

# 二氧化氯与臭氧在给水处理中的作用分析

张文忠 孟莹

(牡丹江市供水工程有限责任公司,黑龙江 牡丹江 157000)

**摘要:**我国给水中应用的氧化消毒剂以液氯为主。但随着源水污染的变化,废水中各种有机物的含量有所增加,运用液氯消毒会产生氯代有机物,其中有的产物具有致突变作用。为满足人们对水质要求的不断提高,寻求能替代氯的更安全而经济的新型氧化消毒剂,成为今后给水处理的一个发展方向。其中,较有前途的是二氧化氯(ClO<sub>2</sub>)和臭氧(O<sub>3</sub>)。  
**关键词:**二氧化氯;臭氧(O<sub>3</sub>);消毒;饮用水处理

## 1. 二氧化氯(ClO<sub>2</sub>)

### 1.1 二氧化氯的应用

由于二氧化氯不会与有机物反应而生成THMs,所以在饮用水处理中应用越来越广泛。

1983年,美国国家环保局(EPA)提出饮用水中三氯甲烷含量必需低于0.1mg/L,并推荐使用ClO<sub>2</sub>消毒。

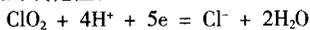
二氧化氯消毒的安全性被世界卫生组织(WHO)列为A1级,被认定为氯系消毒剂最理想的更新换代产品。

### 1.2 二氧化氯的物理性质

二氧化氯(ClO<sub>2</sub>)常温(20℃)下是一种黄绿色的气体,具有与氯气、臭氧类似的刺激性气味,分子量67.45,比空气重,熔点-59℃,沸点11℃。

### 1.3 二氧化氯的氧化消毒机理

作为强氧化剂,ClO<sub>2</sub>在酸性条件下具有很强的氧化性:



在水厂pH≈7的中性条件下,ClO<sub>2</sub> + e = ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O + 4e = Cl + 4OH<sup>-</sup>。ClO<sub>2</sub>能将水中少量的S<sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>等还原性酸根氧化去除,还可去除水中的Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>及重金属离子等。

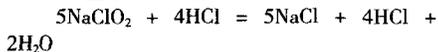
另外,对水中有机物的氧化,Cl<sub>2</sub>以亲电取代为主,而ClO<sub>2</sub>以氧化还原为主,能将腐殖酸、富里酸等降解,且降解产物不以三氯甲烷形式存在。

### 1.4 二氧化氯的制备及经济性比较

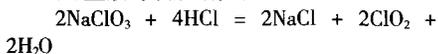
#### 1.4.1 化学法

化学反应制取ClO<sub>2</sub>的方法有:

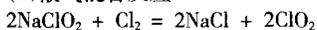
##### (1) 盐酸与亚氯酸钠反应



##### (2) 盐酸与氯酸钠反应



##### (3) 液气混合反应



根据方法(3)研制的ClO<sub>2</sub>发生器,使用时固体亚氯酸钠至于反应器中,以空气稀释的氯气通过反应器,这样可在反应过程中一直保持过量的亚氯酸钠,使全部氯气都参与反应从而避免产物中混入氯气。

但由于NaClO<sub>2</sub>价格昂贵,这种方法的成本与运行费用较高,难以在饮用水处理中推广。

#### 1.4.2 电解法

电解NaCl溶液生产ClO<sub>2</sub>以食盐为原料,采用隔膜电解工艺,在阳极室注入饱和食盐水,阴极室加入自来水,接通电源后使离子定向迁移,从而在阳极室及中性电极周围产生ClO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>等混合气体。

生产中可以通过降低电解温度,控制盐水流速,增加阳极室ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>含量等方法提高ClO<sub>2</sub>产率。

产生的混合气体ClO<sub>2</sub>仅占10%左右,除了O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>外,大部分是氯气。这就无法避免液氯消毒的缺点。

同时ClO<sub>2</sub>含量也难以精确计算,设备复杂,易损坏部件价格昂贵,运行维护困难。但目前国内仍多用此法。

## 2. 臭氧(O<sub>3</sub>)

### 2.1 臭氧的应用

臭氧氧化能力强,用于消毒杀菌杀伤力大,速度快;臭氧可氧化溶解性铁、锰,形成高价沉淀物,使之易于去除;可将氰化物、酚等有毒有害物质氧化为无害物质;可氧化致嗅和致色物质,从而减少嗅味,降低色度;可将生物难分解的大分子有机物氧化分解为中小分子量有机物,使之易于生物降解;使用臭氧预处理,还可以起到微絮凝作用,提高出水水质;应用臭氧,不会在处理过程中产生有害的三致物质。

### 2.2 臭氧的物理性质

O<sub>3</sub>是一种具有特殊的刺激性气味的不稳定气体,常温下为浅蓝色,液态呈深蓝色。O<sub>3</sub>是常用氧化剂中氧化能力最强的,在水中的氧化还原电位为2.07V,而氯为1.36V,二氧化氯为1.50V。

另外,O<sub>3</sub>具有较强腐蚀性。

### 2.3 臭氧的氧化消毒特性

(1) O<sub>3</sub>作为高效的无二次污染的氧化剂,是常用氧化剂中氧化能力最强的(O<sub>3</sub>>ClO<sub>2</sub>>Cl<sub>2</sub>>NH<sub>2</sub>Cl),其氧化能力是氯的2倍,杀菌能力是氯的数百倍,能够氧化分解水中的有机物,氧化去除无机还原物质,能极迅速地杀灭水中的细菌、藻类、病原体等。

(2) O<sub>3</sub>消毒受pH值、水温及水中含氮量影响较小,但也有一定的选择性,如绿霉菌、青霉菌等对O<sub>3</sub>具有抗药性,须较长时间才能杀死。

O<sub>3</sub>用于饮用水消毒时,水的浊度、色度对消毒灭菌效果有影响,将有相当一部分O<sub>3</sub>被用于无机物和有机物的氧化分解上。

(3) O<sub>3</sub>去除微生物、水草、藻类等有机物产生的嗅、味,效果良好,脱色能力比Cl<sub>2</sub>和ClO<sub>2</sub>更为有效和迅速。

(4) 投加O<sub>3</sub>能改变小粒径颗粒表面电荷的性质和大小,使带电的小颗粒聚集;同时O<sub>3</sub>氧化溶解性有机物的过程中,还存在"微絮凝作用",对提高混凝效果有一定作用。

(5) O<sub>3</sub>消毒效果好,剂量小,作用快,不产生三氯甲烷等有害物质,同时还可使水具有较好的感官指标。

O<sub>3</sub>对一些顽强病毒的灭活作用远远高于氯,但水中O<sub>3</sub>分解速度快,无法维持管网中

有一定量的剩余消毒剂水平,故通常在O<sub>3</sub>消毒后的水中投加少量的氯系消毒剂。

(6) O<sub>3</sub>能将水中不易降解的大分子有机物氧化分解为小分子有机物,并向水中充氧使水中溶解氧增加,为后续处理(特别是生物处理)提供了更好的条件。但从经济上考虑,O<sub>3</sub>投加量不可能太高,所以氧化并不彻底,如果后续工艺处理不当,也会产生三卤甲烷等有害物质。

(7) 在水处理过程中,应尽量不要生成新的三卤甲烷物质,因为三卤甲烷一旦形成,O<sub>3</sub>也很难将其氧化去除。

### 2.4 使用臭氧存在的问题

O<sub>3</sub>氧化能力很强,但也并非十全十美。应用O<sub>3</sub>也存在着一一些问题,O<sub>3</sub>化会带来副产物。

微污染源中有机物种类繁多,O<sub>3</sub>能与有机物反应生成一系列的中间产物。要对其全部进行检测是非常困难的。因此,世界卫生组织(WHO)采用溴酸根和甲醛作为O<sub>3</sub>副产物的指标。

由于经济方面等原因,O<sub>3</sub>投加量不可能大到将大分子有机物全部无机化;另外,即使过量投加O<sub>3</sub>,也会有其他物质出现,也不可能使有机物全部矿化,因为O<sub>3</sub>氧化大多数有机物产生的不完全氧化产物可能阻碍O<sub>3</sub>的进一步分解,导致O<sub>3</sub>不可能将这些中间产物完全氧化,如甘油、乙醇、乙酸等。同时,O<sub>3</sub>不能有效的去除氨氮,对水中有机氯氧化物无氧化效果。

O<sub>3</sub>处理时有与有机物反应生成不饱和醛类、环氧化物等有毒物质,对人体健康有不良影响。

如果水中含有较多的溴离子,O<sub>3</sub>会将其氧化为次溴酸,次溴酸与卤化消毒副产物的前体物反应,会产生溴仿和其它溴化消毒副产物。

溴离子还能被进一步氧化为溴酸盐离子,从而导致出水呈致突变阳性。臭氧化后水中可同化有机碳(AOC)上升,可能会造成水中细菌的再度繁殖。

### 参考文献

- [1] 褚连弟. 探讨给水处理中二氧化氯与臭氧的应用比较. 科协论坛(下半月) 2008-04-25. 期刊
- [2] 乔勇, 张玉先. 给水处理中二氧化氯与臭氧的应用比较. 化工标准. 计量. 质量 2001-08-20. 期刊