

# 二氧化氯在水处理中有广阔的应用前景

⑧  
27-30

叶 辉 陈翼孙 翁晓姚

TU991.25

【内容提要】加氯消毒会产生三氯甲烷和其它多种卤代有机物，对人体造成危害。二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )无论在消毒效果、氧化能力、三氯甲烷和有机卤代物的形成以及毒理学上，都是可行的氯的取代品。采取适当的措施，二氧化氯能够保证安全生产。同时，在经济上也是可以承受的。所以，二氧化氯在水处理中肯定会有广阔的应用前景。

【关键词】氯 二氧化氯 消毒 三氯甲烷

## 给水处理

人们在发现了许多传染性疾病是通过饮用水传播的情况后，注意了对饮用水进行消毒处理。目前被广泛使用的消毒剂是液氯。七十年代，人们开始发现，饮用水的氯化消毒会产生大量卤代烃类有机物，其中某些物质已经被确认为致癌物质。于是人们开始寻找一种新的，可以替代氯的消毒剂。到目前为止，可作为饮用水消毒剂的物质有液氯、氯胺、二氧化氯、臭氧、高锰酸钾、过氧化氢等，但是和氯有竞争力的只有氯胺、二氧化氯和臭氧。然而，氯胺消毒有以下几个不足使它不能得到广泛地应用：

1、氯胺的消毒效果差。要达到消毒的目的，须有足够高的浓度和足够长的接触时间。

2、氯胺消毒最终仍是靠次氯酸( $\text{HOCl}$ )起作用，因此氯胺消毒仍将产生有机卤代物，只是比自由氯消毒减少一半左右。

3、氯胺消毒必定使水中维持一定浓度的氨氮。而随着人们对饮用水水质要求的提高，氨氮也必定成为饮用水处理去除的对象之一。

同样，臭氧作为消毒剂在水处理中也很难广泛使用，这是因为：

1、臭氧不能贮存，只能现场发生，但发生设备较为复杂，费用很高。

2、臭氧不具有持续消毒性，为保证管网免受再次污染，臭氧消毒后仍需加氯。

3、臭氧氧化性太强，不可避免的会与水

中有机物反应。如果投加量不足，会使水中三氯甲烷母体增加；投加量充足，则费用更大。

根据以上的讨论，可以说今后我国给水处理中消毒剂的选择当在液氯和二氧化氯之间进行。

液氯作为一种饮用水消毒剂已有一百多年的历史了。由于使用时间长，使用的经验丰富，形成了成熟的使用工艺。同时，液氯消毒的效果也很好。目前自来水管网的消毒工艺绝大多数都是以加氯消毒的形式建设的，如果不存在有机卤代物的问题，也就不大会考虑取代加氯消毒了。二氧化氯作为饮用水消毒剂，1944年在美国首先得到使用，目前仅美国就有500多家水处理厂使用。在欧洲的应用也非常广泛。因为二氧化氯消毒有不少优点。

## 一、二氧化氯的理化性质

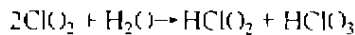
二氧化氯在常温常压( $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ )下，以气体形式存在。熔点 $-59^\circ\text{C}$ ，沸点 $11^\circ\text{C}$ 。较低的温度能呈液态，液体密度1.64。二氧化氯在水中的溶解度随温度升高而降低。

二氧化氯以稳定的自由基单体存在，氯—氧键表现出明显的双键特性 $\text{O}=\text{Cl}=\text{O}$ 键的键角为 $117.5^\circ$ ，键长为 $1.47\text{\AA}$ 。

二氧化氯很不稳定。液态经光照、机械碰撞或接触有机物均可能爆炸。气态二氧化氯含量超过10%，二氧化氯溶液浓度超过

10g/L, 也会有爆炸的危险。

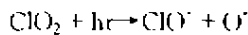
二氧化氯可以看作亚氯酸和氯酸的酸酐:



但在水中的离解常数非常小。

$$K = \frac{[\text{HClO}_2][\text{HClO}_3]}{[\text{ClO}_2]} = 1.2 \times 10^{-7} \quad (20^\circ\text{C})$$

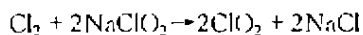
二氧化氯在浓度高时不稳定, 对光敏感。光照下它能产生一个新的自由基:



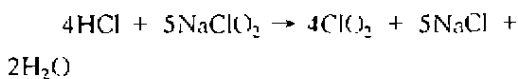
这些自由基经过不同的反应可以生成  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 。即使在黑暗中, 二氧化氯在室温下仍以每天 2~10% 的速率分解。如果溶液在黑暗中冷冻到  $2^\circ\text{C}$ , 分解速率可以降低到 1% 以下。

## 二、二氧化氯的产生

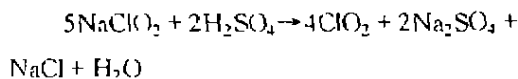
二氧化氯的产生有几种方法。在美国的部分水处理厂, 二氧化氯通过氯水或氯气加入亚氯酸钠溶液来产生:



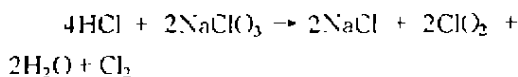
在欧洲的水处理厂则大多用较浓的盐酸和亚氯酸钠反应生成二氧化氯。



亚氯酸钠和硫酸反应也能产生  $\text{ClO}_2$ :



也有用氯酸钠同盐酸反应产生二氧化氯的实例, 其反应方程式如下:



这个反应不仅产生二氧化氯, 而且有氯气生成。由于不同价态的氯的化合物种类较多, 以上反应一般都存在多种副反应。

## 三、二氧化氯的消毒效果

作为消毒剂、杀灭细菌和大肠菌群的效果二氧化氯至少不亚于液氯。二氧化氯和氯杀灭细菌大肠菌群的比较见表 1:

$\text{ClO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  消毒效果比较 表 1

| 微生物   | $\text{ClO}_2$ |        |          |        |        | $\text{Cl}_2$ |        |        |          |        |
|-------|----------------|--------|----------|--------|--------|---------------|--------|--------|----------|--------|
| 细菌消毒前 | 102240         | 540890 | 14001710 | 102240 | 540890 | 14001710      | 102240 | 540890 | 14001710 | 102240 |
| 总数消毒后 | 3              | 2      | 13       | 1      | 13     | 4             | 1      | 1      | 4        | 5      |
| 大肠消毒前 | 13             | 38     | 52       | 60     |        | 92            | 13     | 38     | 52       | 60     |
| 菌群消毒后 | <3             | <3     | <3       | <3     | <3     | <3            | <3     | <3     | <3       | <3     |

剂量 ( $\text{ClO}_2$  或  $\text{Cl}_2$ ) 3.0mg/L, pH = 7.5, 接触 20 分钟。

二氧化氯也是一种杀病毒剂, 对病毒的灭活性比氯和臭氧还有效。

有报导说二氧化氯对细菌孢子和原生动物孢囊的灭活非常有效, 比氯好或至少与氯相当。

另外, 二氧化氯对水中遇到的藻类、异养菌、铁细菌、硫酸盐还原菌等均有较好的杀灭效果, 有利于水处理设施的运转和维护。

二氧化氯作为消毒剂比氯还有以下优点:

1、二氧化氯消毒性能不受 pH 值的影响。当 pH 值升高时, 氯的消毒效果将会下降, 而二氧化氯仍保持非常有效的消毒能力。这主要是因为氯靠次氯酸杀菌而二氧化氯则是靠自身杀菌。

2、二氧化氯不和氨氮反应。水中氨氮浓度不影响二氧化氯的消毒效果。而氨氮对氯消毒的影响却很大。

3、如果只考虑用作滤后水消毒, 二氧化氯投加量在 0.1~1mg/L 就能够满足消毒要求, 比加氯消毒要低得多。

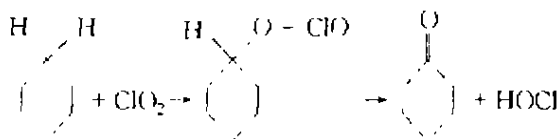
4、二氧化氯消毒不产生或只产生很少量的三卤甲烷和有机卤代物。

## 四、二氧化氯做为氧化剂在水处理中的应用

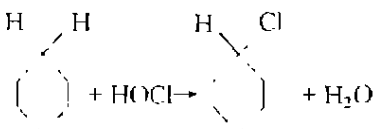
二氧化氯是一种较强的氧化剂, 它能够和水中的还原剂发生氧化还原反应。如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$  等。二氧化氯和有机物之间的反应也主要是氧化还原反应, 氯原子不易链接到碳链上去, 因此生成的有机卤代物较少。

但是由于氯的化合价种类很多, 二氧化

氯被还原有可能生成次氯酸,次氯酸再与有机物反应就可能生成有机卤代物。如二氧化氯与环己烷有如下反应:



这个反应中生成的次氯酸就有可能再与一个分子环己烷发生如下反应:



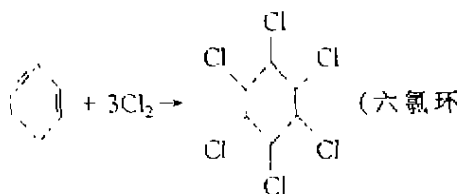
这就说明了二氧化氯消毒也会有少量一氯代和二氯代产物生成的现实。

酚与二氧化氯反应迅速。分离出该反应的部份生成物是 1,4-苯醌、2-氯-1,4-苯醌、2,5-二氯-1,4-苯醌和 2-氯-苯酚。产物的组成与二氧化氯和酚的比率有关。

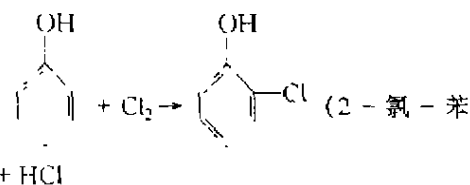
在溶液中,叔胺易与二氧化氯反应。仲胺和伯胺反应活性逐渐降低,氨气则完全不反应。含有芳基和硫的氨基酸也能和二氧化氯发生反应。

对于铁锰的氧化,二氧化氯只需 5~10min 就能完成,而氯则要 20~30min,二氧化氯还能将有机铁锰氧化去除。二氧化氯在工业上被广泛用作漂白剂,它去除水中色、嗅、味的能力也比氯强。因此,二氧化氯完全可以代替氯作为水处理的预氧化剂。现在被广泛采用的预氯化工艺是造成水中三氯甲烷含量过高的主要原因之一。

氯与有机物之间的反应,基本上都是亲电子加成或取代反应。如氯和苯、苯酚有如下反应:



已烷,也叫六六六)



加成取代反应会生成很多的有机卤代物。二氧化氯和氯与不同前驱物质反应生成三氯甲烷浓度对比见表 2。

ClO<sub>2</sub> 和 Cl<sub>2</sub> 形成 CHCl<sub>3</sub> 的对比 表 2

| 前驱物质     | 形成 CHCl <sub>3</sub> (μg/L) |                 |
|----------|-----------------------------|-----------------|
|          | ClO <sub>2</sub>            | Cl <sub>2</sub> |
| 3,5-甲基二酚 | 5.0                         | 500.0           |
| 间羟基苯甲酸   | 4.6                         | 95.0            |
| 间苯二酚     | 4.3                         | 1920.0          |
| 对苯二酚     | 1.6                         | 46.0            |
| 邻苯二酚     | 0.9                         | 13.4            |
| 间苯三酚     | 0.0                         | 700.0           |
| 间甲酚      | 1.4                         | 32.0            |
| 对甲酚      | 4.0                         | 185.0           |
| 2,4-二氯苯酚 | 4.7                         | 140.0           |
| 对氯苯酚     | 9.0                         | 39.5            |
| 邻硝基苯酚    | 0.0                         | 122.0           |

投氯量(ClO<sub>2</sub> 或 Cl<sub>2</sub>)20.00mg/L, 25℃, pH=7.0 反应时间 4h, 前驱物质 3.0mg/L。

由表 2 可知,二氧化氯比氯同有机物反应生成的三氯甲烷少得多。不仅如此,反应生成的挥发性有机氯(POCI)和总有机氯(TOCI)二氧化氯也比氯要少得多。

## 五、二氧化氯在水处理中应用的难点

### 1、二氧化氯、氯酸根和亚氯酸根的毒性

这类化学物质最令人担心的是它们的氧化性和对人体神经的毒害作用。接触过量氧化剂的一个重要影响是把血红蛋白氧化为血红肌,使红血球不能输氧。氧化剂还能使红细胞容易破裂,造成溶血性贫血。但是人体本身能够依靠一种叫谷胱甘肽的三肽(一种内生还原剂)而具有抗氧化的能力,保护人体细胞免受氧化剂的侵害。

美国化学制造商协会二氧化氯专项小组经过一系列的实验得出如下结论:

(1) 动物饮水中接触高剂量(100mg/L 以上)的二氧化氯和亚氯酸根,会表现出谷胱甘肽含量、红血球数量或血红蛋白减少。

(2) 在一些测试系统中,高剂量二氧化氯和亚氯酸根都有致诱变活性。亚氯酸钠还能引起无 S9 代谢活性的中国仓鼠细胞染色体畸变。

(3) 用家鼠和白鼠做致癌性实验,未发现癌症病例增多。几项试验测试了生殖参数的影响,在任何试验浓度下都未出现胎儿畸形和生育缺陷。雄鼠饮用 100~500mg/L 亚氯酸钠处理水时,精子活动能力有轻微降低。

(4) 临床研究中,志愿者喝二氧化氯和亚氯酸钠处理过的水(至 24mg/L),在任意一组都未发现对健康不利的影响。

(5) 一些不利的影响,如谷胱甘肽降低或血红蛋白浓度降低等,均是在动物饮用了高浓度二氧化氯或亚氯酸钠处理过的水后发现的。这些试验得出未见影响的含量(NOEL)一般在 10~100mg/L 之间。

水处理中使用二氧化氯,如果做消毒剂,用量一般在 0.1~1mg/L 之间。做为氧化剂的用量也只不过是 3~5mg/L,最多也不会超过 10mg/L,否则是不经济的。现在美国规定处理后水中二氧化氯、亚氯酸根、氯酸根的总和不超过 1mg/L 为度,可见这个剂量是远远低于对动物有健康危害水平的。

## 2、二氧化氯使用的安全性

二氧化氯因为性质比较活泼,易爆炸,且二氧化氯本身也有毒性。因此使用二氧化氯时安全性也显得十分重要。一方面要控制二氧化氯的浓度;另一方面要保持二氧化氯系统的密闭性。二氧化氯发生器要制定严格的操作规程。二氧化氯车间要通风、避光、保持低温等等。更重要的是要开发安全高效的二氧化氯发生器。

## 3、使用二氧化氯的经济性

表 3 是参考美国 EPA 关于氯、臭氧、二氧化氯消毒的费用比较。虽然我国和美国的情况会有所不同,但仍会有一定的参考价值。使用二氧化氯虽然比氯显得要贵一些,但是如果考虑到人民的身体健康能够得到保障,

二氧化氯的使用在经济上也是行得通的。

氯、臭氧、二氧化氯经济效益的比较 表 3

| 供水规模<br>(m <sup>3</sup> /d) | 每 m <sup>3</sup> 水量费用(美分/m <sup>3</sup> ) |               |                 |
|-----------------------------|-------------------------------------------|---------------|-----------------|
|                             | 氯<br>(2mg/L)                              | 臭氧<br>(1mg/L) | 二氧化氯<br>(1mg/L) |
| 3800                        | 0.87                                      | 1.63          | 1.31            |
| 19000                       | 0.25                                      | 0.59          | 0.37            |
| 38000                       | 0.18                                      | 0.45          | 0.24            |
| 380000                      | 0.10                                      | 0.24          | 0.13            |
| 570000                      | 0.10                                      | 0.21          | 0.13            |

## 七、结语

1、我国今后给水处理中消毒剂的选择目标将主要是氯和二氧化氯。

2、目前我国二氧化氯发生器的生产和国际先进水平还存在较大差距。为了能在饮水消毒中大量的推广使用二氧化氯消毒,我国应当大力研究高效率、使用方便、安全性好的二氧化氯发生装置。

3、二氧化氯在消毒性能方面比当前我国广泛使用的氯优越。它不但能有效地杀死细菌和大肠菌群,而且对病毒、孢子、藻类、铁细菌等都能有效杀灭和抑制生长。

4、二氧化氯的氧化性比氯更强。它能迅速氧化 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 与有机物也只发生氧化还原反应。生成的三氯甲烷和其它有机卤代物远比氯少。二氧化氯对去除水中的色臭味也非常有效。

5、高浓度的二氧化氯、亚氯酸根对动物有毒害作用。实验得出的未具影响浓度为 10~100mg/L 之间。水处理中使用二氧化氯能够保证最后二氧化氯、亚氯酸根和氯酸根的总和在 1mg/L 以下,这个浓度远远低于有健康危害的浓度水平。

6、通过适当措施能够保障二氧化氯在水处理中使用的安全。同时,在经济上也是能够行得通的。因此,笔者认为二氧化氯在水处理中有广阔的应用前景。

△作者通讯处:200092 上海同济大学 41 信箱