

(3)

10-14

饮用水

消毒

二氧化氯

物理性质

化学性质

二氧化氯在饮用水消毒中的应用

市自来水公司 杨福才

Tuppl. 25

〔提要〕 本文对二氧化氯在国外的使用情况、二氧化氯的物理化学性质及其制取方法。其中对二氧化氯的杀菌作用、消灭活病菌作用、对水中有机物、无机物以及嗅味物质的作用作了详细叙述。说明二氧化氯优于目前大多数水厂所使用的液氯。文中也提到二氧化氯的毒性，但据国外文献介绍，对人体不会有影响。文末提到二氧化氯在经济上比氯剂好，同时制造也比较复杂，有待进一步简化制造方法并降低成本。

1 前言

二氧化氯 (ClO_2) 用于水处理已有一百多年的历史。它是一种优良的消毒剂，它同水中有机物反应不产生三氯甲烷致癌物质，不与氨反应生成消毒较差的氯胺，可控制嗅味，有脱色及去除铁锰的功效，在操作上与氯剂相似，易于控制和监测。

目前在水处理上一贯使用氯剂，消毒作用良好，制造容易，造价低廉。但缺乏以上

所述二氧化氯所起的作用。最重要的是，投加到水中的氯剂产生致癌的三氯甲烷，因消毒效果也不如二氧化氯（二氧化氯杀菌能力约为氯剂的三倍）。因为使用二氧化氯消毒剂，最近引起了国内给水界很大的关注。

2 二氧化氯用于饮用水消毒的进展

1811年发现了二氧化氯，1944年首先在美国尼亚加大瀑布水厂使用于饮用水消毒。以后对二氧化氯制造方法一再提高，使制造

根据道路机动车道、非机动车道以及人行道结构型式，形成路面结构图形文件。

3.4 路线透视图子系统

根据已有的平、纵、横设计资料来绘制驾驶员路线透视图，可以为设计人员做出优秀设计提供帮助。透视图采用浮动水平线法进行消隐处理。通过检查透视图，为拟建道路的线形组合提供快速的检查方法，使设计人员对道路的线形协调效果有了综合评价。

透视图子系统工作流程示意图 6。

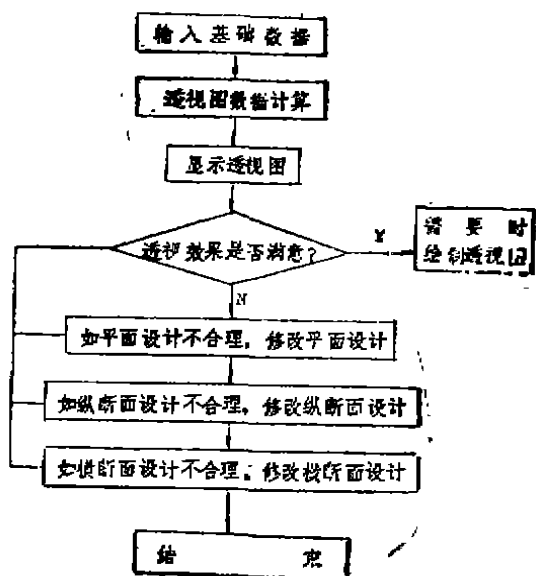


图 6 透视图子系统工作流程图

转化率达99—100%，并有明显的优越性，尤其是处理含酚和嗅味的原水特别有效。在使用上，世界各国应用越来越广泛。目前欧洲约有500个水厂用于消毒杀菌，美国、加拿大也有近百家使用。美国环保局还考虑把二氧化氯作为取代氯的首选消毒药剂。

我国由于二氧化氯造价较贵，制造也比氯麻烦一些，故开展使用较晚。但最近已有多家制造现场使用的小型二氧化氯发生器。小型水厂和工业厂供水设备使用的日渐增多。

3 二氧化氯物理化学性质

二氧化氯在常温常压下是一种橙黄色气体，沸点11℃。空气中含量达到14—17毫克/升时即有明显的嗅味，同时比氯还具有刺激性的毒性，它还使人有持续数日剧烈头痛、周身疲倦的感觉。

二氧化氯在常温条件下，即可压缩成深红色液体，但极易挥发。气态二氧化氯在-40℃以上温度时是不稳定状态，在空气中浓度超过10—11%时可有爆炸性，对压力很敏感，浓的二氧化氯在4个大气压的压力下也会爆炸，故不能压缩装运。它还具有强烈的氧化性（活性为氯的2.5倍），尤其怕光线照射和温度升高，因为这不仅会发生光化分解，也易引起爆炸。应用时要与惰性气体相混，使浓度小于10%，以防爆炸。

二氧化氯基本不与水发生水解，却易溶解于水，以溶解气体的形态保存在水中，成为黄绿色溶液，溶解度为氯的5倍。由于二氧化氯在水溶液中极易挥发，故不易长期存放，宜在现场随需要制备，并稀释成溶液避光保存。但水溶液PH值次于6时，二氧化氯溶液密封避光冷藏十分稳定。

二氧化氯溶液在10克/升以下产生蒸汽压力不致爆炸。一般所用二氧化氯浓度很少大于4克/升，而在0.1—0.5毫克/升，因此使用安全。

4 二氧化氯制取

一般有两种方法，都是把亚氯酸钠水溶液作为原料使用，来提取二氧化氯。

(1) 用亚氯酸钠溶液与氯剂进行反应

此种制取方法可使用液态氯或氯水与亚氯酸钠混合获得，并有一定程度的副产品氯酸盐生成，为达到满意的产率，可以采用比要求氯投加量200—300%以上的量投加得到。但所得的二氧化氯含氯较多，还可能产生某些氯化物产生臭味。为使制造的二氧化氯少含氯或不含氯，普遍调整氯水中的PH值到2—3，可获得大于90%的二氧化氯值，而含氯量只有7%。另一作法为采用浓度4克/升的氯水，提高二氧化氯产量可达到95%。

还可采用一种制取方法，为用气态氯与亚氯酸钠在真空状态下混合获得。这种工艺较先进，可生产出大于95%的二氧化氯，含氯量在一定情况下小于5%。

(2) 用亚氯酸钠与盐酸或硫酸进行反应

这一反应在PH值为2—3条件下进行。盐酸需过量27%。用硫酸合成时，只能使用亚氯酸钠溶液，如果用固体亚氯酸钠，会发生爆炸。

5 二氧化氯对水处理的作用

5.1 对菌类的杀灭作用

(1) 杀菌作用 二氧化氯杀菌能力很强。其杀菌效果约为氯的三倍以上。当投量为1—5毫克/升时，就可有效地杀灭大肠杆菌等。在PH值为6.5的水中，二氧化氯杀灭大肠杆菌的作用等于或略次于氯，但在水的PH值为8.5时，两种药剂差别很大，前者杀菌速度比后者快20倍。

二氧化氯杀灭孢菌作用也很强，一般可比氯作用大5倍。

(2) 灭活病毒作用 二氧化氯对水中病毒的灭活比一般消毒剂都强。在15℃、PH=7的水中，投加1.0毫克/升的二氧化氯时，一分钟可使脊髓炎症毒I型灭活99%。而氯剂则不如。

(3) 水中PH值对消毒剂杀灭菌类的作用 二氧化氯对水的PH值适应范围大, PH值为2—10范围都非常有效, PH值越高越有优越性。在PH值高的水中, 氯形成亚氯酸盐(OCl^-), 使氯的作用减低, 而二氧化氯则基本不受影响。在二氧化氯与氯相同条件下, 5.0毫克/升氯作用5分钟, 能使菌类减少90%, 而2.0毫克/升二氧化氯作用30秒钟后, 就杀灭菌类100%。

(4) 水中氯胺对消毒剂杀灭菌类的作用 氯胺能使氯的杀菌作用降低, 二氧化氯则不是这样。将二氧化氯放入含氮0.2—10毫克/升的水中, 恒温放置2小时后, 测定二氧化氯的含量, 结果二氧化氯不发生反应。美国Dee河水含氮量高, 于1971年间投加0.2毫克/升二氧化氯, 得到一定的杀菌效果。

5.2 二氧化氯对水中有机物的作用

(1) 二氧化氯对水中腐殖质的作用

当有氯存在时, 二氧化氯有可能生成少量的三卤甲烷物质。不含氯时, 基本不产生三卤甲烷。如果将各8毫克/升的氯剂与二氧化氯投入原水中, 得出氯与腐殖质作用后产生三氯甲烷占总卤代有机物(TOX)的25—30%, 二氧化氯与腐殖质作用, 不产生显著的三氯甲烷, 只产生一些TOX, 三氯甲烷几乎没有。当二氧化氯与氯混合成液体使用时, TOX将显然增加, 但甚至只含有少量的二氧化氯, 即可使生成的三氯甲烷减少20%。例如美国Peoria自来水公司用二氧化氯代替氯剂以后, 水中三氯甲烷生成量减少了90%。二氧化氯控制三氯甲烷的研究表明, 二氧化氯对原水氧化以去除三氯甲烷的母体化合物, 可使其不再反应或不能生成三氯甲烷。

美国1977年用俄亥俄河水进行消毒试验, 检查动物肿瘤发生率。结果是未消毒的河水和用二氧化氯消毒的河水, 没有增加实验的动物肿瘤发生率, 而用氯、氯胺、臭氧消毒剂处理的河水, 都使实验动物肿瘤发生率有明显增加(氯增加20%、氯胺增加32%、

臭氧增加36%)。

(2) 氧化氯对酚类的作用 二氧化氯对水中的酚及其化合物作用, 可有效地防止因氯化处理时氯酚臭味发生。它们作用时的产物有氯酚、对苯醌、马来酸及草酸, 它们的相对数量决定于二氧化氯与酚的比例。当二氧化氯过量时, 主要产物为对苯醌(无氯酚), 其所占比例为45—65%。当水PH值为7, 二氧化氯过量, 两秒即完成作用。在一般水处理中, 原水含酚只几毫克/升, 所以二氧化氯投量总是过量的, 它不易产生酚化合物, 因此无氯酚味。

(3) 二氧化氯对臭味物质作用 二氧化氯可用于控制水中的鱼腥臭味、土味及霉烂味(包括一些嗅阈浓度低到毫克/升级的有机物产生的臭味, 并有很好去除效果。有人用二氧化氯、氯、臭氧及过锰酸钾去除水中几种臭味化合物, 结果二氧化氯去除效果最好。

(4) 二氧化氯对无机物作用

二氧化氯对还原性铁、锰之间、氧化速度比氯快。其生成的亚氯酸铁也迅速参与作用。二氧化氯也可将二价锰氧化成三价锰和形成不溶化二氧化锰发生沉淀, 反应当中碱性条件较酸性条件更有利于氧化。二氧化氯可把氧化的二价铁变成三价的氢氧化铁沉淀, 反应以中性、碱性条件有利。二氧化氯可用于防止铁细菌的繁殖, 而在此情况下, 5毫克/升的自由氯无济于事。二氧化氯还用于控制管中生物膜的生成和积累, 使附着的铁细菌暴露被氧化灭除。

同样二氧化氯于PH值为5—9时也能氯化硫化物, 生成硫酸铁, 而臭氧、氯剂等对硫化产物除硫酸铁外, 还产生元素硫, 这对所供水是不利的。

6 二氧化氯的毒性影响

6.1 二氧化氯及其副产物的毒性

二氧化氯对水处理消毒有着其独特的优越性, 应该说是—种很好的消毒剂。但二氧化氯及其副产物的毒性也引起了应用者很大

的重视。我们都知道二氧化氯投入水中,会产生大量的亚氯酸盐(ClO_2^-)和少量的氯酸盐(ClO_3^-),还有一些其他的副产物。这些物质根据有关资料介绍,都有一定的毒性,兹分述如下:

(1) 二氧化氯毒性 二氧化氯毒性主要表现在对动物体内元素碘的代谢和生理有抑制作用,使动物血清中甲状腺的量降低,导致脑发育和活动迟缓。另外在动物饮食中脂肪和钙质含量较高时,二氧化氯可通过提高血浆胆固醇含量和增大血管中血小板的数量,而增加心血管疾病的患病率。

(2) 亚氯酸盐(ClO_2^-)毒性 亚氯酸盐也是一种强氧化剂,它可使红细胞的细胞壁受氧化损害,而诱发血液突变,使导致溶血性贫血症,再甚者则亚铁血红蛋白会显著增加。另外亚氯酸盐可使精子游动范围缩小,畸形精子百分数上升,高剂量时造成死胎和先天流产。使用二氧化氯产生的亚氯酸盐还与肿瘤和癌变有关。在人体试验中,缺少6-磷酸葡萄糖脱氢酶的人,在接触5毫克/升,连续84天之后,几个血液及血清化学指标都有显著变化。

(3) 氯酸盐(ClO_3^-)毒性 氯酸盐大量用做除草剂,已有一些有关氯酸盐危害人体报道的资料。有不少人经口摄入累积量3400毫克/公斤,发现有青紫正铁血红蛋白症、肾脏病、肾充血、体温过低、痉挛和昏迷。成人一次最低致死量250毫克/公斤,与动物试验结果大致相符。

(4) 其他副产物毒性 二氧化氯余留量能与人体消化道的营养物质起反应,与有机物产生一些副产物。这些副产物有些做过研究,如乙醛和甲醛经过动物试验证明致癌。另外二氧化氯与水中的酚、腐殖质等作用生成的副产物,据介绍往往有毒。

6.2 二氧化氯与人体健康关系

二氧化氯对人体健康的关系,是在饮用水处理中应用与否的关键。

动物实验证明只有接触高浓度二氧化氯或亚氯酸时,才会产生对人体不利情况。但低剂量一般不会影响人体健康。如有人让大白鼠长期食用含二氧化氯10毫克/升水,两年后未检查出对动物健康有害的作用。

美国卫生效应研究实验室曾在一个小镇上做过研究。该镇每年夏季几个月内用二氧化氯消毒饮用水。当时水中含亚氯酸盐5毫克/升,结果用各种健康指标检查,未发现二氧化氯对这些指标有何影响。

据资料介绍,含低剂量二氧化氯的饮用水,对动物和人体不会产生任何影响。在给水处理系统内,用二氧化氯消毒用量都很小。因此,一些给水工作者认为对人体与动物是无害的。欧洲459个城市自来水用二氧化氯作为消毒剂,未见有危害人体的报道。但各国应用二氧化氯消毒剂量都有限制标准。德国最大投量为0.3毫克/升、独联体限定0.40—0.45毫克/升,美国规定二氧化氯水中剩余量不超过1.0毫克/升,二氧化氯投加量一般为0.1—1.0毫克/升范围,实际应用应在0.5毫克/升及以下为宜。

7 结语

(1) 二氧化氯在饮用水处理使用上,有着优越作用,即:可以减少或减去水中三卤甲烷等形成,比氯剂更有效杀灭水中的菌类,消毒作用不受水中PH值大小的影响,水中含氨时不会降低二氧化氯的氧化消毒作用,脱色去臭味效果好,特别对酚类去除效果更好,去除铁和锰效能比氯强,经二氧化氯处理的水可长时间保持二氧化氯余量,二氧化氯水溶液在低剂量时不会爆炸,操作简便易于控制和监测。

(2) 二氧化氯及其在水中产生的亚氯酸盐、氯酸盐、一些其他副产物都有一定的毒性。但所看到的资料上介绍,都认为对人体不会有影响。

(3) 使用二氧化氯在经济上比使用氯剂还嫌贵,制造比较复杂,在供水界似乎在

④ 天津市 给水工程 需水量 预测

16-22

天津市区2000年需水量预测

市自来水公司科技情报站 纪长顺

TuPP1.31

〔提要〕 本文提出六个预测方案。第一方案：生活用水——吃水人口按每年增长1%，人均用水量按1981至89年标准用回归分析法预测，工业用水按弹性系数法预测。其他用水按总用水量10%计。第二方案：生活用水——吃水人口同第一方案，但人均用水量按1981至89年修正后标准用回归分析法预测。工业用水按万元工业产值耗水量预测，其他用水也按10%计。第三方案：生活、工业用水按1991至89年售水量曲线外延法，分别用曲线拟合算法预测，其他用水也按10%计。第四方案：按1976至1991年自来水公司供水量，用曲线拟合算法预测，另加5%未预见水量。第五方案：用第一方案的生活需水量和第二方案的工业需水量组合而成。第六方案用第一方案的工业需水量和第二方案的生活需水量组合而成。最后建议采用第二方案：最高日需水量400万m³/日。

市有关规划部门提供了一个粗线条的、未经领导核准的规划数字，到2000年全市工业总产值为1787.8亿元，以1990年的市工业产值数为基数，年平均增长率为10.15%，其中市区（含塘、汉、大）为1377.8亿元，平均增长率为9.76%。新的人口数字还没出来。因此，目前的预测仅是个开端（初测），有待日后根据总体规划和经济发展情况进一步修订。

市内六个行政区1980年人口统计是319.99万人，而到1991年增长到362.37万人，11年增长了13.2%，平均每年增长1.14%。但1991年吃水人口是402.35万人，其中，郊区吃市管网水的人口为39.88万人，占市区人口的11%。设今后由于控制人口、市区平均人口增长率按1%计算，郊区用水人口（包括外地来津打工人口）所占百分数的年递增率也按1%计算，则2000年市区用水人口为396.32万人，郊区用水人口为80.85万人，合计为477.17万人。

1 预测第一方案

采用分项预测法，即生活用水用定额法，工业用水用弹性系数法。

（2）人均用水量推测

自1982年引滦入津工程实现后，是供水比较正常的阶段，所以选用1981~1989年的实际人均生活用水量资料（见表1）采取回归分析方法预测。经计算得出以下公式：

1.1 生活用水

（1）2000年用水人口推测

表1 生活用水量表 (升/人·日)

年 度	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989
用水量	78.4	82.9	91.8	101	104.6	115.5	133.4	137.6	139.6

认识上也有不一致的情况。目前国内已有一些厂家制造，且在少数的小型水厂和工业厂附属供水设备应用。认为在统一认识其功效

及简化制造程序，降低造价的基础上，二氧化氯大量在水处理上应用是很有可能。

参考技术资料从略