 DCAN 的水解除来源于 Asp 和氯反应直接生成 DCACAm 外, 可能还存在其他途径生成 DCACAm。但是, DCACAm 的生成速率常数明显高于水解速率常数, 这与 2.2 节研究中实际溶液里检测到的 DCACAm 浓度先上升后下降的趋势相符合。通过 Matlab 拟合得到 DCACAm 的最大质量浓度为 33.03  $\mu\text{g/L}$ , 相对应的反应时间为 7.61 h。在 2.2 节的经时变化试验中, DCACAm 的浓度在 8 h 时达到最大值 (34.9  $\mu\text{g/L}$ ), 与反应动力学模型所得的数据基本吻合。

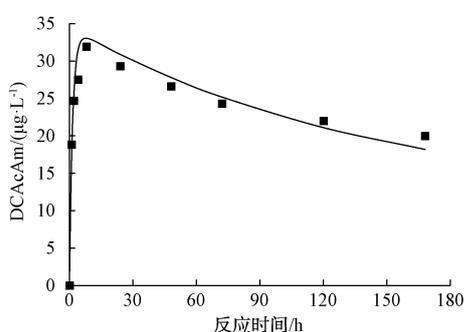


图 6 DCACAm 连续一级反应随时间变化关系模拟曲线

Fig. 6 Simulated Concentration-Time Curves for DCACAm in Consecutive First-Order Reaction

综上, 以 Asp 为前体物的氯化含氮消毒副产物 DCAN 和 DCACAm 的浓度变化符合一级连续反应动力学模型, 可由此有效确定 N-DBPs 的生成趋势, 为实际生产提供参考。

### 3 结论

本文以天然水体中普遍存在的内源性天然有机物 Asp 为 N-DBPs 前体物, 探究了 Asp 氯化生成 N-DBPs 经时变化规律, 解析了 N-DBPs 的水解特性, 并建立了氨基酸氯化生成 N-DBPs 的连续反应动力学模型, 得出以下结论。

(1) 随着 Asp 和氯反应时间的延长, DCAN、DCACAm 的质量浓度均呈现先升高后降低的趋势, 所出现最大值分别为 128.5、34.9  $\mu\text{g/L}$ , 对应时间分别为 4、8 h。反应溶液中并未检测出 NDMA 和 CNCl。

(2) DCAN、DCACAm 的水解反应均符合一级反应, 水解速率常数分别为 0.011、0.008  $\text{h}^{-1}$ , DCAN 相对于 DCACAm 来说更加不稳定。

(3) Asp 和氯反应生成 DCAN、DCACAm 均符合连续一级反应动力学, Asp 和氯反应生成 DCAN 的路径相对较单一, 所以一级反应动力学模型拟合度较高。而 DCACAm 不仅来源于 DCAN 的水解、Asp 和氯的反应生成, 也可能存在其他路径生成, 因此, 其一级反应动力学模型拟合度没有 DCAN 的高。通过拟合, DCAN、DCACAm 出现的最大值分别为 125.4、33.03  $\mu\text{g/L}$ , 所对应的反应时间分别为 4.66、7.61 h。

### 参考文献

- [1] GUI D, HE J, ZHANG X, et al. Potential association between exposure to legacy persistent organic pollutants and parasitic body burdens in indo-pacific finless porpoises from the pearl river estuary, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 785-792. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.249.
- [2] 高乃云, 楚文海, 徐斌. 从生成机制谈饮用水中新型消毒副产物的控制策略 [J]. *给水排水*, 2017(2): 1-5.
- [3] 牛志广, 孙媛媛, 张颖. 预氯化及常规工艺对消毒副产物的影响 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5142-5148.
- [4] DU Y, LV X T, WU Q Y, et al. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2017, 58: 51-63. DOI: 10.1016/j.jes.2017.01.013.
- [5] SHAH A D, MITCH W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and n-nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(1): 119-31.
- [6] 刘慧, 朱伟, 张全新. 饮用水氯化消毒副产物遗传毒性研究新进展 [J]. *环境卫生学杂志*, 2007, 34(6): 344-349.
- [7] 韦霄, 郑唯韡, 张东, 等. 饮用水未受控消毒副产物的遗传毒性和致癌性研究进展 [J]. *中华预防医学杂志*, 2009, 43(10): 920-923.
- [8] MEON B and KIRCHMAN D L. Dynamics and molecular composition of dissolved organic material during experimental phytoplankton blooms [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 75(3): 185-199.
- [9] CHU W H, GAO N Y, DENG Y, et al. Formation of chloroform during chlorination of alanine in drinking water [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(10): 1346-1351.
- [10] 宋芸, 李咏梅. 含氮消毒副产物及其前体物的控制研究进展 [J]. *环境工程*, 2012, 30(s2): 440-445.
- [11] 丁春生, 李乃军, 张涛, 等. 天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究 [J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1831-1836.

(下转第 95 页)

(3)综合考虑出水残留硬度和比能耗,确定中试试验条件下最优运行工况是停留时间为 4.0 min, 电流密度为 25.56 A/m<sup>2</sup>,此时出水残留硬度含量为 174.02 mg/L,能有效去除循环冷却水中的硬度,保证设备长期稳定运行,此时比能耗为 119.09 kW·h/kg。

(4)中试试验条件在相近的停留时间和电流密度条件下,能够取得相近的硬度去除率,表明阻垢剂的存在对除垢效果影响不大。

(5)SEM 表明阴极水垢形状不规则,而 XRD 分析表明极板水垢为方解石型的 CaCO<sub>3</sub>,与实验室小试相比,阻垢剂的存在显著影响了倒极除垢效果。

### 参考文献

- [ 1 ] SEO S J, JEON H G, LEE J K, et al. Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization ( CDI ) for water softening applications [ J ]. *Water Research*, 2010, 44 ( 7 ): 2267-2275.
- [ 2 ] ZARGA Y, BEN B H, GHAFFOUR N, et al. Study of calcium carbonate and sulfate co-precipitation [ J ]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 96: 33-41. DOI: 101016/j. ces. 201303028.
- [ 3 ] ARRAS W, GHAFFOUR N, HAMOU A. Performance evaluation of BWRO desalination plant—A case study [ J ]. *Desalination*, 2009, 235: 170-178. DOI: 101016/j. desal. 200802009.
- [ 4 ] HASSIN D, SIDORENKO G, SEMIAT R. Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system [ J ]. *Desalination*, 2010, 263: 285-289. DOI: 101016/j. desal. 201006036.
- [ 5 ] 曲秀丽. 电化学循环水的除垢研究 [ D ]. 大连: 大连海事大学, 2016.
- [ 6 ] 徐浩, 袁孟孟, 罗清林, 等. 电化学水垢去除技术中试实验研究 [ J ]. *工业水处理*, 2019, 39(7): 37-41.
- [ 7 ] 孙津鸿. 工业循环冷却水系统除垢方法试验研究 [ D ]. 天津: 天津大学, 2014.
- [ 8 ] 王蛟平. 循环冷却水电化学除垢动力学特性与工艺研究 [ D ]. 济南: 济南大学, 2019.
- [ 9 ] ZHANG C H, TANG J W, ZHAO G F, et al. Investigation on an electrochemical pilot equipment for water softening with an automatic descaling system; Parameter optimization and energy consumption analysis [ J ]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 276: 123178. DOI: 101016/j. jclepro. 2020123178.
- [ 10 ] CLAUWAERT P, PAEPE J D, JIANG F, et al. Electrochemical tap water softening: A zero chemical input approach [ J ]. *Water Research*, 2010, 169: 115-263. DOI: 101016/j. watres. 2019115263.
- [ 11 ] 刘思琦, 曹迪, 张娟娟, 等. 电絮凝对电厂循环冷却水中硬度的去除 [ J ]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 977-983.
- [ 12 ] KAI Z. Prevention of CaCO<sub>3</sub> scale formation by trace amounts of copper ( II ) in comparison to zinc ( II ) [ J ]. *Desalination*, 2010, 252: 60-65. DOI: 101016/j. desal. 200910025.
- [ 13 ] 王荣君. 循环冷却水微电解技术及其产业化应用 [ D ]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [ 12 ] CHEN W, LIU Z G, TAO H, et al. Factors affecting the formation of nitrogenous disinfection by-products during chlorination of aspartic acid in drinking water [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 575: 519-524. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2016. 09. 010.
- [ 13 ] PARK B S, PARK T J. Chemical kinetics of consecutive and parallel reactions both with a reversible first step [ J ]. *Bulletin Of the Korean Chemical Society*, 2015, 36(9): 2221-2223.
- [ 14 ] RAJEWSKI J, RELIGA P, GIERYCZ P. The possibility of using a mathematical model based on consecutive first-order reactions to describe the Cr( III ) ions pertraction in DCCLM system [ J ]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43(10): 5569-5585.
- [ 15 ] LI C J, GAO N Y, CHU W H, et al. Comparison of THMs and HANs formation potential from the chlorination of free and combined histidine and glycine [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 487-495. DOI: 10. 1016/j. cej. 2016. 08. 110.
- [ 16 ] SHI W D, WANG L, CHEN B Y. Kinetics, mechanisms, and influencing factors on the treatment of haloacetonitriles ( HANs ) in water by two household heating devices [ J ]. *Chemosphere*, 2017, 172: 278-285. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2017. 01. 017.
- [ 17 ] CHU W H, GAO N Y, DENG Y, et al. Precursors of dichloroacetamide, an emerging nitrogenous DBP formed during chlorination or chloramination [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10): 3908-3912.
- [ 18 ] SELBES M, SHAN J, K B S S, et al. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation potentials of amino acids [ M ]. Washington DC: American Chemical Society, 2015.
- [ 19 ] HUANG H, WU Q Y, HU H Y, et al. Dichloroacetonitrile and dichloroacetamide can form independently during chlorination and chloramination of drinking waters, model organic matters, and wastewater effluents [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(19): 10624-10631.

(上接第 50 页)