

饮用水氯消毒及余氯控制技术展望

刘 珊, 万新南

(成都理工大学环境与土木工程学院, 成都 610059)

摘 要: 液氯作为一种消毒剂已有上百年历史, 随着社会的发展, 人们对健康意识的加强, 氯消毒所引发的副作用越来越引起人们的重视。通过介绍液氯消毒原理, 阐述余氯的几种基本测定方法及余氯在工艺上的控制和脱氯技术现状及发展方向。

关键词: 液氯消毒; 余氯; 脱氯; 零价铁

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2005)05-0268-03

Prospect to the Technique Development on the Control of the Toxicity of the Residual Chlorine in Drinking Water

LIU Shan, WAN Xin-nan

(College of Environment and Civil Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: The liquid chlorine disinfection, as a disinfection, has a history of several hundred years. Along with the development of the society and people's consciousness increase in health, more important is attach to the side effects of the liquid chlorine disinfection. By putting across the disinfection of the principle liquid chlorine, several basic measurement methods about remaining chlorine and the control of remaining chlorine on the craft and dechlorination technique are elaborated, as well as the development of direction in the future.

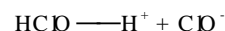
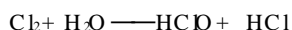
Key words: liquid chlorine disinfection; residual chlorine; dechlorination; zero-valent iron

饮用水微生物污染可直接或间接地与传染病和寄生虫病的爆发和流行有关, 包括霍乱、痢疾、甲型肝炎、隐孢子虫病等。1992 年召开的联合国环境和发展大会估计世界全部疾病 80% 发展中国家死亡人数 1/3 可能和水有关, 另外, 就全球平均而言, 每个人 1/10 生产时间因介水传播的疾病而损失。2001 年 6 月我国卫生部门颁布了《生活饮用水水质卫生规范》, 同时我国法律、法规、规章也对生活饮用水卫生标准实施作出规定, 可见我国生活饮用水卫生得到了有关部门的极大重视。

在我国饮用水工艺上常用的消毒方法除了传统的液氯消毒, 还有近年来得到很大发展的二氧化氯、臭氧、紫外线消毒方法等, 表 1 对四种常用消毒剂进行了比较。自从 70 年代发现液氯消毒过程中过量氯会与过量有机物反应生成对人体健康有害的致癌物质三卤甲烷以后, 氯消毒引发的副作用引起人们极大重视, 余氯控制问题也成为近期的热门话题。

1 液氯消毒原理

氯气为浅绿色的有毒气体, 带有强烈臭味, 在 0 及 506.6 kPa 大气压下即液化成黄色的液体, 能溶于水, 氯消毒实质是氯和氯化物与微生物细胞有机物相互作用所进行的氧化—还原过程。



氯在水中首先水解成盐酸和次氯酸。然后次氯酸继续电离出 H^+ 与 ClO^- 离子。次氯酸 (HClO) 不稳定, 但氧化性极强, 易穿透细胞膜, 杀生效率远远高次氯酸根离子 (ClO^-)。 HClO 和 ClO^- 的相对比例取决于温度和 pH 值, 从表 2 可以看出: 在相同水温下, 水的 pH 值越低, 所含 HClO 越多, 当 $\text{pH} < 6$ 时, HClO 接近 100%; 当 $\text{pH} > 9$ 时, ClO^- 接近 100%。生产实践表明 pH 值越低, 相间条件下, 消毒效果越好, 虽然低 pH 值有利于提高氯的杀生效果, 但却加快了冷却水系统金属的腐蚀速度。为此, 选择用氯作杀生剂时 pH 值控制在 6.5~7.5 为宜。

氯对致病微生物有很强的杀灭作用, 然而, 在氯化消毒杀灭水中病原微生物的同时, 氯与水中的有机物反应, 产生致癌物质三卤甲烷 (THMs) 等, 对人类健康和水生生物产生长期毒性影响。我国《生活饮用水水质卫生规范》对饮用水中总三卤甲烷含量作出明确规定: 每一种物质检出浓度与限量值比率之和不超过 1。而美国对总三卤甲烷控制在 0.08 mg/L, 欧洲 0.1 mg/L, 日本 0.1 mg/L^[4]。可见和发达国家相比, 我们还有很大的差距。

2 生活饮用水游离余氯的测定方法

目前常用测定方法有: 碘量法; 联邻甲苯胺比色法; N,

N—二乙基对苯二胺分光光度法; N,N—二乙基对苯二胺— 硫酸亚铁胺。

表 1 几种常用消毒剂

消毒方法	主要优点	主要缺点	消毒时间	范围
氯	1. 成本低 2. 工艺简单成熟 3. 有后续消毒作用	1. 过量的余氯会与有机物产生 致癌物质三卤甲烷类物质 2. 对一些病菌芽孢无效	10~ 30 m in	常用方法
二氧化氯	1. 杀菌效果好 2. 有效去除水的色、臭、味 3. 不受 pH 影响	1. 二氧化氯检测手段还不完备, 分析检测复杂, 必须现场制备, 立 即使用 2. 二氧化氯过量投加会在水中形成大量亚氯酸根, 对亚氯酸根 认识目前人处于研究阶段	10~ 20 m in	中水及小 水量工程
臭氧	1. 不受 pH 影响 2. 消毒效果好	1. 基建投资大, 运行费用高 2. 不稳定, 而且控制和检测需要一定技术	5~ 10 m in	日益广泛
紫外线	1. 灭菌效率高 2. 操作安全危险性小 3. 无二次污染	1. 消毒后水中无持续杀菌作用 2. 每支灯管处理水量有限 需定期清洗更换, 灯管寿命短, 运行费 用高 3. 设备投资高	1~ 5 s	实验室或小 规模应用较多

表 2 pH 与 HClO 和 ClO⁻ 关系 (t= 20)^[3]

pH	3	4	5	6	6.5	7	7.5	8	9	10
HClO/%	99.997	99.967	99.671	96.805	90.544	75.188	48.438	23.256	2.941	0.302
ClO ⁻ /%	0.003	0.033	0.329	3.195	9.455	24.812	51.532	76.744	97.059	99.698

2.1 碘量法

原理: 余氯在酸性溶液中与碘化钾作用, 释放出定量的碘单质, 再用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

特点: 方法准确, 可测定总余氯。

范围: 生活用水中总余氯, 测定下限为 1 mg/L。

注意: 滴定过程在酸性 pH= 3~ 4 条件下进行, 用醋酸调节 pH 值。

2.2 邻联甲苯胺比色法

原理: 邻联甲苯胺在酸性溶液中被氯、氯胺以及其他氧化剂氧化产生黄色化合物, 该化合物在 pH 低于 1.8 时, 其颜色与氯含量的关系符合比尔定律。

特点: 方法简单, 可测定总余氯和游离性余氯。

范围: 饮用水中余氯 范围 0.01~ 10 mg/L。

注意: 高价锰高铁和硝酸盐等均会氧化邻联甲苯胺形成上述黄色化合物, 影响测定结果, 故一般情况下规定干扰物质最高允许含量: 高铁 0.2 mg/L, 四价锰 0.01 mg/L, 亚硝酸盐 0.2 mg/L 当水中亚硝酸盐中氮含量比较高时, 即使水中没有余氯 加入邻联甲苯胺后仍然现淡黄色亚硝酸盐浓度越高, 颜色越深。

2.3 N,N—二乙基对苯二胺分光光度法

原理: 游离氯在 pH 为 6.2~ 6.5 与 N,N—二乙基苯二胺直接反应生成红色化合物, 在 510 nm 下比色测定。

特点: 灵敏度高, 可测定余氯含量低的水样。

范围: 饮用水及工业废水中余氯 范围 0.05~ 1.5 mg/L。

2.4 N,N—二乙基对苯二胺—硫酸亚铁胺

原理: 游离氯在 pH 为 6.2~ 6.5 与 N,N—二乙基对苯二胺直接反应生成红色化合物, 用硫酸亚铁铵, 滴定游离氯被还原为氯离子, 红色消失。

特点: 方法准确, 易操作。

范围: 饮用水及工业废水 测定范围 0.03~ 5 mg/L。

3 液氯的控制

现阶段大多数给水系统仍然用氯对水体进行消毒, 除臭。余氯过量存在一方面饮用水口感变差, 另外还可能与水中有机物形成致癌物质卤代烷类化合物。氯代有机化合物是一类常见的环境污染物, 其中氯代芳烃属于我国 14 类优先污染物之一。如何减少卤代烷类化合物的产生, 可以从二个方面着手: 控制水体中有机污染物的量和脱氯。

3.1 工艺上可以用以下方法

(1) 强化混凝, 沉淀过滤效果以减少进入接触池中悬浮物和有机物的量。

(2) 采用多点加氯和多种消毒方法, 可采用预氯化, 延长接触时间, 防止藻类繁殖堵塞滤池, 采用滤后加氯可减少三卤甲烷形成量。

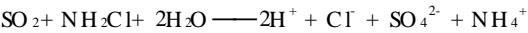
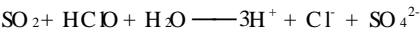
(3) 增加预处理和深度处理, 主要是去除源水中微量有机污染物。

3.2 脱氯

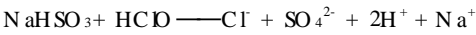
脱氯技术对控制液氯消毒带来的副作用有重要意义的, 常用的脱氯方法有化学药剂法和活性炭吸附法。

(1) 化学药剂法

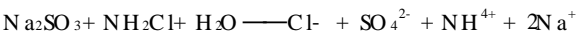
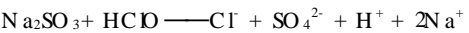
二氧化硫(SO₂) 二氧化硫是最脱氯常用方法



亚硫酸氢钠(NaHSO₃) 亚硫酸氢钠是白色或黄色单斜晶系结晶, 有二氧化硫气味, 相对密度 1.48, 受热分解, 呈强还原性。



NaHSO₃ + NH₂Cl+ H₂O → NH⁴⁺ + Cl⁻ + SO₄²⁻ + Na⁺ + H⁺
亚硫酸钠(Na₂SO₃) 亚硫酸钠是白色结晶粉末



硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃ · 5H₂O)

Na₂S₂O₃ · 5H₂O 又称大苏打, 无臭, 带有清凉苦味, 相对密度 1.729(17)



金属铁 Fe

近年来, 各国科学家广泛开展的利用便宜金属铁及其化合物脱氯降解技术, 为有机氯化物的处理提供了一条新的途径。^[9]当 Gillham 与 O · Hannedin 提出金属铁屑可以用于地下水原位修复, 零价铁金属还原脱氯作为廉价, 简单, 高效的处理方法, 成为一个非常活跃的研究领域。据 Matheson 和 Tratnyek 报道铁有 3 种还原有机氯化物途径^[10]。

(a) 金属直接反应。

(b) 铁腐蚀的直接产物 Fe^{2+} 具有还原能力, 它可使得一部分氯代烃脱氯, 不过这一反应进行很慢。

(c) 铁反应生成的氢气可使卤代烃还原。

缺陷: 金属铁对某些氯化物反应性较低, 降解不完全, 生成含氯产物有的毒性大, 铁表面惰性层或金属氢氧化物形成使得铁的反应性降低。

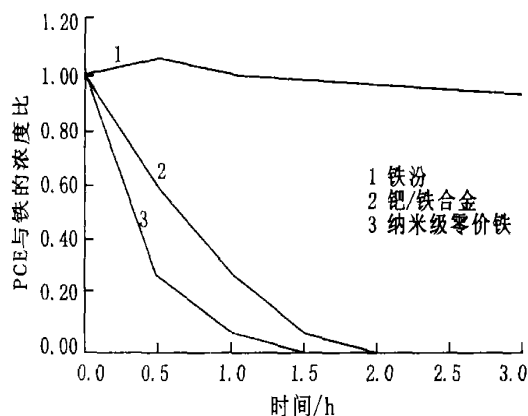


图1 铁粉、钯/铁合金、纳米级零价铁与三氯乙烯反应速率

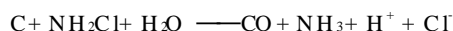
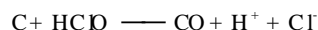
纳米级材料是指空间三维中至少有一维处于纳米尺度范围或仅其作为基本单元构成的材料, 是当今研究的前沿领域。纳米级零价铁表面积与体积比大, 反应活性高, 吸附性

- 参考文献:
- [1] William H G, Julian B A, Richard J B, et al. Determining health risks associated with disinfection by-products: research needs[J]. Journal AWWA., 1993, (3): 53- 56
 - [2] Aleta E, Berg J D. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment[J]. AWWA, 1986, 78(6): 62- 72
 - [3] 冯逸仙, 杨世纯. 反渗透水处理[M]. 北京: 中国电力出版, 1997. 46
 - [4] 李延平, 蔡祖根. 生活饮用水卫生标准实用指南[M]. 福州: 东南大学出版社, 2002
 - [5] 王荣生, 黄翔峰, 谢浩, 等. 城市污水厂尾水消毒及其余氯控制技术[J]. 广州环境科学, 2003, (12): 8- 11
 - [6] William A M, James S J, George R H. Detection of Sewage Organic Chlorination Products that are Resistant to Dechlorination with Sulfite[J]. Environmental Science Technology, 1998, 32: 3 640—3 645
 - [7] 王永仪, 将展鹏, 顾夏声. 二氧化氯消毒现状与发展[J]. 中国给排水, 1996(5): 23- 25
 - [8] 梁震, 王焰新. 纳米级零价铁的制备及其用于污水处理的机理研究[J]. 工程与技术, 2002, (4): 14- 16
 - [9] Sweeny K H. Water Reuse Symposium [C]. American water works association Research foundation: Denver, 1979, 2: 1487.
 - [10] Jon Leech. Technical guide to UV treatment system design[J]. WW T, 2000, 43(4): 21- 22
 - [11] 曹瑞钰. 氯消毒机理、危害及脱氯[J]. 中国给水排水, 1995, 11(4): 36- 39
 - [12] 周红艺, 等. 含铁化合物对铁化合物对有机氯化物的脱氯处理技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, (1): 52- 55
 - [13] 周红艺, 等. 钯/铁双金属对水中氯苯的催化脱氯研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2003, (5): 345- 349

高。梁震对铁粉, 二元金属合金钯/铁, 纳米级零价铁三种铁源在 3 h 内还原氯化物三氯乙烯作了比较, 如见图 1^[8]。从图中我们可以看到: 纳米级零价铁脱氯效果 > 钯/铁合金 > 铁的脱氯效果特点: 纳米级零价铁将氯代烃逐步变成简单碳氢化合物, 达到无毒或低毒的目的, 也为生物降解创造条件。

(2) 活性碳吸附法脱氯

活性碳是一种多孔性物质, 对有机物去除主要是靠微孔吸附作用, 美国给水协会 (AWWA), 美国国家环保局 (USEPA) 在对活性碳吸附三卤甲烷能力进行研究表明活性碳对三卤甲烷类有一定吸附能力。



4 结 论

由于效果可靠, 价格便宜, 氯消毒方法在未来一段时间内仍会得到我国大部分净水厂的广泛应用, 我们现在面对的主要问题是余氯控制问题, 从而进一步减少对有害的三卤甲烷类致癌物质。脱氯技术一直以来都受到关注和发展, 铁的出现给脱氯领域带来新的希望, 金属铁来源丰富, 价格便宜, 它就作为脱氯还原剂是近期世界各国研究的对象, 当 Rosy Muftikian 等用钯/铁作为催化剂和还原剂得到脱氯效果比铁单质好时, 二元金属合金脱氯也成为人们关注焦点如: 钯/铁, 镍/铁, 银/铁等等。然而二元金属合金也存在一些实际问题, 现在用的金属催化剂如钯、银等价格昂贵, 使得工艺应用成本提高了。在未来一段时间内, 金属催化剂的筛选还有待进一步研究, 纳米级零价铁的出现, 使氯化物降解成碳氢化合物, 为生物降解创造条件, 由于纳米材料的研究还处于前沿领域, 纳米级零价铁脱氯也处于研究阶段, 它的生产成本, 运用于工业的可行性, 还需要做大量的研究工作来进一步探讨完善。总的说来金属铁资源丰富, 价格低廉, 其作为脱氯剂降解有机氯的研究有理论与实际意义, 其应用前景将非常广阔。