

王为易, 张天阳, 徐斌, 等. 预氧化-粉末活性炭耦合工艺对水中碘离子的去除机制与效能[J]. 净水技术, 2026, 45(3): 95-102.

Wang W Y, Zhang T Y, Xu B, et al. Mechanism and efficiency of coupled process of preoxidation-PAC for iodide ions removal in water [J]. Water Purification Technology, 2026, 45(3): 95-102.

预氧化-粉末活性炭耦合工艺对水中碘离子的去除机制与效能

王为易¹, 张天阳¹, 徐斌^{1,*}, 王曦², 何嘉³, 王少华³, 陈松⁴

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学建筑设计研究院<集团>有限公司, 上海 200092; 3. 中建安装集团有限公司, 江苏南京 210046; 4. 连云港市自来水有限责任公司, 江苏连云港 222006)

摘要 【目的】长期饮用碘浓度过高的水可能引发甲状腺相关疾病,同时水中的碘离子(I^-)在消毒过程中会生成高毒性的碘代消毒副产物(I-DBPs),因此亟需开发一种高效经济的除碘工艺,以降低其过量摄入风险与消毒衍生的风险。【方法】本文构建了预氧化-粉末活性炭(PAC)耦合工艺,通过一氯胺(NH_2Cl)适度预氧化 I^- 生成活性碘(HOI/I_2),进而通过PAC吸附去除。系统考察了氧化剂种类、投加比、pH及腐植酸(HA)等因素对碘形态转化与去除效能的影响,并考察工艺对碘代甲烷(I-THMs)生成潜能的控制效果。【结果】 NH_2Cl 可以将 I^- 高效氧化生成 HOI/I_2 ,而不会将其过度氧化生成碘酸盐(IO_3^-)。碱性环境与HA的存在会一定程度上抑制 I^- 的氧化,但可以通过提高 NH_2Cl 剂量优化氧化效果。在 $C_{NH_2Cl} : C_{I^-} = 3.0$ 、PAC质量浓度为20 mg/L条件下,耦合工艺在60 min内对 I^- 去除率可达86.4%,在HA质量浓度为3 mg/L时仍可达到83.6%的去除率,同时削减了70%~86%的I-THMs生成潜能。工艺药剂成本约为0.139元/(t水)。【结论】此工艺通过适度氧化与PAC吸附的协同作用,实现了水中 I^- 的高效去除与I-DBPs的有效控制,兼具高效性、环境适应性与经济性,为高碘饮用水及应急条件下的水质安全保障提供了可行的技术方案。

关键词 高碘水 氯胺 粉末活性炭(PAC) 预氧化 吸附

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)03-0095-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.03.009

Mechanism and Efficiency of Coupled Process of Preoxidation-PAC for Iodide Ions Removal in Water

Wang Weiyi¹, Zhang Tianyang¹, Xu Bin^{1,*}, Wang Xi², He Jia³, Wang Shaohua³, Chen Song⁴

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Tongji Architectural Design <Group> Co., Ltd., Shanghai 200092, China;

3. China Construction Industrial & Energy Engineering Group Co., Ltd., Nanjing 210046, China;

4. Lianyungang Water Supply Co., Ltd., Lianyungang 222006, China)

Abstract [Objective] Excessive iodine intake from drinking water can lead to thyroid disorders, while iodide (I^-) can be transformed during disinfection into highly toxic iodinated-disinfection by-products (I-DBPs). Therefore, an efficient and economical iodine removal process is urgently needed to reduce the risks of excessive intake and disinfection-derived hazards. [Methods] A coupled process of pre-oxidation and powdered activated carbon (PAC) was developed. I^- was moderately pre-oxidized by monochloramine (NH_2Cl) to generate reactive iodine species (HOI/I_2), which were subsequently removed by PAC adsorption. The effects of oxidant type, dosage ratio, pH, and humic acid (HA) on iodine speciation transformation and removal efficiency were systematically investigated, and the control effect of the process on I-THMs formation potential was examined. [Results] NH_2Cl efficiently oxidized I^- to HOI/I_2 without over-oxidation to iodate (IO_3^-). Alkaline conditions and the presence of HA inhibited the

[收稿日期] 2025-08-28

[基金项目] 国家自然科学基金(52370017,52270010);中央高校基本科研业务费专项资金(22120250466);同济大学建筑设计研究院(集团)有限公司科研项目(2023J-JB10)

[作者简介] 王为易(2000—),男,硕士研究生,研究方向为水中碘物种形态转化与去除,E-mail:2211274@tongji.edu.cn。

[通信作者] 徐斌(1976—),男,博士生导师,研究方向为饮用水处理理论与技术,E-mail:tjwenwu@tongji.edu.cn。

oxidation of I^- to some extent, but the oxidation efficiency could be optimized by increasing NH_2Cl dosage. Under the conditions of $C_{NH_2Cl} : C_{I^-} = 3.0$ and 20 mg/L PAC, the coupled process achieved 86.4% I^- removal within 60 min. The removal efficiency remained at 83.6% even when HA mass concentration was 3 mg/L, while the iodo-trihalomethanes (I-THMs) formation potential was reduced by 70%–86%. The reagent cost of the process was approximately 0.139 yuan per ton in water. [**Conclusion**] This process achieves efficient removal of I^- and effective control of I-DBPs through the synergistic effect of moderate oxidation and PAC adsorption. It combines high efficiency, environmental adaptability, and economic feasibility, providing a viable technical solution for water quality safety assurance in high-iodine drinking water treatment and emergency conditions.

Keywords high-iodine water chloramine powdered activated carbon (PAC) preoxidation adsorption

碘是人体的必需微量元素之一,广泛存在于水环境中。水中碘物种主要以碘离子(I^-)、碘酸根(IO_3^-)和有机碘的形式存在,其形态受水体 pH 和氧化还原条件影响^[1]。长期摄入过量的碘可能引发甲状腺肿大及其他甲状腺相关疾病。根据《水源性高碘地区和高碘病区的划定》(GB/T 19380—2016),居民饮用水碘质量浓度中位数 $>100 \mu\text{g/L}$ 的地区为水源性高碘地区。我国水源性高碘地区涵盖 61 个县,覆盖人口约为 4 065 万,大量居民面临高碘水带来的健康威胁^[2-3]。此外, I^- 在饮用水消毒过程中,易与天然有机物(NOM)发生反应生成高毒性的碘代消毒副产物(I-DBPs)^[4],如碘仿(CHI_3)等,严重威胁饮用水安全与公众健康。

现有的水中碘去除方法主要有膜分离法、离子交换法、共沉淀法与吸附法等^[5-7],其中吸附法因其工艺简便、成本较低而被广泛关注。粉末活性炭(PAC)作为水处理工艺中最常见的吸附剂之一,其对 I^- 、 IO_3^- 等离子形态无机碘物种的吸附效能较差^[8-9]。近年来有研究^[8,10-11]通过将水中的碘物种转化为活性碘(HOI/I_2)形态,进而可以使用 PAC 实现被吸附去除。但相关研究大多集中在核废水领域,在饮用水视角下的相关研究仍然较少;此外, HOI/I_2 作为 I^- 氧化的中间形态,很容易被氧化剂进一步氧化为 IO_3^- ,进而难以在后续工艺中吸附去除^[12-13]。因此,氧化剂种类与剂量调控是当前研究领域的难点之一,仍待进一步研究。

本文旨在开发一种高效的水中除碘工艺,选用饮用水处理中常用的自由氯($HOCl$)与一氯胺(NH_2Cl)作为预氧化剂,系统考察了氧化剂种类、投加比例、pH 及 NOM 等因素对碘物种形态转化的影响,并重点探讨了 NH_2Cl 在控制碘的氧化程度的潜在优势。在此基础上,探究了预氧化-PAC 耦合工艺的除碘性能,以期实现水中 I^- 的高效去除。

1 材料和方法

1.1 试剂与材料

次氯酸钠($NaClO$, 5%有效氯)、氯化铵(NH_4Cl , 纯度 $\geq 99.0\%$)、碘化钾(KI , 纯度 $\geq 99.0\%$)、碘酸钾(KIO_3 , 纯度 $\geq 99.0\%$)、氢氧化钠($NaOH$, 纯度 $\geq 98.0\%$)、苯酚(纯度 $\geq 99.0\%$)购自美国 Sigma-Aldrich 公司。硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$, 纯度 $\geq 99.0\%$)、四硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 纯度为 98%)、2-碘苯酚(纯度 $\geq 98.0\%$)和 4-碘苯酚(纯度 $\geq 98.0\%$)购自上海迈瑞尔生化科技有限公司。盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)和醋酸钠(CH_3COONa , 纯度 $\geq 99\%$)购自国药集团化学试剂有限公司。甲醇和乙腈购自美国 J. T. Baker 公司。腐植酸标准物质购自国际腐植酸物质协会(IHSS)。离子色谱预处理柱(CNW IC-Guard C18 column, 1 mL)购自上海安普实验科技股份有限公司。试验中所有试剂和样品使用超纯水配制。

试验中使用的市售 PAC 的部分性质如表 1 所示,将 PAC 清洗后配制成溶液待用。

表 1 市售 PAC 的物理化学参数

Tab. 1 Physical and Chemical Parameters of Commercially Available PAC

物理化学参数	数值
碘值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	954
亚甲基蓝值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	171
BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	988.10
平均孔径/nm	2.43
总孔容积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.60
氧元素质量分数	3.79%

试验所用 $HOCl$ 母液由超纯水稀释 $NaClO$ 溶液获得; NH_2Cl 母液通过将一定量 NH_4Cl 固体溶解于超纯水中,通过 $NaOH$ 溶液调整 pH 值至 8.5,强力搅拌同时逐滴滴加 $NaClO$ 溶液,控制氯氮摩尔比为

0.8左右,避光搅拌1h后标定浓度,后装入棕色小瓶中取用。HOCl溶液与NH₂Cl溶液均为现配现用。

1.2 仪器与分析方法

溶液的pH采用pH计(FE20-FiveEasy,瑞士Mettler Toledo公司)测定;溶解有机碳(DOC)采用总有机碳分析仪(TOC-VCSH,日本Shimadzu公司)测定。试验I⁻和IO₃⁻的定量分析采用离子色谱仪(Dionex Inuvion RFIC,美国Thermo Fisher Scientific公司),配备Dionex AS19分析柱(4mm×250mm)和AG19保护柱(4mm×50mm)。洗脱液浓度为40mmol/L NaOH,流速为1.0 mL/min,检测器电流为99 mA,进样量为50 μL。HOI/I₂浓度通过苯酚法测定^[14-15]。即将HOI/I₂用过量苯酚转化为2-碘苯酚和4-碘苯酚,通过超高效液相色谱(UPLC,美国Waters公司)分析,使用紫外(UV-vis)检测器,色谱柱为Xterra® MS C18柱(4.6mm×250mm),流动相为65%甲醇和35%的乙酸水溶液(体积分数为0.1%),流速为0.6 mL/min。经测定,本文试验条件下HOI/I₂与苯酚反应生成碘苯酚的产率为85%,据此对总碘浓度做出修正,如式(1)。

$$C_{\text{修正后总碘}} = C_{\text{HOI}}/0.85 + C_{\text{IO}_3^-} + C_{\text{I}^-} \quad (1)$$

1.3 试验方法

1.3.1 I⁻氧化试验

在烧杯中进行批量试验。使用浓度为2.5 mmol/L的缓冲溶液(考虑到磷酸缓冲液会催化HOI/I₂的自分解,pH值<7使用CH₃COONa缓冲溶液,pH值≥7使用Na₂B₄O₇缓冲溶液)配制C_{I⁻}=25 μmol/L的溶液,加入HCl或NaOH将溶液调解至目标pH,加入一定量的NH₂Cl/HOCl溶液开始反应,在设定时间取样7 mL溶液至装有适量苯酚的离心管中,立即振荡均匀(淬灭HOI/I₂生成碘苯酚),后加入过量Na₂S₂O₃淬灭剩余的NH₂Cl/HOCl。取1 mL样品过0.22 μm聚四氟乙烯(PTFE)滤膜后使用液相色谱进行分析,测定2-碘苯酚与4-碘苯酚。取5 mL样品过C18预处理柱去除碘苯酚与苯酚,过0.22 μm PTFE滤膜后使用离子色谱分析IO₃⁻与I⁻。所有试验均进行3次平行试验,图中误差棒表示基于平行试验数据计算的标准差。

1.3.2 HOI/I₂吸附试验

pH控制方法和溶液配制方法与1.3.1节中的

方法相同。加入一定量的NH₂Cl溶液开始反应,3 min后加入一定量的PAC母液开始吸附。在设定时间取样7 mL溶液,过0.22 μm PTFE滤膜去除PAC后,加入到装有适量苯酚的离心管中,后续处理步骤与1.3.1节中相同。在设定时间取样分析溶液中的碘物种浓度。

2 结果和讨论

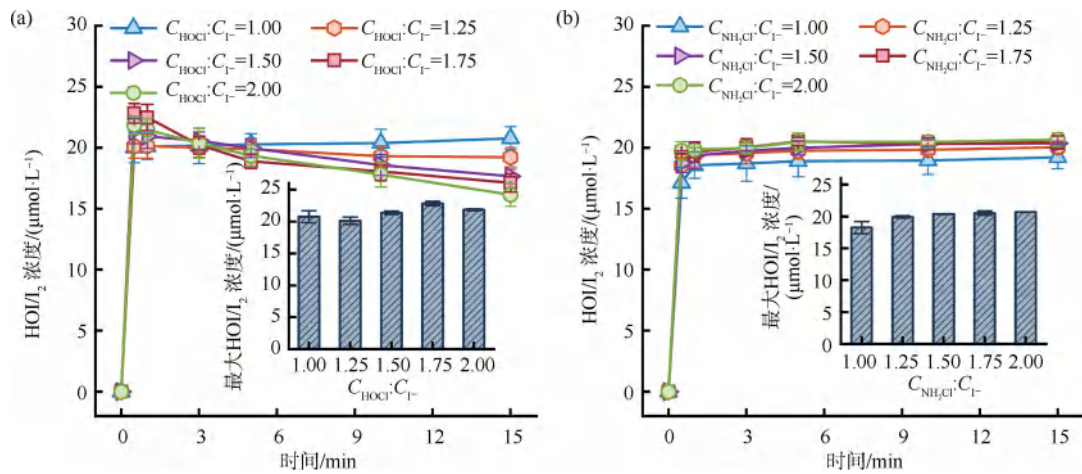
2.1 I⁻的适度预氧化

为比较不同氧化剂对I⁻的氧化能力,分别考察了HOCl与NH₂Cl在不同摩尔比条件下对I⁻的氧化行为。图1(a)显示了HOCl氧化I⁻反应过程中HOI/I₂浓度随时间的变化情况。在C_{HOCl}:C_{I⁻}=1.00条件下,反应过程中HOI/I₂浓度在15 min内基本保持稳定。而当摩尔比提升至1.25~2.00时,HOI/I₂浓度呈现出随反应时间先上升后下降的趋势,且浓度下降幅度随HOCl浓度的增加而显著增强。进一步比较各摩尔比条件下的最大HOI/I₂浓度可见,整体随HOCl浓度的增加而上升,在C_{HOCl}:C_{I⁻}=1.75时达到峰值,对应91.28%的I⁻被转化为HOI/I₂。但当摩尔比进一步增加至2.00时,最大HOI/I₂浓度略有下降,这些现象可能是由于过量HOCl可对HOI/I₂造成进一步氧化。

图1(b)显示了NH₂Cl氧化I⁻反应过程中HOI/I₂浓度随时间的变化情况。在考察的摩尔比范围内(C_{NH₂Cl}:C_{I⁻}=1.00~2.00),各摩尔比下HOI/I₂浓度均在反应初期快速上升,并在5 min左右达到稳定,未出现显著的先升后降趋势,说明相比于HOCl氧化体系,NH₂Cl氧化体系中HOI/I₂具有更好的稳定性。进一步比较不同摩尔比下的最大HOI/I₂浓度可见,NH₂Cl条件下的HOI/I₂生成量整体略低于HOCl条件,但随摩尔比的增加而逐渐升高,且未出现高摩尔比下的明显下降趋势。这表明NH₂Cl作为更加温和的氧化剂,可在更宽的投加浓度范围内实现对I⁻的适度预氧化,有利于维持HOI/I₂的稳定积累,避免将其进一步过氧化为高价碘物种。

2.2 预氧化过程中的碘物种形态转化

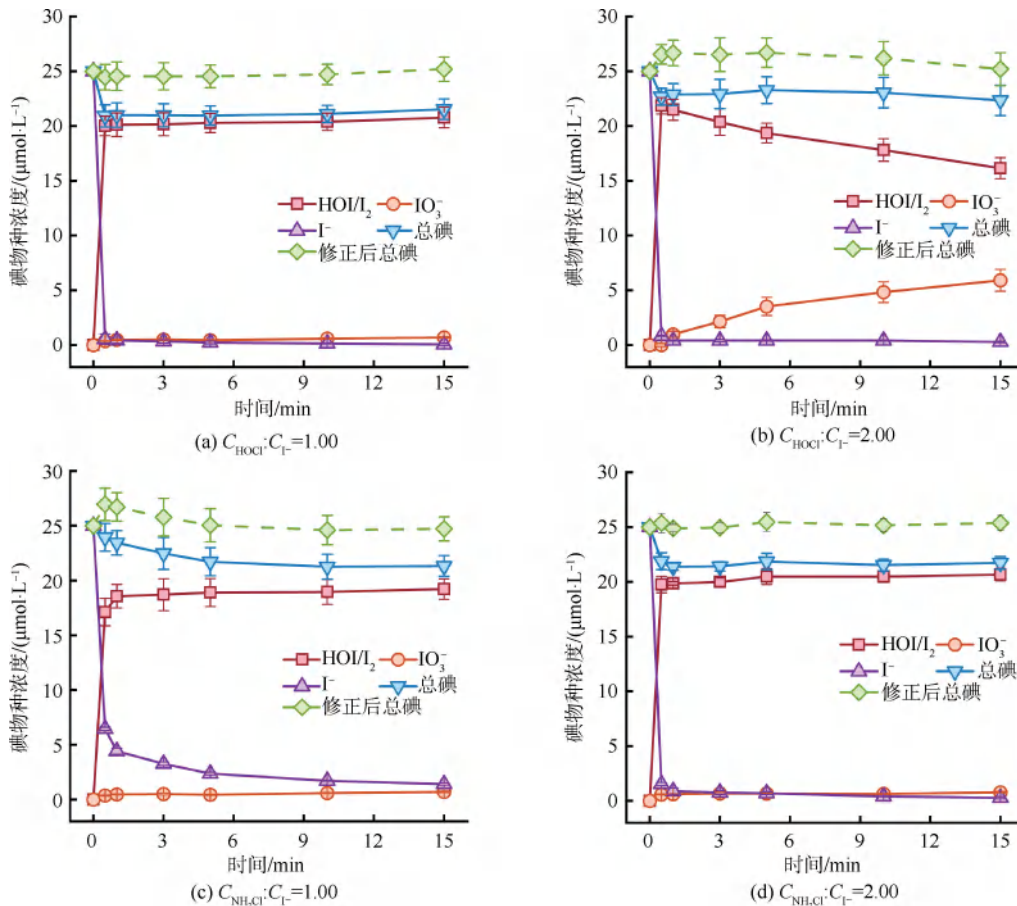
为进一步揭示不同氧化剂对I⁻的氧化机制,图2展示了HOCl与NH₂Cl在不同摩尔比条件下氧化I⁻过程中碘物种的形态变化,包括I⁻、HOI/I₂、IO₃⁻以及总碘浓度的变化情况。如图2(a)所示,在



注: I^- 初始浓度为 $25 \mu\text{mol/L}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 缓冲溶液浓度为 2.5 mmol/L , pH 值为 7。

图 1 (a) HOCl; (b) NH_2Cl 对 I^- 的氧化

Fig. 1 Oxidation of I^- by (a) HOCl, and (b) NH_2Cl



注: I^- 初始浓度为 $25 \mu\text{mol/L}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 缓冲溶液浓度为 2.5 mmol/L , pH 值为 7。

图 2 在 HOCl 与 NH_2Cl 的不同摩尔比条件下氧化过程中的碘物种形态转化

Fig. 2 Transformation of Iodine Species during the Oxidation Process under Different Molar Ratios of HOCl and NH_2Cl

$C_{\text{HOCl}} : C_{I^-} = 1.00$ 条件下, I^- 被迅速氧化为 HOI/I_2 后, 浓度在 15 min 内保持稳定, 没有检测到其他碘

物种形态的生成。而当 $C_{\text{HOCl}} : C_{\text{I}^-} = 2.00$ 时, HOI/I_2 浓度呈现出先上升后下降的现象, 15% 的 HOI/I_2 在 15 min 时被氧化为 IO_3^- 。 NH_2Cl 氧化体系下呈现出不同的趋势。如图 2(c) 所示, 当 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-} = 1.00$ 时, 可以观察到 I^- 浓度的不断下降伴随着 HOI/I_2 浓度的上升, 没有观察到 IO_3^- 的显著生成。如图 2(d) 所示, 当 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-} = 2.00$ 时, I^- 被氧化为 HOI/I_2 的过程几乎瞬间完成, 且在 15 min 内, 同样没有检测到 IO_3^- 的显著生成。反应过程中, 修正后总碘浓度基本维持稳定。

HOCl 作为强氧化剂, 相比于 NH_2Cl 具有更高

的氧化能力, 如表 2 所示, HOCl 与 HOI/I_2 的表观反应速率常数 (k_{app}) 远大于 NH_2Cl 与 HOI/I_2 的 k_{app} [14], 因此, 在高摩尔比条件下易引发对 HOI/I_2 的进一步氧化, 导致 HOI/I_2 浓度下降并生成 IO_3^- , 不利于 HOI/I_2 的稳定保留与后续的吸附处理。相比之下, NH_2Cl 的氧化行为更温和, 即使在较高摩尔比下也未观察到明显的 HOI/I_2 向 IO_3^- 转化, 这是因为 NH_2Cl 与 HOI 的反应半衰期极长, 在常规水处理条件下, 几乎不会将 HOI/I_2 转化为 IO_3^- , 因此后续选用 NH_2Cl 作为氧化剂将 I^- 转化为可吸附的 HOI/I_2 。

表 2 HOCl 与 NH_2Cl 对碘物种的氧化能力 [14]

Tab. 2 Oxidation Capacity of HOCl and NH_2Cl toward Iodine Species

氧化剂类型	I^-		HOI/I_2	
	$k_{\text{app}}/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	半衰期/s	$k_{\text{app}}/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	半衰期
HOCl	4.3×10^8	2.1×10^{-4}	8.2	1.1 h
NH_2Cl	2.4×10^3	29	$< 2 \times 10^{-3}$	8.4 个月

2.3 NH_2Cl 适度预氧化工艺参数优化

2.3.1 pH 的影响

为优化适度预氧化过程中的关键反应条件, 以实现 HOI/I_2 的高效生成与稳定控制, 考察了 pH 对 NH_2Cl 氧化 I^- 的影响。图 3 显示了在 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-} = 1.50$ 条件下, 不同 pH 下 HOI/I_2 浓度随时间的变化情况。结果表明, pH 对 HOI/I_2 的生成具有显著影响。在酸性至中性条件 (pH 值 = 4~7) 下, 体系中 HOI/I_2 浓度在反应开始后迅速上升, 并在 3 min 内

趋于稳定, 最终浓度维持在 $20 \mu\text{mol}/\text{L}$ 以上, 说明此范围内 NH_2Cl 对 I^- 的氧化效率较高, 且生成的 HOI/I_2 具有良好的稳定性。当 pH 值进一步升高至 8~10 时, HOI/I_2 的生成速率明显下降。在 pH 值 = 10 条件下, 15 min 时 HOI/I_2 的浓度相比于 pH 值 = 7 时下降了 65.96%, 表明碱性条件对氧化过程具有显著的抑制作用。该现象可能与 NH_2Cl 在高 pH 条件下稳定性降低及其氧化 I^- 反应是一种受到质子促进机制的影响有关, 从而导致 HOI/I_2 生成速率显著减缓 [14, 16]。此外, HOI/I_2 的稳定性会在碱性环境中下降, HOI/I_2 在碱性环境中的自分解也会导致 HOI/I_2 的积累速率减缓 [17-18]。

2.3.2 HA 影响与 NH_2Cl 剂量优化

为了评估实际水体中 NOM 对 NH_2Cl 适度预氧化 I^- 过程的干扰作用, 选用 HA 作为 NOM 的代表性物质进行试验。如图 4(a) 所示, 在 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-} = 1.50$ 条件下, 随着 HA 质量浓度从 $1 \text{ mg}/\text{L}$ (以 C 计算) 逐步升高至 $5 \text{ mg}/\text{L}$, 相比于超纯水背景, HOI/I_2 的生成量下降了 23.7%~43.6%; 同时观察反应过程中的 HOI/I_2 浓度缓慢下降, 随着 HA 浓度的上升, 其下降幅度变大。这一现象表明 HA 对 NH_2Cl 氧化 I^- 过程具有一定的抑制作用且会降低水中 HOI/I_2 的稳定性。这可能是因为: 一方面, HA 作为电子供体会与 I^- 竞争消耗体系中的 NH_2Cl ; 另一方

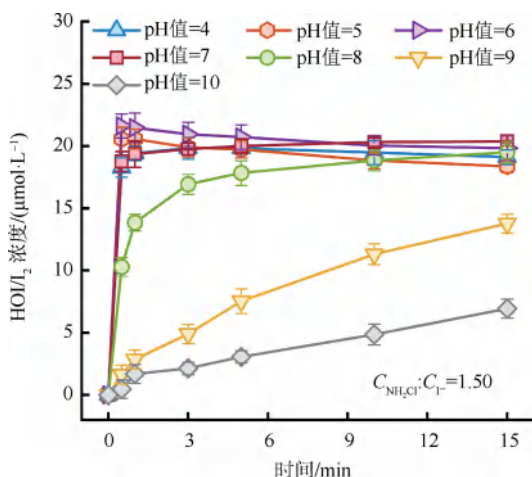


图 3 不同 pH 值条件下 NH_2Cl 对 I^- 的氧化过程

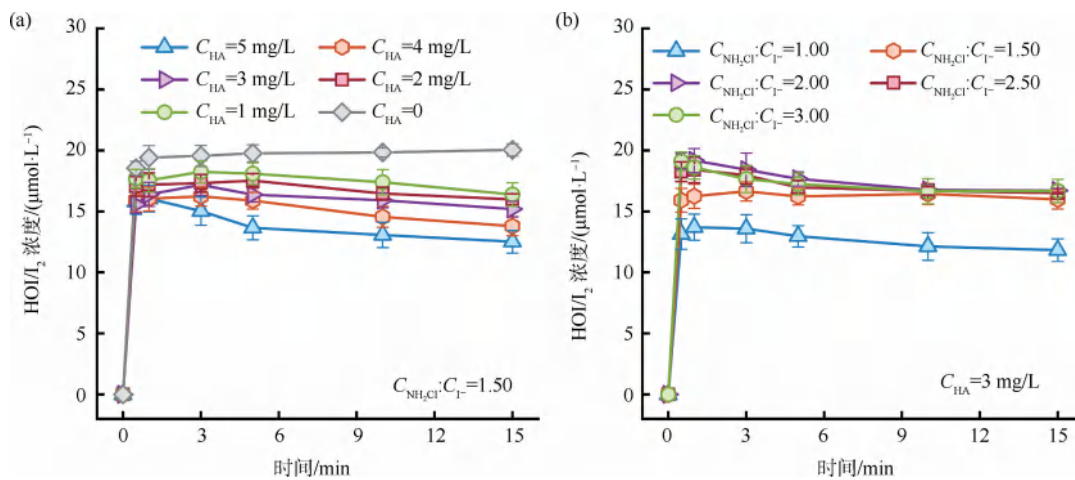
Fig. 3 Oxidation Process of I^- by NH_2Cl under Different pH Values Condition

面, HA 会与 HOI/I_2 发生反应生成碘代有机物^[19-20], 二者共同导致了 HOI/I_2 初始生成量的降低且过程中浓度缓慢下降。

图 4(b) 进一步考察了在 HA 质量浓度为 3 mg/L 时, 不同 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-}$ 摩尔比对 HOI/I_2 生成的影响。结果显示, 在较低 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-}$ 摩尔比(1.00~1.50)下, HOI/I_2 生成浓度较低; 而当 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-}$ 摩尔比提升至 2.00~3.00 时, HOI/I_2 生成量逐步提高并趋于稳定。这一现象表明适当提高 NH_2Cl 浓度

可以一定程度上抵消 HA 引起的氧化剂竞争作用, 从而提高 HOI/I_2 产率。

综上所述, HA 浓度的提高会显著降低体系中 HOI/I_2 的生成效率。但通过优化 NH_2Cl 投加量, 可在一定程度上缓解该抑制效果, 从而保证体系中 HOI/I_2 的有效积累, 利于后续吸附去除。同时注意到 HA 会缓慢消耗 HOI/I_2 , 生成碘代有机物, 因此在后续的吸附去除过程中, 应在氧化过程早期加入 PAC, 避免过多 HOI/I_2 被水中有机物消耗。



注:pH 值均为 7。

图 4 (a) 不同浓度 HA 对 HOI/I_2 生成的影响; (b) 在 HA 共存条件下, 不同 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-}$ 对 HOI/I_2 生成的影响

Fig. 4 (a) Effect of HA Concentrations on HOI/I_2 Formation; (b) Effect of $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-}$ on HOI/I_2 Formation under Coexistence of HA

2.4 耦合工艺除碘效能分析

2.4.1 PAC 对 HOI/I_2 的去除

考虑到 NH_2Cl 与 I^- 的反应较快, 且生成的 HOI/I_2 可能会被水中有机物缓慢消耗, 选择 NH_2Cl 预氧化 3 min 后投加 PAC, 以避免 HOI/I_2 的过多消耗。图 5(a) 展示了预氧化-PAC 耦合工艺对碘物种的去除效能及反应过程中碘物种的形态转化情况。在 20 mg/L PAC 的投加量下, 60 min 后的修正后总碘去除率达到 86.4%, 预氧化-PAC 耦合工艺在超纯水背景下可以有效降低水中的总碘浓度。观察到残余的碘物种主要以 I^- 与 IO_3^- 形式存在, 这可能是因为 HOI/I_2 的自分解反应与歧化反应, 生成了 IO_3^- 与 I^- 。同时观察到相比于单纯 NH_2Cl 氧化过程中更大量的 I^- 生成, 这可能是由于 PAC 催化了 HOI/I_2 的分解。

图 5(b) 展示了在 $C_{\text{HA}} = 3 \text{ mg/L}$ 条件下的预氧化-PAC 耦合工艺对碘物种的去除效果。可以观察到在 NOM 的影响下, 本工艺对水中总碘的去除情况没有明显的变化, 对修正后总碘的去除率达到 83.6%, 仅观察到轻微的去碘率下降。结合 2.3.2 节中对 NH_2Cl 剂量的讨论, 在保证 NH_2Cl 用量足够的前提下, 本工艺在含有一定 NOM 的水体中仍能保证较好的除碘效率。

2.4.2 耦合工艺除碘风险评估

本试验中 HA 与 HOI/I_2 有一定的接触时间, 导致本工艺过程中可能存在碘代有机物的生成, 对耦合工艺处理后的水样直接进行了 I-THMs 检测, 但未有 I-THMs 检出。为了进一步探究工艺的衍生风险, 对耦合工艺处理后的水样进行了为期 3 d 的氯化/氯胺化培养, 以评估 I-THMs 生成潜能, 如图 6 所

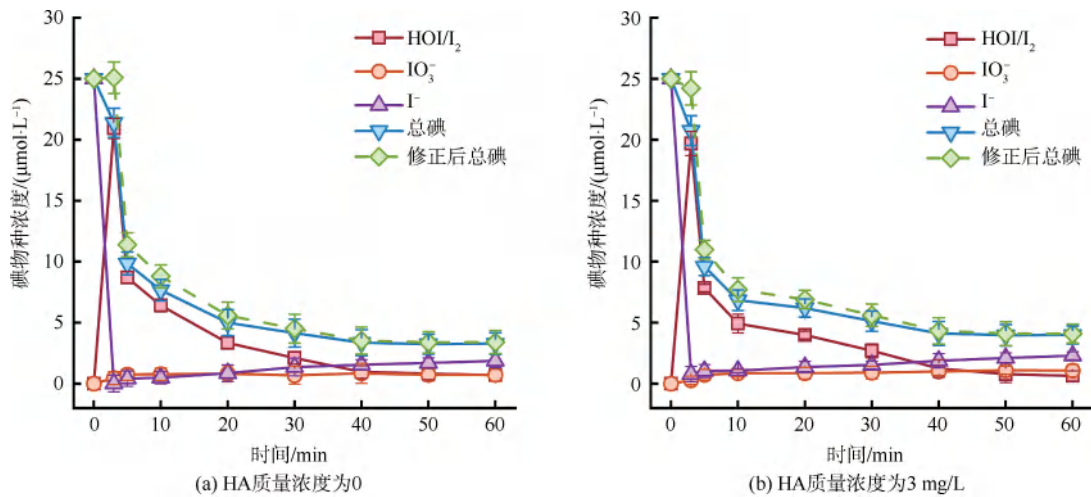


图5 预氧化-PAC耦合工艺对水中碘物种的去除

Fig. 5 Removal of Iodine Species by Coupled Process of Preoxidation-PAC

示。结果显示,在不同水质背景下,本工艺对 I-THMs 的生成潜能去除率为 70%~86%,说明耦合工艺不仅可实现总碘有效去除,也能够显著降低 I-THMs 的生成风险,除碘的同时兼顾出水安全性。

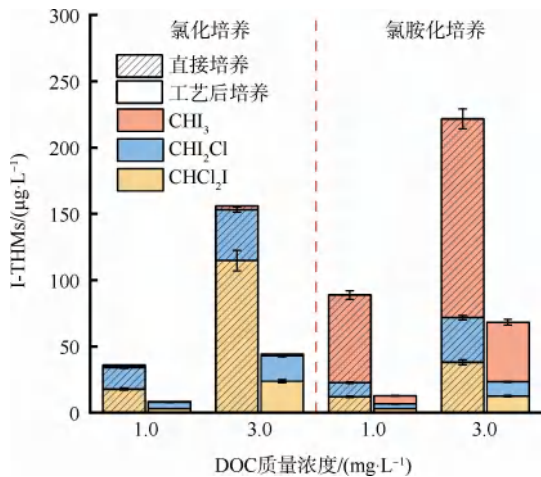


图6 预氧化-PAC耦合工艺对水中 I-THMs 生成潜能的去除

Fig. 6 Removal of I-THMs by Coupled Process of Preoxidation-PAC

2.4.3 耦合工艺除碘经济性分析

本文对工艺成本进行了分析。以处理水量 1 t 为基准,目标 NH_2Cl 投加量为 $75 \mu\text{mol/L}$,PAC 投加质量浓度为 20 mg/L 。水处理工艺中, NH_2Cl 往往由 NaClO 与硫酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] 制备得到,其摩尔用量比为 $\text{NH}_2\text{Cl} : \text{NaClO} : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2 : 2 : 1$, NaClO 浓度需求为 $75 \mu\text{mol/L}$,折算为纯 NaClO 质量浓度为 5.583 mg/L [以质量分数为 10% 的商品

NaClO 折算,则约为 $55.83 \text{ g}/(\text{t 水})$]; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 需求量为 $37.5 \mu\text{mol/L}$,对应质量浓度为 4.955 mg/L [$4.955 \text{ g}/(\text{t 水})$]。 20 mg/L PAC 对应 $20 \text{ g}/(\text{t 水})$ 。结合商品单价 [NaOCl 取 600 元/t 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 取 1100 元/t 、PAC 取 5000 元/t],则 1 t 水的药剂成本如下: NaOCl 约为 0.0335 元 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 约为 0.0055 元 、PAC 约为 0.1000 元 ,1 t 水药剂成本合计约为 0.139 元 。主要的经济成本在于所需要使用的 PAC,本试验为了进行机理探究,使用的碘浓度较高,实际水体中碘物种浓度远低于试验水平,因此在实际应用中还存在进一步降低 PAC 与其他药剂用量的可能。考虑到常规水处理工艺基本无法去除水中的碘物种,在针对于高碘水情景与咸潮等应急条件下,本工艺具有一定的应用价值与前景。

3 结论

(1) NH_2Cl 与 HOCl 均可快速将 I^- 氧化为 HOI/I_2 ,但过量的 HOCl 可能会导致生成的 HOI/I_2 被进一步氧化为难以被活性炭吸附去除的 IO_3^- ,不利于后续的去碘工艺。相比之下, NH_2Cl 不会将 HOI/I_2 进一步氧化,生成的 HOI/I_2 可以稳定存在,有利于后续的去碘工艺。

(2) pH 和 HA 显著影响 NH_2Cl 的氧化效能。酸性至中性条件有利于 HOI/I_2 的生成与稳定,而高 pH 条件会显著降低 HOI/I_2 的生成速率。HA 在共存时会与 I^- 竞争消耗 NH_2Cl ,同时 HA 还会与 HOI/I_2 反应,降低体系中 HOI/I_2 浓度。因此在共存

NOM 的情况下,需要适当提高 NH_2Cl 剂量并缩短预氧化时间。

(3)通过 NH_2Cl 预氧化-PAC 工艺,可实现对水中碘物种的高效去除。在 $C_{\text{NH}_2\text{Cl}} : C_{\text{I}^-} = 3.0$ 、PAC 质量浓度为 20 mg/L 条件下,60 min 内可达到 86.4% 的修正后总碘去除率,且在 HA 质量浓度为 3 mg/L 条件下仍保持良好效果(修正后总碘去除率为 83.6%),体现了本工艺具备一定工程适用性;对组合工艺进行了风险评估,本工艺可以削减 70%~86% 的 I-THMs 生成风险,体现了该工艺在除碘的同时具备较好的出水安全性。

(4)经济成本分析表明,在本试验中使用的高碘浓度下,本工艺每吨水的处理成本为 0.139 元,考虑到实际水体中碘浓度更低,实际应用中存在进一步降低药品投加量的可能性,该工艺在水源性高碘水及应急工况下具有一定的经济适用价值与工程推广潜力。

参考文献

- [1] Ma R Q, Yan M Q, Han P, et al. Deficiency and excess of groundwater iodine and their health associations [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 7354. DOI: 10.1038/s41467-022-35042-6.
- [2] Wang N, Liang H, Zhang M, et al. Synchronous removal of fluoride and iodide on Fe-Mn binary oxides interface: Competitive adsorption behaviors and mechanism [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2024, 4(8): 2015-2024.
- [3] GB/T 19380—2016 水源性高碘地区和高碘病区的划定[S]. GB/T 19380—2016 Definition and demarcation of water-borne iodine-excess areas and iodine-excess endemic areas[S].
- [4] Bichsel Y, von Gunten U. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(13): 2784-2791.
- [5] Liu Y, Gu P, Jia L, et al. An investigation into the use of cuprous chloride for the removal of radioactive iodide from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 82-89. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.045.
- [6] Zhang K, Chen T. Dried powder of corn stalk as a potential biosorbent for the removal of iodate from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, 190: 73-80. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2018.05.008.
- [7] Tauanov Z, Inglezakis V J. Removal of iodide from water using silver nanoparticles-impregnated synthetic zeolites [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 682: 259-270. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.106.
- [8] Ikari M, Matsui Y, Suzuki Y, et al. Removal of iodide from water by chlorination and subsequent adsorption on powdered activated carbon [J]. *Water Research*, 2015, 68: 227-237. DOI: 10.1016/j.watres.2014.10.021.
- [9] Tokunaga K, Takahashi Y, Tanaka K, et al. Effective removal of iodate by coprecipitation with barite: Behavior and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 129104. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129104.
- [10] Kosaka K, Asami M, Kobashigawa N, et al. Removal of radioactive iodine and cesium in water purification processes after an explosion at a nuclear power plant due to the Great East Japan Earthquake [J]. *Water Research*, 2012, 46(14): 4397-4404.
- [11] Wang N, Zhang G, Xiong R X, et al. Synchronous moderate oxidation and adsorption on the surface of $\gamma\text{-MnO}_2$ for efficient iodide removal from water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(13): 9417-9427.
- [12] Pan R J, Lin Y L, Zhang T Y, et al. Sequential combination of pre-chlorination and powdered activated carbon adsorption on iodine removal and I-THMs control in drinking water [J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137529. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.137529.
- [13] Zhang X Y, Gu P, Li X Y, et al. Efficient adsorption of radioactive iodide ion from simulated wastewater by nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ modified activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 129-139. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.102.
- [14] Bichsel Y, von Gunten U. Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(22): 4040-4045.
- [15] Pan H M, Li B Q, Yang J, et al. Iodine revisited: If and how inorganic iodine species can be measured reliably and what cause their conversions in water? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132423. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132423.
- [16] Jones D B, Saglam A, Triger A, et al. I-THM formation and speciation: Preformed monochloramine versus prechlorination followed by ammonia addition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(24): 10429-10437.
- [17] Truesdale V W, Canosa-Mas C. Kinetics of disproportionation of hypiodous acid in phosphate and borate buffer at $\text{pH} < 8.5$ modelled using iodide feedback [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, 91(15): 2269.
- [18] Urbansky E T, Cooper B T, Margerum D W. Disproportionation kinetics of hypiodous acid as catalyzed and suppressed by acetic acid-acetate buffer [J]. *Inorganic Chemistry*, 1997, 36(7): 1338-1344.
- [19] MacKeown H, von Gunten U, Criquet J. Iodide sources in the aquatic environment and its fate during oxidative water treatment-A critical review [J]. *Water Research*, 2022, 217: 118417. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118417.
- [20] Gao Y P, Qiu J L, Ji Y M, et al. Formation mechanism of iodinated aromatic disinfection byproducts: Acid catalysis with H_2O^+ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(3): 1791-1800.