

文章编号:1009-6825(2008)03-0195-02

二氧化氯应用影响因素研究

周舒月 张玉先

摘要:通过试验研究了不同水质因素对二氧化氯消毒的影响,着重考虑好氧量(COD_{Mn})的作用,研究结果表明, COD_{Mn} 值的变化对二氧化氯消毒有较大影响,二氧化氯对 COD_{Mn} 的去除率随着 COD_{Mn} 的减少而减小,当 $\text{COD}_{\text{Mn}} < 4 \text{ mg/L}$ 时,几乎没有去除效果。

关键词:二氧化氯,亚硝酸盐, COD_{Mn} ,水处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

二氧化氯在水处理过程中具有良好的消毒效果及持续消毒作用。相对于氯消毒,二氧化氯消毒可有效减少氯仿等消毒副产物的产生量,但同时也出现了新的消毒副产物即亚硝酸盐和硝酸盐。对于二氧化氯消毒副产物的研究较多,但多数目的是为研究二氧化氯的消毒机理及消毒副产物的控制及去除技术。本试验主要考虑对二氧化氯应用过程中二氧化氯投加量和消毒副产物产生量的影响因素,希望能对实际应用起到一定的参考作用。

1 试验方法

试验所用原水取自长江支流墅沟河,其中氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、耗氧量(COD_{Mn})等有时超出 类水源标准。液氯消毒时不可避免地产生一些有害人体健康的消毒副产物。其常年水质状况如表 1 所示。

表 1 水源水质

浊度 NTU	$\text{NH}_3\text{-N}$ mg/L	COD_{Mn} mg/L	总铁量 mg/L	总锰量 mg/L	细菌 cfu/mL	大肠杆菌 MPN/100 mL
63.9	0.52	2.19	0.08	0.01	658	523

ClO_2 溶液的制备:根据《水和废水标准检验法》中制备 ClO_2 的方法,将 NaClO_2 与稀硫酸反应,于三蒸水中(冰浴)收集 ClO_2 气体,用棕色磨口瓶盛装于 4 冰箱中保存。使用前用连续碘量法测定其有效成分含量,再配制成一定浓度。

为避免连续碘量法测定低浓度二氧化氯和亚硝酸盐的误差,本试验采用 AutoCATTM 9000 自动电位滴定仪测定二氧化氯和亚硝酸盐浓度,其测定范围为: ClO_2 浓度 $0.10 \text{ mg/L} \sim 5.00 \text{ mg/L}$; ClO_2^- 浓度 $0.10 \text{ mg/L} \sim 5.00 \text{ mg/L}$ 。

2 研究结果讨论

2.1 不同水质对二氧化氯消毒的影响

二氧化氯消毒过程中副产物主要为亚硝酸盐,实际应用中,不同水质条件会对亚硝酸盐的生成量有一定影响。本试验先在相同水质原水中投加不同量的二氧化氯,观察亚硝酸盐生成量的规律。此后改变某一水质参数并投加不同量二氧化氯,考虑其对二氧化氯消耗量及亚硝酸盐生成量的影响。

在相同原水中投加 ClO_2 ,投加量分别为 0.6 mg/L , 0.8 mg/L , 1.0 mg/L , 1.2 mg/L , 1.5 mg/L ,消毒 30 min 及 24 h 后,分析测定消毒后水中 ClO_2 及 ClO_2^- 值,其消毒前的水质见表 2。

表 2 消毒前水质

COD_{Mn} mg/L	$\text{NH}_3\text{-N}$ mg/L	Fe^{2+} mg/L	Mn^{2+} mg/L	浊度 NTU	pH
3.98	1.62	0.45	0.14	2.7	7.88

消毒试验结果表明,随着 ClO_2 投加量的增大,消毒后 ClO_2 剩余量逐渐增大,并呈直线上升趋势,并且 24 h 后 ClO_2 剩余量小于 30 min 后的剩余量。经分析可知,在初期消毒时, ClO_2 主要与水中细菌、有机物、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等发生反应,消耗一部分 ClO_2 ,由于 ClO_2 氧化性较强,反应速度较快,在初期消毒之后, ClO_2 消耗量较少。同时 ClO_2 自身存在挥发分解衰减过程,导致消毒 24 h 后 ClO_2 量减少。

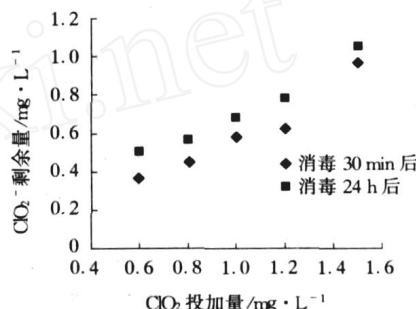


图 1 ClO_2 投加量与消毒后水中 ClO_2^- 残余量关系

由图 1 分析可得,随着 ClO_2 投加量的增大,消毒后水中 ClO_2^- 值也随之增大,当投加量为 1.5 mg/L 时, ClO_2^- 值为 0.971 mg/L ,超过了饮用水卫生标准 ($\leq 0.7 \text{ mg/L}$)。需要注意的是,消毒 24 h 后,水中 ClO_2^- 值有所增加,经分析,水中剩余 ClO_2 自身衰减以及有机物、细菌等继续反应均可导致 ClO_2^- 值的增加,而目前水厂一般采取控制出厂水中 ClO_2^- 值的方法,出厂水经过一段时间到达用户时,水中 ClO_2^- 值还会有所增加,为保证用户水质,建议水厂监测管网末端水中 ClO_2^- 值。根据试验数据分析,为保证出厂水中亚硝酸盐或 ClO_2^- 值不出水质卫生标准,建议实际应用时, ClO_2 投加量应小于 1.0 mg/L 。

在上述水质条件下任意改变其中一个水质参数,如 COD_{Mn} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_3 等,并选择 ClO_2 投加量分别为 1.5 mg/L , 1.2 mg/L , 1.0 mg/L , 0.8 mg/L , 0.6 mg/L ,观察不同水质参数变化对 ClO_2 消耗量及 ClO_2^- 生成率的影响,分析其不同的影响力。

各水质参数的改变方法如下:

为保证其他水质参数不变,取等量相同原水,分别投加不同物质达到改变某一水质参数值的方法,采用投加腐殖酸的方法改变水中 COD_{Mn} 值,使原水中 COD_{Mn} 值由 3.98 mg/L 变为 4.86 mg/L ,采用投加 FeSO_4 改变 Fe^{2+} 值的含量,使原水含铁量为 0.85 mg/L ,投加 $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ 改变水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 值达到 3.17 mg/L 。不同水质

收稿日期:2007-09-13

作者简介:周舒月(1984-),女,同济大学环境科学与工程学院市政工程专业硕士研究生,上海 200092

张玉先(1945-),男,教授,同济大学环境科学与工程学院,上海 200092

参数值改变后 ClO_2 分别消毒 30 min 后测定其中 ClO_2 及 ClO_2^- 含量。

消毒试验结果表明,原水中 Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_3 及 COD_{Mn} 值改变后,相同二氧化氯投加量消毒条件下,水中残余 ClO_2 及 ClO_2^- 的量稍有变化,但总体来说相差不大。相对来说,当水中 COD_{Mn} 值改变时, ClO_2 消毒后水中 ClO_2 及 ClO_2^- 值变化最大。经分析,其原因为水溶液中, ClO_2 与 NH_3 很难反应,在 $\text{pH} = 7 \sim 8$ 时, ClO_2 与 NH_3 反应的二级速率常数远远小于 $10^{-2} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。因此, ClO_2 不适用于破坏 NH_3 。而水中 Fe^{2+} 虽然能与 ClO_2 反应并生成 Fe^{3+} ,但水中 Fe^{2+} 含量相对较少,也造成了其对消毒反应影响较小的结果。以下试验着重考虑 COD_{Mn} 值的变化对 ClO_2 消毒的影响。

2.2 COD_{Mn} 对二氧化氯应用的影响

水中的有机物多种多样、形态各异,一般强氧化剂仅靠直接氧化, COD_{Mn} 的去除率在 20% 以下。同样, ClO_2 氧化也是基于破坏有机物分子结构,使其转化为小分子或生成其他有机物。研究资料表明,原水 $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 6 \text{ mg/L}$ 时,投加 ClO_2 2 mg/L ~ 3 mg/L,去除 COD_{Mn} 不足 10%。

本试验在不同 COD_{Mn} (1.33 mg/L, 2.46 mg/L, 3.16 mg/L, 4.31 mg/L, 6.76 mg/L, 7.43 mg/L) 原水中分别投加不同量 ClO_2 (1.5 mg/L, 1.2 mg/L, 1.0 mg/L, 0.8 mg/L, 0.5 mg/L),消毒 30 min 后测定水中 COD_{Mn} , ClO_2 及 ClO_2^- 值。

由试验数据可以看出,随着 COD_{Mn} 值的降低, COD_{Mn} 去除率也随之降低, $\text{COD}_{\text{Mn}} = 7.43 \text{ mg/L}$ 时,去除率最高可达到 15.48%; 而 $\text{COD}_{\text{Mn}} = 1.33 \text{ mg/L}$ 时,去除率基本为 0,而且有时会出现负值。可能是因为 COD_{Mn} 较低时,水中多为小分子有机物,而 ClO_2 主要氧化大分子有机物,对小分子有机物无去除作用,而 ClO_2 投加量不同时, COD_{Mn} 去除率相差较小。在水中已存在剩余 ClO_2 时,剩余 ClO_2 量的变化对 COD_{Mn} 去除率基本没有影响。

由于 ClO_2 与原水中多种有机物均能发生反应,因此原水中有机物含量极大地影响了 ClO_2 的消耗量。为得到不同 COD_{Mn} 条件下 ClO_2 消耗量趋势线,相同 COD_{Mn} 条件不同 ClO_2 投加量下 ClO_2 消耗值取平均值,得平均值的趋势线(见图 2)。

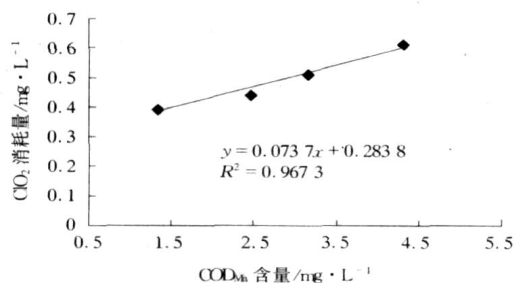


图 2 COD_{Mn} 与 ClO_2 消耗量的关系

图 2 中数据表明: ClO_2 消耗量随着 COD_{Mn} 的增大而增大,经分析其原因为随着 COD_{Mn} 的增大,水中可氧化有机物增多, ClO_2 消耗量也随之增多。在水厂实际运行中,滤后水 COD_{Mn} 一般小于 3 mg/L,此时就要求根据不同有机物含量确定消毒剂投加量,即在出水剩余 ClO_2 大于 0.1 mg/L 的条件下确定 ClO_2 投加量。本试验选取 COD_{Mn} 含量分别为 4.31 mg/L, 3.16 mg/L, 2.46 mg/L, 1.33 mg/L 时,求出了 COD_{Mn} 含量与 ClO_2 消耗量的关系,相关性较好。建议可将其应用于实践应用,同时注意实验误差与实际投加量的出入。

有关 COD_{Mn} 对 ClO_2^- 生成率的影响研究表明:随着 COD_{Mn} 的增大, ClO_2^- 生成率也随之增大,这和 ClO_2 消耗量与 COD_{Mn} 关系是相同的,因为 ClO_2 氧化水中有机物后,除去自身消耗的一小部分外,大部分均转化为 ClO_2^- 。当 ClO_2 投加量大于 0.8 mg/L 时,不同投加量条件下 ClO_2^- 生成率相差不大,而投加量为 0.5 mg/L 时, ClO_2^- 生成率偏高,这可能是因为此时 ClO_2 投加量过少,而 COD_{Mn} 较高时,其刚好满足氧化有机物的要求,其绝大部分转化为 ClO_2^- ,水中剩余 $\text{ClO}_2 < 0.1 \text{ mg/L}$ 。由此可见,在 $\text{COD}_{\text{Mn}} > 4.0 \text{ mg/L}$ 时, ClO_2 投加量应大于 0.5 mg/L,方可满足出水剩余 ClO_2 要求。

3 结语

1) 通过实验研究,在采用二氧化氯消毒水质较好的原水时,原水中 Fe^{2+} , $\text{NH}_3\text{-N}$ 值变化对 ClO_2 消毒消耗量及 ClO_2^- 产生量影响较小,原水中 COD_{Mn} 值的变化对其影响较大。 COD_{Mn} 对 ClO_2 消耗量的影响可以描述为如下关系式:

$$\text{ClO}_2 \text{ 消耗量} = 0.0737 \text{ COD}_{\text{Mn}} + 0.2838$$

2) ClO_2 可以氧化水中有机物,将大分子有机物氧化为小分子有机物,对原水中 COD_{Mn} 有一定的去除效果。当水中 $\text{COD}_{\text{Mn}} > 4 \text{ mg/L}$ 时, ClO_2 对其去除率一般在 10% 以下;而当 $\text{COD}_{\text{Mn}} < 4 \text{ mg/L}$ 时, ClO_2 氧化几乎没有效果。

3) 经试验所做研究可能在实际应用中有一定差别,试验确定的二氧化氯投加量应取 0.8 mg/L ~ 1.2 mg/L,可以作为生产运行的重要参考数据。

参考文献:

- [1] 唐 非,谷康定. 二氧化氯与氯联合消毒减少消毒副产物[J]. 中国给水排水, 2003, 19(11): 55-58.
- [2] 杨云龙,孟建丽. 污水中难降解有机物的生物强化处理[J]. 山西建筑, 2004, 30(1): 66-68.
- [3] 黄晓平,钟笑颜. 二氧化氯消毒饮用水的“余氯”控制实践[J]. 中国给水排水, 2003, 19(4): 98-100.
- [4] 尤作亮,张金松. 二氧化氯净化副产物的控制与去除技术[J]. 给水排水, 2003, 29(3): 17-21.
- [5] 黄廷林,刘 成. 粉末活性炭与高锰酸钾联用去除有机物研究[J]. 净水技术, 2004, 23(5): 12-14.

Study on chlorine dioxide disinfection

ZHOU Shuyue ZHANG Yur-xian

Abstract: The study is about the influence of different factors on chlorine dioxide disinfection, the influence of COD_{Mn} is mainly studied. The result of study indicates there is great influence of COD_{Mn} variation on chlorine dioxide disinfection. The removal efficiency of COD_{Mn} is decreased with the decrease of COD_{Mn} , when $\text{COD}_{\text{Mn}} < 4 \text{ mg/L}$, the removal efficiency is almost zero.

Key words: chlorine dioxide, chlorite, COD_{Mn} , water treatment