

稳定性二氧化氯溶液消毒的应用研究

顾学林

(山东胜利水务有限责任公司, 山东 东营 257000)

摘要: 稳定性二氧化氯产品质量差异大。选择三种稳定性二氧化氯产品,对四种水样进行消毒试验。研究表明,稳定性二氧化氯产品标准规定的 ClO_2 含量检测方法不能识别劣质产品;便携式余氯仪、二氧化氯仪检测结果的相关性很好;消毒后水样中 ClO_2 余量、 ClO_2^- 含量与产品投加量呈二次曲线关系, ClO_3^- 含量与产品投加量则线性相关;使用劣质产品时,消毒副产物超标风险很大。

关键词: 稳定性二氧化氯; ClO_2^- 含量; ClO_2 余量; 亚氯酸盐; 氯酸盐

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0050-04

Applied Research on Disinfection Effects of Stable Chlorine Dioxide Solution

GU Xue-lin

(Shandong Shengli Water Co. Ltd., Dongying 257000, China)

Abstract: Large differences exist in the level of quality of stable chlorine dioxide solution products. Disinfection experiments were carried out for three types of products on four water samples. The results showed that the ClO_2 detection method, as specified in *Stable Chlorine Dioxide Solution* (GB/T 20783-2006), could not identify poor products. Strong correlation was observed between results from the portable free chlorine meter and the chlorine dioxide test instrument. Both ClO_2 residue and ClO_2^- concentration showed quadratic relationships with product dosage. While, the ClO_3^- content was linearly related to the product dosage. There was a high risk of excessive disinfection by-products when poor products were used.

Key words: stable chlorine dioxide solution; ClO_2^- concentration; ClO_2 residue; chlorite; chlorate

以微污染水为水源的水厂,因为氯气消毒会带来三卤甲烷类消毒副产物(DBPs)超标的问题,越来越多的水务企业采用二氧化氯(ClO_2)作为消毒剂。但是目前市售的 ClO_2 发生器大多无气液分离装置,无论是以亚氯酸盐还是以氯酸盐为原料,反应后的残液被带入水中,极易造成 ClO_2^- 或 ClO_3^- 超标^[1]。使用稳定性二氧化氯是解决上述问题简单易行的办法,但目前市面上稳定性二氧化氯溶液质量参差不齐,制作工艺与活化后指标相去甚远。为控制商品质量和掌握使用方法,笔者进行了稳定性二氧化氯溶液消毒的应用研究,以期为用户提供控制思路与方法。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

两种市售稳定性二氧化氯溶液,标称 ClO_2 含量均在6%以上,大厂产品为A,小厂产品为B;以含量为80%的亚氯酸钠粉剂配制的10%亚氯酸钠溶液为C。活化剂为35%稀硫酸。采用三个水厂滤后水和一个纯水水样,分别记为1#~4#。

1.2 试验与检测方法

1.2.1 “标准”法测定 ClO_2 含量

按照《稳定性二氧化氯溶液》(GB/T 20783—

2006)(以下称“标准”)规定的 ClO_2 含量检测方法测定 ClO_2 含量。

1.2.2 “五步法”测定 ClO_2 含量

① 稳定液活化:取一棕色玻璃缸,置入 1 800 mL 纯水,取 10 mL 顶空瓶,橡皮塞插入一减压漏气针头,取 3 mL 稳定液移入顶空瓶中,盖塞。取 1 mL 活化液注入顶空瓶中,将顶空瓶沉入水中,反应 30 min 后(温度约为 25 $^{\circ}\text{C}$),将顶空瓶瓶塞取下,瓶中液体导入水中,玻璃缸盖严,摇匀,得到活化后消毒母液(按产品标称含量计算,母液二氧化氯含量约为 0.1 mg/mL)。三种产品活化方法相同。

② 用五步碘量法(下称“五步法”)检测 A、B、C 三种消毒母液中 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 的含量。

1.2.3 水样消毒试验

① 分别测定 1 $^{\#}$ ~4 $^{\#}$ 水样的 COD_{Mn} 、氧化还原电位(ORP)。 COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾滴定法检测,ORP 采用哈希便携式仪器检测。

② 取 1 $^{\#}$ ~4 $^{\#}$ 水样分别进行以上三种母液的消毒试验。取系列水样各 0.5 L,分别加入 1、2.5、5、10 mL 消毒母液,玻璃板盖严,置于磁力搅拌器上缓搅 30 min,然后检测水样中 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 的含量以及消毒后 COD_{Mn} 和 ORP。 ClO_2 与 Cl_2 采用哈希便携式仪器检测, ClO_2^- 、 ClO_3^- 含量采用 ICS-1000 离子色谱仪检测。

2 结果与讨论

2.1 “标准” ClO_2 含量测定方法

“标准”规定的二氧化氯含量检测方法实际是“一步碘量法”(以下简称“一步法”),实际检测的是溶液中各价态 Cl 原子还原为 Cl^- 时总的氧化能力折算为 ClO_2 的量。而“五步法”可以分别检测溶液中 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 的含量^[2]。表 1 为“一步法”检测原液 ClO_2 的含量和“五步法”对活化后制取的消毒母液的检测结果。

表 1 二氧化氯含量检测结果

Tab. 1 Detection results of chlorine dioxide content

项目	一步法检测 $\text{ClO}_2/\%$	五步法检测母液/(mg \cdot L $^{-1}$)			
		ClO_2	ClO_2^-	ClO_3^-	Cl_2
A	5.96	53.96	6.07	3.55	1.07
B	3.61	24.96	7.93	3.54	0.40
C	5.61	24.28	40.02	1.46	0.36

表 1 中,C 产品为用亚氯酸钠配制的 10% 溶液,按“标准”方法检测二氧化氯含量,显示结果为

5.61%,而“标准”对亚氯酸盐的含量又无特殊规定,说明用亚氯酸钠溶液冒充稳定性二氧化氯溶液时,用“标准”规定的检测方法并不能加以辨识,这就给一些不法厂商以亚氯酸钠溶液充当稳定性二氧化氯溶液留下了可乘之机。亚氯酸钠溶液成本低,但活化后较高的亚氯酸盐含量将会给饮用水消毒带来副产物超标的风险。此外,B 产品在现场保存 38 d 后, ClO_2 含量降低了 40%。

2.2 便携式 ClO_2 检测仪检测结果

搅拌试验时,向纯水水样分别投加 1、2.5、5、10 mL 产品 A 的活化消毒母液,按照“一步法”测得结果核算 ClO_2 使用量为名义投加量,按照“五步法”测得结果核算 ClO_2 及 Cl_2 投加量为实际投加量。消毒试验时 pH 值为 7~8,此时 ClO_2 与 Cl_2 中的 Cl 被还原时将只得到一个电子, Cl_2 折算为 ClO_2 时,按物质的量之比为 1:2 进行。检测结果见表 2。

表 2 便携式 ClO_2 检测仪的检测结果

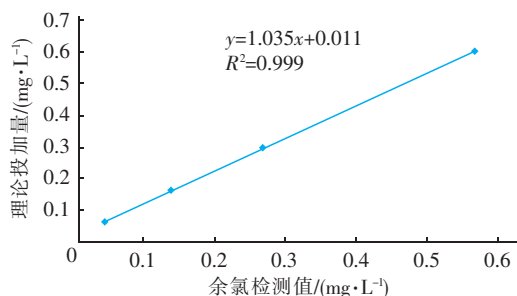
Tab. 2 Detection results of ClO_2 content by portable ClO_2 detector

投加母液/ mL	名义 $\text{ClO}_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	实际 $\text{ClO}_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	实际 $\text{Cl}_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	便携检测 $\text{ClO}_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.218	0.108	0.004	0.116	0.12
2.5	0.542	0.268	0.010	0.288	0.30
5	1.079	0.534	0.021	0.574	0.58
10	2.138	1.058	0.041	1.137	1.17

从表 2 可以看出,名义投加量明显高于 ClO_2 含量检测值,这进一步说明“标准”给出的 ClO_2 含量检测方法在这里不适用。而 $\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$ 的“总量”与便携式 ClO_2 检测仪检测结果拟合很好,这说明:纯水几乎不消耗 ClO_2 ;便携式 ClO_2 检测仪的检测结果是 ClO_2 与 Cl_2 的合计量,检测结果比较准确。

2.3 用便携式余氯仪检测剩余 ClO_2

某些自来水公司拥有两套消毒系统,水质较好时,采用氯气消毒,而当有机物含量高时,为防止三卤甲烷超标,采用二氧化氯消毒。这样水厂就得备用余氯检测仪与 ClO_2 检测仪两种设备,且 ClO_2 检测成本高。为此,笔者考察了利用便携式余氯仪检测 ClO_2 余量的可能性。理论上,便携式余氯仪与便携式二氧化氯仪检测时均利用 DPD 试剂氧化后的显色反应,所以利用余氯仪检测二氧化氯是可能的。纯水投加 A 产品母液时, ClO_2 理论投加量与便携式余氯仪检测结果的拟合曲线见图 1。

图1 纯水 ClO_2 理论投加量与余氯的关系Fig. 1 Relationship between theory ClO_2 dosage and residual chlorine of pure water

全部水样投加不同量 A 消毒母液时,便携式余氯仪与二氧化氯仪检测数据的拟合结果见图 2。

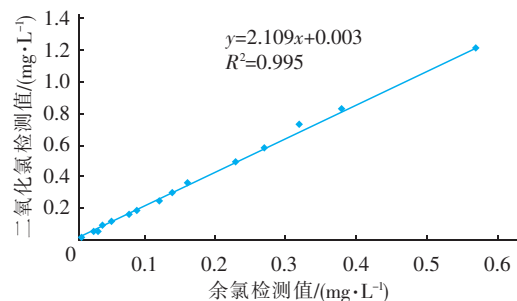
图2 全部水样中 ClO_2 检测值与余氯值的关系Fig. 2 Relationship between ClO_2 detection value and residual chlorine value of all water samples

图 1 和图 2 说明利用便携式余氯仪检测的余氯量与二氧化氯余量之间的相关性很强,可以利用便携式余氯仪检测余氯含量的方法代替二氧化氯余量检测。

2.4 ClO_2 消耗量、余量与 ORP、 COD_{Mn} 之间的关系

为控制消毒后水中 ClO_2 余量稳定达标,笔者试图寻找原水的 ORP 与 ClO_2 消耗量的关系,以使用在线 ORP 控制 ClO_2 投加量。结果发现, ClO_2 的消耗量与原水 ORP 的关系无规律性,且消毒后水的 ORP 与 ClO_2 余量的相关性也不高,说明利用在线检测 ORP 不能准确反映水中 ClO_2 消耗量和余量。

同样发现原水及消毒后水的 COD_{Mn} 与 ClO_2 的消耗量、余量之间的关系也没有规律性。

2.5 ClO_2 投加量与 DBPs 的关系

2.5.1 与亚硝酸盐的关系

在研究 ClO_2 投加量与 ClO_2^- 之间的关系时,为方便水厂实际控制稳定性 ClO_2 溶液的使用量,笔者使用 A 产品名义投加量研究投加量与 ClO_2^- 含量之

间的关系,数据见表 3。

表 3 ClO_2 投加量与 ClO_2^- 的关系Tab. 3 Relationship between ClO_2 dosage and ClO_2^- content

母液投加量/mL	1	2.5	5	10
ClO_2 名义投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.218	0.542	1.079	2.138
1 [#] 水样 ClO_2^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.099	0.217	0.360	0.519
2 [#] 水样 ClO_2^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.107	0.251	0.420	0.613
3 [#] 水样 ClO_2^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.113	0.272	0.591	0.922

进行数理统计时发现,对三种水样一起统计时, ClO_2 投加量与 ClO_2^- 产生量之间的关系杂乱,但是只对一种水样统计时, ClO_2 投加量与 ClO_2^- 产生量之间的关系符合二次曲线关系,如 2[#]水样满足 $y = -0.096x^2 + 0.488x + 0.008$ ($R^2 = 0.999$)。

2.5.2 与氯酸盐的关系

A 产品 ClO_2 投加量与消毒副产物 ClO_3^- 之间的关系见表 4。与 ClO_2^- 产生量关系不同的是: ClO_2 的使用量与副产物 ClO_3^- 产生量之间符合线性关系 ($y = 0.458x - 0.001$, $R^2 = 0.998$),对 1[#]~3[#]水样的 ClO_3^- 产生量一起统计时,其线性关系也很强。这说明对任何水样, ClO_3^- 的生成量均随 ClO_2 投加量的增加呈线性增长。

表 4 ClO_2 投加量与 ClO_3^- 关系Tab. 4 Relationship between ClO_2 dosage and ClO_3^- content

母液投加量/mL	1	2.5	5	10
ClO_2 名义投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.218	0.542	1.079	2.138
1 [#] 水样 ClO_3^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.164	0.229	0.493	1.011
2 [#] 水样 ClO_3^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.116	0.236	0.483	0.987
3 [#] 水样 ClO_3^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.126	0.225	0.423	0.867

2.6 ClO_2 投加量与其余量的关系

A 产品不同 ClO_2 名义投加量下,三个水样的 ClO_2 余量见表 5。

表 5 A 产品中 ClO_2 投加量与其余量的关系Tab. 5 Relationship between ClO_2 dosage and its residual content for commodity A

母液使用量/mL	1	2.5	5	10
ClO_2 名义投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.218	0.542	1.079	2.138
1 [#] 水样 ClO_2 余量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.1	0.15	0.36	0.83
2 [#] 水样 ClO_2 余量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.04	0.06	0.24	0.72
3 [#] 水样 ClO_2 余量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.05	0.08	0.15	0.49

不同水样的 ClO_2 投加量与 ClO_2 余量之间关系不同,其中 2[#]水样的 ClO_2 投加量与 ClO_2 余量之间满足以下关系: $y = 0.123x^2 + 0.071x + 0.007$ ($R^2 = 0.997$)。

2.7 不同产品分析比较

按照上述研究方法,笔者考察了 A、B 两种产品不同投加量对 2[#]消毒水样中 ClO₂ 余量和 DBPs 含量的影响。根据数据分析统计的二氧化氯投加量与 ClO₂ 余量及 ClO₂⁻、ClO₃⁻ 产生量的关系见表 6。

表 6 ClO₂ 投加量与 ClO₂ 余量及 ClO₂⁻、ClO₃⁻ 产生量的关系
Tab. 6 Relationship between ClO₂ dosage and its residual content, ClO₂⁻ and ClO₃⁻ content

项 目	关系方程	R ²
A 稳定液	剩余 ClO ₂ $y = 0.123x^2 + 0.071x + 0.007$	0.997
	ClO ₂ ⁻ $y = -0.096x^2 + 0.488x + 0.008$	0.999
	ClO ₃ ⁻ $y = 0.458x - 0.001$	0.998
B 稳定液	剩余 ClO ₂ $y = 0.069x^2 + 0.003x + 0.039$	0.999
	ClO ₂ ⁻ $y = -0.097x^2 + 0.558x + 0.001$	1
	ClO ₃ ⁻ $y = 1.301x + 0.027$	0.999

根据相关回归方程计算得到不同投加量时 ClO₂ 余量及 ClO₂⁻、ClO₃⁻ 产生量,见表 7。

表 7 计算所得 ClO₂ 余量与 DBPs 产生量
Tab. 7 Residual ClO₂ and DBPs production

项 目		ClO ₂ 名义投加量		
		0.5	0.65	1
A 稳定液	剩余 ClO ₂	0.07	0.11	0.20
	ClO ₂ ⁻	0.23	0.28	0.40
	ClO ₃ ⁻	0.23	0.30	0.46
B 稳定液	剩余 ClO ₂	0.06	0.07	0.11
	ClO ₂ ⁻	0.26	0.32	0.46
	ClO ₃ ⁻	0.68	0.87	1.33

从表 7 可以看出,B 产品的副产物量高,名义使用量超过 0.65 mg/L 时,氯酸盐就会超标。尤其值得注意的是,对 2[#]水样来说,使用 B 产品时,保持 ClO₂ 余量合格与保持副产物 ClO₃⁻ 不超标相互矛盾,分析认为这是由于:①产品工艺不同,B 产品含有较多的氯酸盐;②产品保存期间 ClO₂ 脱稳,部分逸出,致使有效含量减小,而部分脱稳的 ClO₂ 发生歧化反应生成 ClO₂⁻、ClO₃⁻ 滞留在溶液中。当为保持消毒 30 min 后 ClO₂ 余量合格而提高 B 产品投加量时,导致 ClO₂⁻、ClO₃⁻ 超标。C 产品应用于饮用水消毒时,亚氯酸盐超标问题严重,分析认为这是活化反应不完全导致亚氯酸盐残留的典型例子。因此,购买稳定性二氧化氯产品时,不能简单地按照现行国家标准采购,还应该考虑药剂活化后 ClO₂⁻、ClO₃⁻

的含量,并对药剂有效保存期内 ClO₂ 含量作出规定,否则保存后期投加量增大,肯定存在 DBPs 超标问题。

3 结论

- ① “标准”规定的“一步法”检测 ClO₂ 有效含量,不能保证产品的真正 ClO₂ 有效含量,应进行修订完善。
- ② 便携式余氯仪、二氧化氯检测仪都是检测的“余氯 + ClO₂ 余量”总量,测定结果相关性很强,特定条件下,可以相互代替检测。
- ③ 使用稳定性二氧化氯溶液消毒,ClO₂ 余量、ClO₂⁻ 生成量均与投加量呈二次曲线关系,ClO₃⁻ 含量则与之呈直线关系,但原水水质不同,或稳定液产品不同,关系方程也不同。
- ④ 企业使用稳定性二氧化氯产品时,应购买正规企业产品。除关注 ClO₂ 有效含量外,还应关注产品保存期内 ClO₂ 含量降低及活化后 ClO₂⁻、ClO₃⁻ 含量情况,否则使用时 DBPs 超标的风险会增大。

参考文献:

[1] 尤作亮,王春,陈均贤. 我国饮用水二氧化氯净化的主要问题及技术对策分析[J]. 城镇供水,2014,(5):33-36.

[2] 陈飒,李志梅,苏子行,等. 复合二氧化氯消毒剂有效含量的定义[J]. 净水技术,2012,31(1):12-15.



作者简介:顾学林(1966 -), 男, 山东东营人, 本科, 高级工程师, 从事城市供水与污水处理工作。

E-mail:slofgxl@163.com

收稿日期:2016-10-12