

自來水配水管線中轉折點加氯模式的研究

A Model of Breakpoint Reaction in Drinking Water Pipes

李連堯¹、盧重興²

摘 要

轉折點加氯法是自來水公司常用的加氯方法，其對於臭味的去除及殺菌效果的提高在各種相關文獻中已經獲得證實。但國內對於轉折點加氯後各種物質的變化情形的相關研究則不多見。

本研究是以數學模式預估配水管線轉折點加氯後自由餘氯、總餘氯、一氯胺、二氯胺、三氯胺濃度的變化情形。由模式模擬的結果得知，本模式的數值解與文獻中的實驗數據有不錯的一致性。本研究進一步利用靈敏度分析方法探討不同環境下如 pH 值、溫度、氯氮比及流速對自來水中氯濃度的影響。此研究結果除可提供自來水公司瞭解轉折點加氯法的化學反應及水質因子對餘氯分布的影響外，對於配水管線中水質的保護也有助益。

壹、前言

在自來水配水管線中，常會遇到兩個問題。第一個問題是關於水中的怪味、臭味、及雜質；另一個問題是細菌造成的水質惡化。為了有效控制這些問題，一般常以維持配水管線中足夠的餘氯濃度來解決。

在臺灣，氯是使用最廣泛使用的消毒劑。而為確保配水管線中餘氯的殘餘量，自來水公司必須要能夠預測餘氯濃度下降至最低標準的地方。一旦這個位置確定後，自來水公司必須以再注入氯或者是在水廠以較高的濃度注入方法來保持整個配水系統的餘氯需求。因此，餘氯濃度的變化是研究配水系統水質好壞的重要參數。

如果離開淨水廠的清水沒有含氮物質時，則加氯量與餘氯量大致相等，且以一階反應速率常數(k)即可描述自來水中餘氯濃度的變化情況。然而，在大部分淨水廠的清水中含氮物質卻經常見到。Van der Wende *et al.*(1989) 的報告中指出一般淨水廠清水中的氨氮及硝酸氮的濃度分別為 0.1 及 0.2 mg/L。此時如果加氯於自來水中時，很容易形成轉折點加氯，且會因結合餘氯的形成，而使一階反應速率模式不適用。

¹ 國立中興大學環境工程學系研究所博士班

² 國立中興大學環境工程學系教授

轉折點加氯法是利用加入過量的氯(此時氯與氨氮的莫耳比超過 1.5)，使其先與水中含有氯或有機氮的化合物進行完全氧化作用後，加氯量即可與水中餘氯量成正比。這個方法過去在自來水處理過程中常被廣泛地討論(Morris and Wei 1969; Pressley *et al.* 1972; Wei 1972; Saunier and Selleck 1979)，然而，在配水管線中的變化情形則少被討論。本研究的目的即在探討轉折點加氯的化學反應及餘氯在配水管線中的傳輸現象。而水質中一些影響餘氯的重要參數也將被分析研究，以期能進一步瞭解及掌控配水系統中餘氯的消耗情況。

貳、理論與模式推導

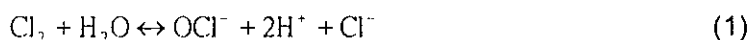
1. 基本假設

下面是推導配水管線中轉折點加氯模式時所做的一些假設：

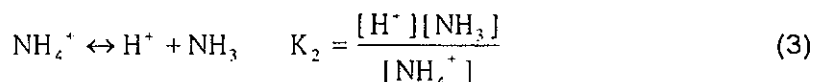
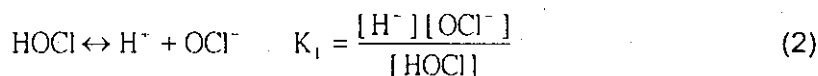
- (1) 在氯胺的生成過程中，反應物及生成物均是分子，亦即忽略離子的影響(Wei and Morris 1949)；
- (2) 每一個物質的擴散係數均為定值；
- (3) 氮氣為反應最終產物(Pressley *et al.* 1972)；
- (4) 水溫及 pH 值保持定值；
- (5) 在管線的入口處，氯及氨充分的混合，因此其濃度分布為定值；
- (6) 化學反應是在柱塞流或完全發展流的情況下進行；
- (7) 相對於軸向對流，軸向擴散可被乎略；
- (8) 不考慮氯離子的反應。

2. 化學反應

圖 1 顯示出在層流系統中氯與氨的化學反應方程式。當水中有氯出現時，會快速水解成 HOCl 及 HCl：



在轉折點反應時，HOCl 及 NH_4^+ 會發生解離反應，這些反應的方程式及其平衡常數表示式如下：



而 $\text{p}K_1$ 與 $\text{p}K_2$ 與水溫有關(Morris 1966; Emerson *et al.* 1975)：

$$pK_1 = \frac{3000.00}{T} - 10.0686 + 0.0253T \quad (4)$$

$$pK_2 = \frac{2729.92}{T} + 0.09018 \quad (5)$$

令 C 及 N 分別表示自由餘氯及氨氮的濃度，即

$$C = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] \quad (6)$$

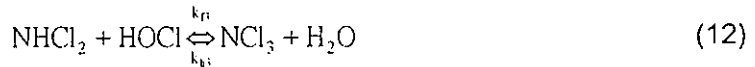
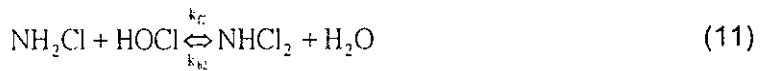
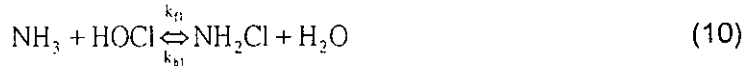
$$N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (7)$$

故水溫及 pH 值對 HOCl 的影響可由方程式(2)、(4)及(6)決定；而對 NH₃ 分佈的影響可由方程式(3)、(5)及(7)決定如下：

$$[\text{HOCl}] = \frac{C}{1 + K_1 / [\text{H}^+]} \quad (8)$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{N}{1 + [\text{H}^+] / K_2} \quad (9)$$

下列反應式為 HOCl 及 NH₃ 在水中進行無機氯胺的生成反應 (Morris and Issac 1981)：



當氯與氨的莫耳比超過為 1.5 時，NH₂Cl 會發生下列反應：



而 NHCl₂ 在水中會緩慢分解成中間產物 I (胺氮相關物) 及最終產物 P (如 N₂, HCl 及 H₂O)



假設胺氮氧化的最終產物只有氮氣，則中間產物 I 將快速進行下列兩個反應 (Morris and Wei 1969; White 1896)：



而氯-氯系統間的相關反應速率表示式及其常數如表 1 所示(Morris and Issac 1981; Leao 1981; Leao and Selleck 1981)。

3. 質量平衡方程式

考慮物種 j 在平均流速 U_{av} 穩定態的圓形管中，其傳輸現象可以下列方程式表示：

$$U_{av} f(r) \frac{\partial C_j}{\partial z} = \frac{D_j}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) \quad (17)$$

結合方程式(17)與前面所提到的化學反應式(方程式(10)至(16))，則在管中各物質的質量平衡方程式可表示如下：

自由餘氯(C)：

$$U_{av} f(r) \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{D_c}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - k_{11} C_1 C_2 + k_{11} C_3 - k_{12} C_1 C_3 + k_{12} C_4 - k_{13} C_1 C_4 + k_{13} C_5 - k_1 C \quad (18)$$

總氯氮(N)：

$$U_{av} f(r) \frac{\partial N}{\partial z} = \frac{D_N}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial N}{\partial r} \right) - k_{11} C_1 C_2 + k_{11} C_3 - k_{12} C_1 C_3 + k_{12} C_4 + k_{13} C_5 - k_2 N \quad (19)$$

一氯胺(C₃)：

$$U_{av} f(r) \frac{\partial C_3}{\partial z} = \frac{D_3}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_3}{\partial r} \right) + k_{11} C_1 C_2 - k_{11} C_3 - k_{12} C_1 C_3 + k_{12} C_4 + k_{13} C_2 C_4 - k_{13} C_3 C_3 - k_{12} C_3 C_6 - k_3 C_3 \quad (20)$$

二氯胺(C₄)：

$$U_{av} f(r) \frac{\partial C_4}{\partial z} = \frac{D_4}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_4}{\partial r} \right) + k_{12} C_1 C_3 - k_{12} C_4 - k_{13} C_1 C_4 + k_{13} C_5 - k_{12} C_2 C_4 + k_{13} C_3 C_3 - k_{11} C_4 - k_{13} C_4 C_6 - k_4 C_4 \quad (21)$$

三氯胺(C₅)：

$$U_{av}f(r)\frac{\partial C_5}{\partial z} = \frac{D_5}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C_5}{\partial r}\right) + k_{d1}C_1C_4 - k_{d3}C_5 - k_5C_5 \quad (22)$$

中間產物 I (C₆) :

$$U_{av}f(r)\frac{\partial C_6}{\partial z} = \frac{D_6}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C_6}{\partial r}\right) + k_{d1}C_4 - k_{d2}C_3C_6 - k_{d3}C_4C_6 - k_6C_6 \quad (23)$$

而其邊界條件為 :

$$\begin{aligned} z=0, \quad C=C_0, \quad N=N_0, \quad C_{3-6}=0 & \quad \text{at } 0 \leq r \leq R \\ r=0, \quad \partial C/\partial r = \partial N/\partial r = \partial C_{3-6}/\partial r = 0 & \quad \text{at } 0 \leq z \\ r=R, \quad D_r \partial C/\partial r = -V_{d1}C, \quad D_N \partial N/\partial r = -V_{d2}N, \\ D_j \partial C_j/\partial r = -V_{dj}C_j \quad (j=3,4,5,6) & \quad \text{at } 0 \leq z \end{aligned} \quad (24)$$

依管壁的特性，餘氣的消耗可分成三種不同的情況：

(a) 完全反應： $V_{dj} \rightarrow \infty$ or $C=N=C_{3-6}=0$

(b) 不反應： $V_{dj}=0$ or $\partial C/\partial r = \partial N/\partial r = \partial C_{3-6}/\partial r = 0$

(c) 部分反應： V_{dj} 為一常數

方程式(18)至(23)及邊界條件形成描述管線中轉折點加氣的偏微分方程組(PDEs)。在徑向上取 M 點利用外顯有限差分法，可將 6 個 PDEs 轉成 $6 \times M$ 個常微分方程組(ODEs)，再利用 IMSL(1987)中的 DIVPAG 副程式求得其解。接著利用混杯濃度的定義，求出配水管線中位置 z 的平均濃度

$$C_{avcm}(z) = \frac{\int_0^R C(r,z)U_{av}f(r)rdr}{\int_0^R U_{av}f(r)rdr} \quad (25)$$

參、結果與討論

1. 模式驗證

模式驗證是選擇 Saunier 和 Selleck(1997)研究的實驗系統。其管線為 PVC 管，13200 公分長，直徑為 1.9 公分，進流流量 $120\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ，此時流速為 42.3cm s^{-1} ，雷諾數為 8380。

從前述可知流況為紊流，因此必須考慮渦流擴散係數，根據 Edwards 等人(1979)的研究，可計算如下：

$$D_{eddy} = 1.233 \times 10^{-2} U_{av} R = 0.495 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}。$$

因為氯和有機物及微生物間的反應速率與氯和氯之間的反應速率相比較下是可以被忽略的，所以 k_f 均等於零。且因此實驗的管壁為 PVC 材質，其與餘氯間的反應速率非常微小(約 10^{-6}cm s^{-1})，故又可忽略餘氯在管壁的消耗(即 $V_{d1} = 0$)。

在以表 1 中的 k_{d1} 及 k_{r3} 值代入求解方程式時，會發生模式模擬結果偏離實驗值，其可能原因有二：

- (1) 速率常數 k_{d1} 是在較多氯的環境下(氯氮莫耳比小於 1.5)量測的；
- (2) 文獻中 k_{r3} 的量測是在 pH 值小於 4.6，而此會因為 HOCl 濃度的增加及 NCl_3 的產生造成 NHCl_2 的不穩定。

因此，本研究改以 Wei(1972)所提出的 k_{d1} 值，此值比表 1 中值大 100 至 1000 倍，而 k_{r3} 也採用 Wei(1972)以試誤法所求得的最佳值，整理如表 2。

圖 2、圖 3 及圖 4 為使用表 2 中的 k_{d1} 及 k_{r3} 值所模擬的結果，由圖可看出本研究模擬結果與實驗值相當符合。

2. 靈敏度分析

水溫、pH 值、初始氯氮濃度以及氯-氮莫耳比等，均是影響消毒劑濃度分布的重要因子。另外，數值方法、進流流量及 K_{d1} 、 K_{r3} 值，也可能是重要的因子。

為了求得適當的 Δr 、 Δz 值(數值法求解時)，本研究嘗試假設餘氯與管壁的作用為完全反應(即 $C_f=0$ at $r=R$)的情形下，改變 Δr 、 Δz 值以觀察模擬結果的收斂性。由重覆研究的結果發現，徑向最適當的分割點數為 20 點，而軸向的 Δz 因取 10^{-1} 到 10^{-3}cm 的結果相同，故以 10^{-1}cm 為最適當分析距離。這同時也表示此研究之數值模擬方法是可靠且穩定的。

從圖 5a 可看出水溫對自由餘氯與 NH_2Cl 之影響。從圖 5b 則可看出水溫對總餘氯、 NHCl_2 和 NCl_3 的影響。如圖所示，改變溫度對自由餘氯並無太大影響；而在高溫時 NH_2Cl 和 NHCl_2 則較低，此結果亦證明總餘氯的消耗速率會隨溫度下降而減緩。

圖 6 是 pH 值由 6.6 上升至 8.6 時餘氯與氯胺的變化情形。由圖 6a 可看出在高 pH 值時，自由餘氯及 NH_2Cl 的濃度也較高，這是因為高 pH 時 HOCl 濃度較低，造成自由餘氯的消耗速率也較低，而 NH_2Cl 則是因在高 pH 時 NH_3 的濃度較高，而造成其生成速率較快所致。另外圖 6b 顯示出當 pH 值降低時，會因氯氮變成氯胺的反應趨勢(即 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3$)，而使總餘氯、 NHCl_2 和 NCl_3 濃度較高(Wolfe et al. 1984)。

初始總氯氮(N_i)及初始氯氮莫耳比(C_0/N_0)的靈敏度分析結果如圖 7、圖 8 及圖 9。圖 7 則顯示在 C_0/N_0 值為 2.77 時，不同的初始氯氮濃度值(N_i)對各物種濃度的影響；圖 8 及圖 9 則是 $C_0/N_0=1.77$ 、2.77 及 3.77 下， $N_i=1.02 \text{mgL}^{-1}$ 和 $C_i=14.3 \text{mgL}^{-1}$ 時各物種濃度的變化情形。由這些圖可知，在固定 C_0/N_0 值時，當 N_i 值增加時，自由餘氯和 NH_2Cl 較少，這是因為 NH_2Cl 和 NHCl_2 的生成反應為二階反應，而它們的

分解反應為一階反應，造成在高 N_i 時，自由餘氯和 NH_2Cl 的消耗速率會增加。若固定 N_i 值，改變 C_0/N_0 值時，當 C_0/N_0 值增加時，產生較高的自由餘氯濃度和較低的 NH_2Cl ，這是因為當 C_0/N_0 值超過 1.5 時，增加的氯劑量會完全轉變成自由餘氯(White 1986)，而過多的氯會促使所產生的 NH_2Cl 反應生成 $NHCl_2$ 和 NH_3 。而固定 C_i ，改變 C_0/N_0 值的情況下，在低 C_0/N_0 值時，因 NH_3 濃度較高會導致 NH_3 與 $HOCl$ 的反應，而使 NH_2Cl 濃度上升及自由餘氯濃度較低。另外，觀察 $NHCl_2$ 濃度變化的情形，可發現在高初始氯氣濃度(圖 7b)及高初始氯氣莫耳比(圖 9b)的情況下，不論條件如何， $NHCl_2$ 的濃度均在配水管入口處附近為最高，但在後來因消耗速率的增加而使其濃度降低，此結果與 Wei 及 Morris(1974)的實驗相同。而在 NCl_3 濃度變化的情形方面，由圖 7b、圖 8b、圖 9b 可知，自來水中的 NCl_3 在高初始氯氣濃度及高初始氯氣莫耳比下會有較高的濃度；但在自由餘氯方面，當 C_0/N_0 較高及 N_i 濃度較低時其才會出現較高濃度。

圖 10 是流量為 30、120、240 cm^3s^{-1} 的情形下各物質變化的情形。其中流量為 30 cm^3s^{-1} (雷諾數=2095)可視為層流反應器，在此情形下分子擴散係數比渦流擴散係數重要。而分子擴散係數可由文獻中查出(Lu 1991)。由圖 10 可看出總餘氯、自由餘氯、 NH_2Cl 及 $NHCl_2$ 的濃度均與流速成正比，這是因為高流速時，其水力停留時間不足產生較多的消耗反應所致，然此也導致 NCl_3 因生成時間不夠而濃度較低的現象。最後，考慮反應速率常數 K_{R3} 及 K_{d1} 值對物種濃度的影響。由圖 11 則可看出在 K_{R3} 、 K_{d1} 值較大時，總氯及氯氣濃度較低，但自由餘氯濃度較高。

3. 現場應用

當自來水配水系統中發生轉折點加氯反應時，消毒劑本身的化學組成就會對水質造成影響。如 Montgomery (1985)及 White (1986)提到， $NHCl_2$ 和 NCl_3 的消毒效果不好且會產生臭味和不好的味覺，因此必須避免其生成。LeChevallier *et al.* (1988)則發現 NH_2Cl 對配水管管壁的生物膜能有效的控制，因此在管線中維持適量的 NH_2Cl 實屬必要。此外，氯雖能夠有效地控制懸浮性微生物的生長，然其所產生的一些副產物，如 THMs 已證明對人體有致癌性。因此發展一個能用來估算配水系統中所含最佳自由餘氯及 NH_2Cl 的模式，以便能有效控制自來水水質實在有其必要性。而根據前面的靈敏度分析結果，也可得到現場操作時的參考標準。

在水溫方面，溫度對自由餘氯的影響不大，但在較高的溫度下會因反應速的增加，造成較低結合餘氯濃度的殘餘，此會造成配水系統管壁上的微生物再生成。這結果與 Plowman 及 Rademacher(1958)的研中所提到夏天時結合餘氯濃度較低的研究結果類似。此外，當溫度上升時，也會造成管壁腐蝕速率的增加(Montgomery 1985)。故為了預防在高溫時的不良影響，可利用降低 C_0/N_0 值產生較多的 NH_2Cl 來解決管壁生物的再生成及調整 pH 值來減少腐蝕的發生。

在 pH 值方面，高 pH 值時可產生較多的自由餘氯和 NH_2Cl ，並可減少水中不好的味覺、臭味及鐵管的腐蝕(Montgomery 1985)等，但相對的容易增加 THMs 的形成(White 1986)及降低消毒效力等。因此最佳 pH 值的選擇是必須根據個配水系統水質的情況來決定。

在初始總氯氮濃度方面，其對於自由餘氯的影響較小但對結合餘氯的影響較大。對於含有高初始總氯氮濃度的自來水中，會因最終反應物質如氯氣及 NCl_3 的相對增高而降低消毒能力。故在實際應用上必須防止含高初始總氯氮濃度的自來水進入配水系統。

在初始氯氮莫耳比方面，其對於自由及結合餘氯的濃度影響均很大。降低 C_0/N_0 比至 1.77 以下，會降低自由餘氯濃度，但會增加 NH_2Cl 濃度，因此低 C_0/N_0 值可視為控制管壁上微生物再生成的一種方法，而在高 C_0/N_0 值時可用來抑制懸浮性細菌。因此，選擇一最佳 C_0/N_0 值，使配水系統保持適當的自由餘氯及 NH_2Cl 量，可防止配水管中水質的惡化。

在流速方面，一些流速較慢的區段(如管線死端及末端)，除會造成消毒劑濃度的降低外，也會造成水中微粒沈澱，提供微生物的生長場所，進而導致配水管中生物膜再生成的現象發生。因此，必須經常清洗一些流速較慢的配水區段。

肆、結論

此研究是建立配水管線中轉折點加氯反應的數學模式，然後以文獻中的實驗數據來驗證模式的準確性，並對各重要參數對模式的影響作一系列的靈敏度分析。根據此研究結果，提出下列幾項建議：

1. 在高溫時，可以用低氯氮莫耳比來產生較多的 NH_2Cl ；
2. 必須根據配水系統中的水質，來決定最佳 pH 值；
3. 須預防含較高初始氯氮濃度的自來水進入配水系統；
4. 最佳氯氮莫耳比的選擇，也須根據配水系統的環境條件；
5. 對於死端、管線末端於固定時間間隔後，進行沖洗；
6. 從此研究可選擇出適當的再加氯位置。

最後，為使此模式更加完備， k_{d1} 、 k_{r3} 的值及消毒劑與配水管壁反應的動力學仍需更多的實驗支持。另外，一些速率常數(如 k_{h2} ， k_{dm} ， k_{d1} ， k_{d2} 和 k_{d3}) 在 25°C 以外的資料也應該獲得。

誌謝

本研究承蒙國科會部份經費補助(NSC 86-2211-E-005-013)，特此誌謝。

符號說明

C	: 自由餘氯的莫耳濃度
C_i	: 初始自由餘氯濃度
C_0	: 初始自由餘氯莫耳濃度
C_{1-6}	: HOCl 、 NH_3 、 NH_2Cl 、 NHCl_2 、 NCl_3 及 I 的莫耳濃度
C_{avem}	: 物質的混杯平均濃度

D_{3-6}	: NH_2Cl 、 NHCl_2 、 NCl_3 及 I 的有效擴散係數
D_c	: 自由餘氯的有效擴散係數
D_n	: 總胺氮的有效擴散係數
$f(r)$: 流況參數。若水流為層流時 $f(r) = 2[1 - (r/r_0)^2]$; 為紊流時 $f(r) = 1$
I	: 中間產物
k	: 分別表示 C 、 N 及 C_{3-6} 與其它有機物或微生物的的一階消耗率
K_1	: HOCl 的平衡常數
K_2	: NH_4^+ 的平衡常數
N	: 總氮的莫耳濃度
N_i	: 初始總氮的濃度
N_0	: 初始總氮的莫耳濃度
P	: N_2 、 HCl 、 H_2O 的最終產物的總和
R	: 管半徑
r	: 距管中心的徑向距離
T	: 水溫
U_{av}	: 管中的平均流速
V_{dj}	: 管壁消耗速率
z	: 管中軸向距離
Δr	: 徑向的格點大小
Δz	: 軸向的格點大小

參考文獻

- Biswas, P.; Lu, C.S.; Clark, R.M. A model for chlorine concentration decay in drinking water distribution pipes. *Wat. Res.* 27,1715-1724;1993.
- Edwards, D.K.; Denny V.E.; Mills, A.F. *Transfer processes: an introduction to diffusion, convection and radiation*. New York, NY: McGraw-Hill Inc.;1979.
- Emerson, K.; Russo, R.C.; Lund, R.E.; Thurston, R.V. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *J.Fish. Res. Bd.Can.* 32: 2379; 1975.
- Haas, C.N.; Karra, S.B. Kinetics of wastewater chlorine demand exertion. *J. water pollut. Control Fed.* 56:170 ;1984.
- IMSL(International Mathematics and Statistical Libraries). Contents Document, Vol. 2, Version 1.0, Houston, Texas;1987.
- Leao, S.F. Chemistry of combined chlorine: reactions of substitution and redox. Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, CA; 1981.
- Leao, S.F.; Selleck, R.E. Chemistry of combined residual chlorination. In: Jolly, R.L. et al. *Water chlorination, environmental impact and health effects*, Vol. 4, Chap. 9. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science; 1981.

- Lu, C.S. Theoretical study of particle, chemical and microbial transport in drinking water distribution systems . Ph.D. Thesis, University of Cincinnati, Cincinnati, OH;1991.
- McGuire, M.; Meadows R. A progress report of American Water Works Association, Research Foundation Trihalomethane Survey Report. Presented at conference on current research in drinking water treatment, Cincinnati, OH;1987. Available from: AWWARF, Cincinnati, OH.
- Montgomery, J.M. Water treatment principles and design. New York, NY: Wiley-Interscience Publication; 1985.
- Morris, J.C.; Wei, I. Chlorine-ammonia breakpoint reactions: model mechanisms and computer simulation. Presented at annual meeting, Am. Chem. Soc., Minneapolis, MN;1969. Available from 5 °C to 35 °C. *J. Phys. Chem.* 70: 3798-3805; 1966.
- Morris, J.C.; Issac, R.A. A critical review of kinetic and thermodynamic constants for the aqueous chlorine-ammonia system. In: Jolley, R.L. et al., eds. Water chlorination, environmental impact and health effects, Vol. 4, Chap. 2. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science; 1981.
- Plowman, H.L.; Redemacher, J.M. Persistence of combined available chlorine residual in Gray-Hobart distribution system. *J. Am. Water Works Assoc.* 50:1250; 1958.
- Pressley, T.A.; Dolloff, F.B.; Roan, S.G. Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination. *Envir. Sci. Technol.* 6: 622-628; 1972.
- Saunier B.M.; Selleck, R.E. Kinetics of breakpoint chlorination in continuous flow systems. *J. Am. Water Works Assoc.* 71: 164-172; 1979.
- Van der Wenda, E.; Characklis, W.G.; Smith, D.B. Biofilm and bacterial drinking water quality. *Wat. Res.* 23: 1313; 1989.
- Wei I.; Morris, J.C. kinetic studies on the chloramines. I: the rates of formation of monochloramine, N-chlordimethylamine. *J. Am. Chem. Soc.* 71: 1664-1671; 1949.
- Wei I.; Morris, J.C. kinetic studies on the chlorine-ammonia breakpoint reaction: Kinetics and mechanism. Ph.D. Thesis, Harvard University, Cambridge, MA;1972.
- Wei I.; Morris, J.C. Dynamics of breakpoint chlorination, In: Rubin, A.J., ed. Chemistry of Water supply, treatment and distribution. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science;1974.
- White, G.C. Handbook of chlorination. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Co., 1986.
- Wolfe, R.L.; Ward, N.R.; Olson, B.H. Inorganic chloramines as drinking water disinfectants: a review. *J. Am. Water Works Assoc.* 76: 74-88; 1984.

表 1 氯氮系統中各反應方程式的反應速率表示式與反應速率常數值

Rate constant	Arrhenius expression	Rate constant at 25 °C	Rate expression	References
$k_{r1}, M^{-1} s^{-1}$	$6.60 \times 10^8 \exp(-1510/T)$	4.20×10^6	$k_{r1} [NH_3] [HOCl]$	(M&I)
k_{h1}, s^{-1}	$1.38 \times 10^8 \exp(-8800/T)$	2.10×10^{-5}	$k_{h1} [NH_2Cl]$	(M&I)
$k_{r2}, M^{-1} s^{-1}$	$3.00 \times 10^5 \exp(-2010/T)$	3.50×10^2	$k_{r2} [NH_2Cl] [HOCl]$	(M&I)
k_{h2}, s^{-1}		7.60×10^{-7}	$k_{h2} [NHCl_2]$	(M&I)
$k_{r3}, M^{-1} s^{-1}$	$2.00 \times 10^5 \exp(-3420/T)$	2.1	$k_{r3} [NHCl_2] [HOCl]$	(M&I)
k_{h3}, s^{-1}	$5.10 \times 10^3 \exp(-5530/T)$	4.50×10^{-5}	$k_{h3} [NCl_3]$	(M&I)
$k_{md}, M^{-1} s^{-1}$	$8.00 \times 10^1 \exp(-2160/T)$	5.60×10^{-2}	$k_{md} [NH_2Cl] [NH_2Cl]$	(M&I)
$k_{dm}, M^{-1} s^{-1}$		24.0	$k_{dm} [NHCl_2] [NH_3]$	(M&I)
$k_{d1}, M^{-1} s^{-1}$		2.77×10^2	$k_{d1} [NHCl_2] [OH^{-1}]$	(L&S)
$k_{d2}, M^{-1} s^{-1}$		8.33×10^3	$k_{d2} [I] [NH_2Cl]$	(L&S)
$k_{d3}, M^{-1} s^{-1}$		2.78×10^4	$k_{d3} [I] [NHCl_2]$	(L&S)

M&I (Morris and Issac 1981); L&S (Leao and Selleck 1981)

表 2 配水管中轉折點加氯法的模擬條件

Figure No.	pH	T, °K	$N_i, mg/L$	C_o/N_o	$k_{d1}, M^{-1} s^{-1}$	$k_{r3}, M^{-1} s^{-1}$
2	7.20	288.3	0.95	1.97	4.0×10^4	20
3	7.60	288.5	1.02	2.77	5.5×10^4	40
4	8.10	288.4	0.98	1.94	2.0×10^4	100

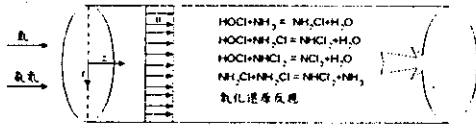


圖 1 柱塞流反應器中轉折點加氯反應示意圖

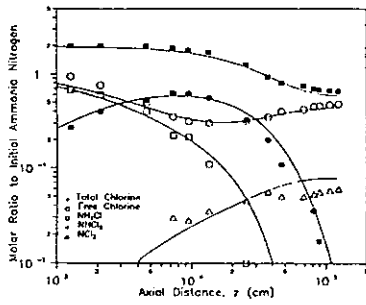


圖 2 各物種在柱塞流配水管中的模擬情形。
(圖中直線為模擬值；黑點為實驗值)

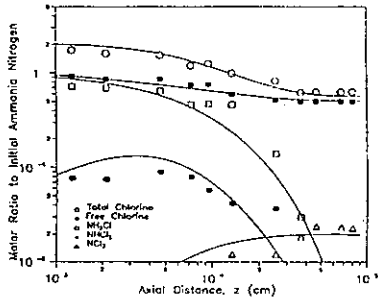


圖 3 各物種在柱塞流配水管中的模擬情形。
(圖中直線為模擬值；黑點為實驗值)

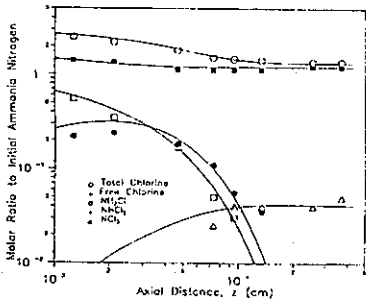


圖 4 各物種在柱塞流配水管中的模擬情形。
(圖中直線為模擬值；黑點為實驗值)

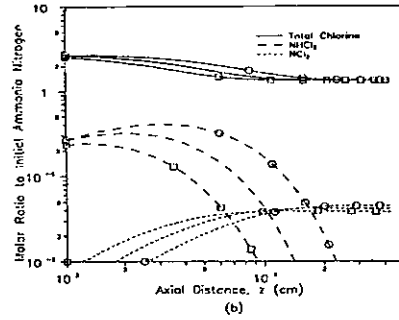
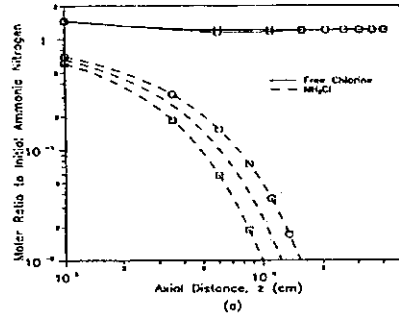


圖 5 水溫對各物種濃度的影響
(a)自由餘氯及 NH_2Cl ；(b)總餘氯， NHCl_2 及 NCl_3
○=278 °K；□=298 °K；無=288.5 °K

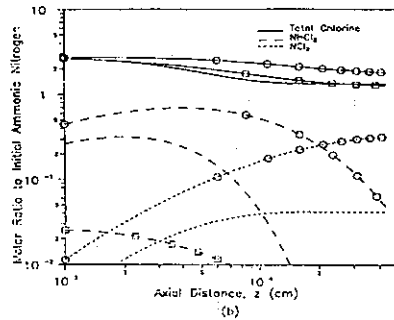
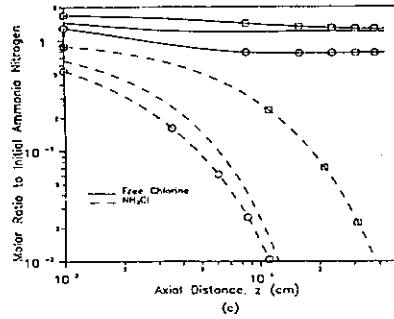


圖 6 pH 值對各物種濃度的影響
(a)自由餘氯及 NH_2Cl ；(b)總餘氯， NHCl_2 及 NCl_3
○=6.6；□=8.6；無=7.6

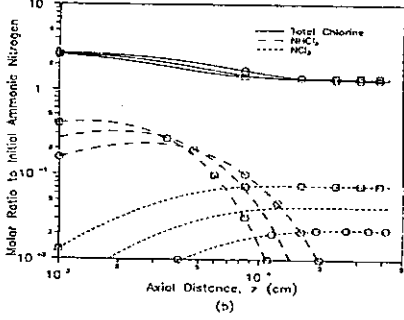
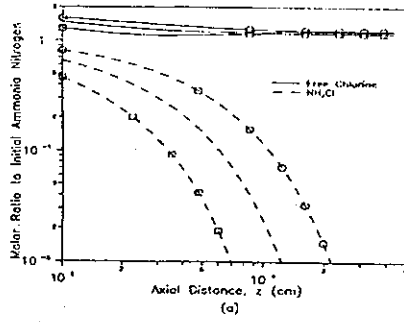


圖 7 初始氯氮濃度對各物種濃度的影響
(a)自由餘氯及 NH_2Cl ; (b)總餘氯, NHCl_2 及 NCl_3
 $\bigcirc=0.51 \text{ mgL}^{-1}$; $\square=2.04 \text{ mgL}^{-1}$; 無= 1.02 mgL^{-1}

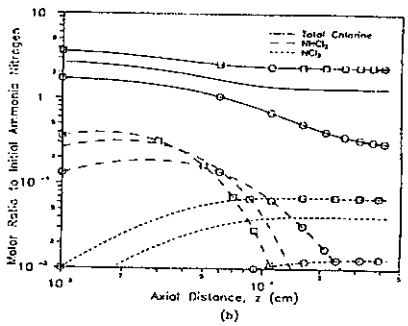
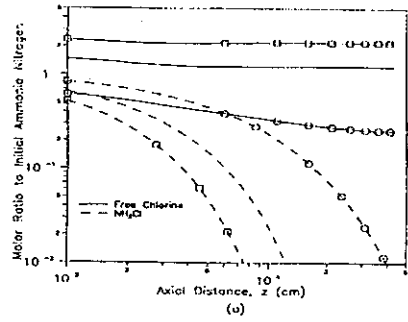


圖 9 初始氯氮莫耳比($C_i=14.3 \text{ mgL}^{-1}$)對各物種的影響
(a)自由餘氯及 NH_2Cl ; (b)總餘氯, NHCl_2 及 NCl_3
 $\bigcirc=1.77$; $\square=3.77$; 無= 2.77

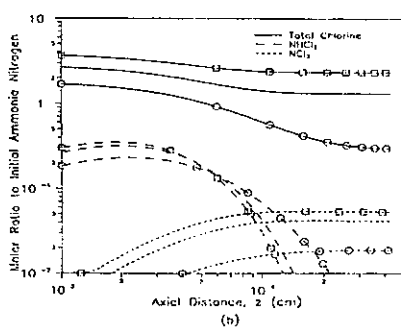
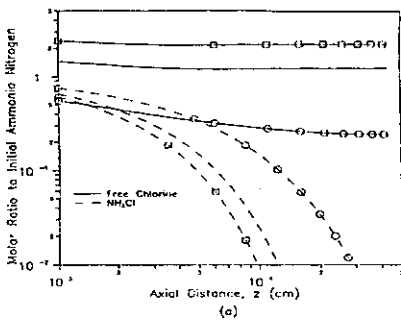


圖 8 初始氯氮莫耳比($N_i=1.02 \text{ mgL}^{-1}$)對各物種的影響
(a)自由餘氯及 NH_2Cl ; (b)總餘氯, NHCl_2 及 NCl_3
 $\bigcirc=1.77$; $\square=3.77$; 無= 2.77

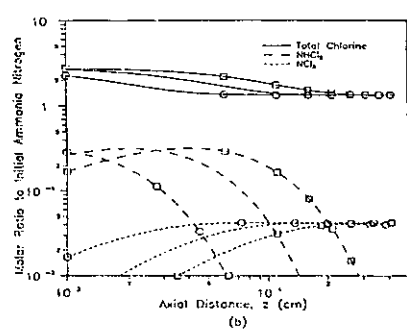
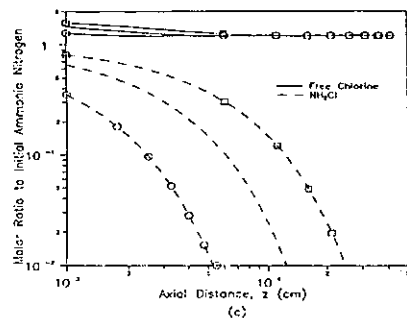


圖 10 進流流量對各物種濃度的影響
(a)自由餘氯及 NH_2Cl ; (b)總餘氯, NHCl_2 及 NCl_3
 $\bigcirc=30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\square=240 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; 無= $120 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

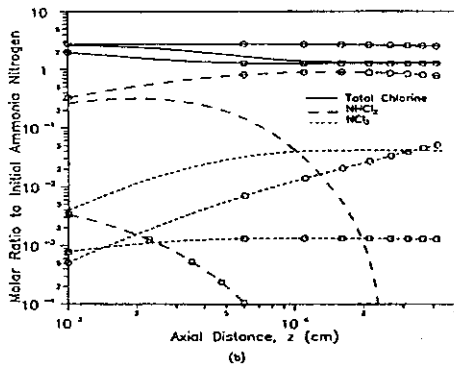
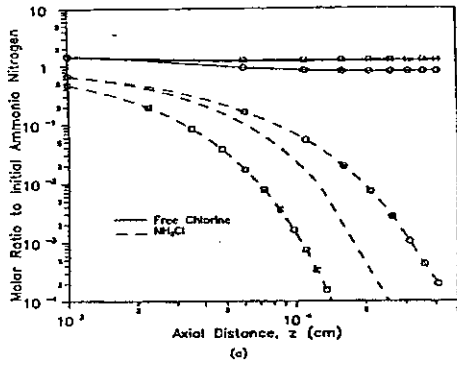


圖 11 k_{13} 及 k_{14} 對各物種濃度的影響
 (a)自由餘氯及 NH_2Cl ; (b)總餘氯, NHCl_2 及 NCl_3
 ○: $k_{13}=2.1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{14}=2.77 \times 10^2 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$; □:
 $k_{13}=100\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{14}=5.5 \times 10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$; △: $k_{13}=40\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
 $k_{14}=5.5 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$