

管材对氯/二氧化氯消毒过程中氯衰减的影响及机理

张剑桥¹, 袁媛², 迟惠中³, 钟丹³

(1. 罗湖区环境保护和水务局, 广东 深圳 518007; 2. 北京电子科技职业学院 生物工程学院, 北京 100176; 3. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 选取供水管网中常用的 3 种管材, 以静态管段反应器为试验装置, 分析氯/二氧化氯联合消毒时, 管材对消毒剂衰减速率的影响。结果表明, 不同管材对消毒剂衰减速率的影响程度由大到小依次为: 球墨铸铁管 > 不锈钢管 > PVC 管。动力学分析显示, 消毒剂在 3 种管材中的衰减皆为一级反应。使用 PVC 管材时, 随着消毒剂中二氧化氯投加比例的增加, 其衰减速率常数相应减小。而使用球墨铸铁管和不锈钢管时, 混合消毒剂在消毒剂持续作用时间、半衰期等方面的效率均高于单独使用二氧化氯或氯。

关键词: 管材; 消毒; 氯; 二氧化氯; 氯衰减

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0071-05

Effects of Pipe Material on Decay of Chlorine in Combined Disinfection of Chlorine and Chlorine Dioxide

ZHANG Jian-qiao¹, YUAN Yuan², CHI Hui-zhong³, ZHONG Dan³

(1. Luohu District Environmental Protection and Water Affairs Bureau, Shenzhen 518007, China; 2. College of Bioengineering, Beijing Polytechnic, Beijing 100176, China; 3. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Static pipe reactors of three materials were used to investigate the effects of pipe materials on the chlorine decay in combined disinfection using chlorine and chlorine dioxide. The results showed that the influence of pipe materials on chlorine decay followed the order: ductile iron pipe > stainless steel pipe > PVC pipe. The kinetic analysis showed that the decay of chlorine followed the first-order kinetics. The decay constants of chlorine decreased as the proportion of chlorine dioxide increased when using PVC pipe. Additionally, in terms of continuous action time and half-life, the efficiency of mixed disinfectants was superior to that when used separately in ductile iron pipe and stainless steel pipe.

Key words: pipe material; disinfection; chlorine; chlorine dioxide; chlorine decay

饮用水输送过程中, 管网中存在的微生物会和水中的有机物发生生物化学反应, 使得饮用水受到二次污染^[1,2]。为了控制输配水过程中管网的微生物继续繁殖, 《生活饮用水卫生标准》规定: 当使用

氯作为消毒剂时, 加氯 30 min 后水中的游离余氯浓度不得低于 0.3 mg/L, 供水管网末端水中余氯的最低限值为 0.05 mg/L; 当使用二氧化氯作为消毒剂时, 加药 30 min 后水中游离余氯浓度不应低于 0.1

mg/L,供水管网末端水中余氯最低限值为0.02 mg/L。目前,在供水系统中,相对于混合消毒剂,传统的单一消毒剂难以发挥理想的消毒效果。瞬时投加氯/二氧化氯混合消毒剂对芽孢杆菌的灭活结果表明^[3],混合投加氯/二氧化氯比两者单独作用效果显著。同时,联合使用氯/二氧化氯可以在一定程度上降低三卤甲烷的生成量^[4]。

目前,国内对氯消毒剂在管网中的衰减情况报道较少。因此,笔者分析了氯/二氧化氯混合消毒过程中不同管材对管网余氯衰减效能的影响,并探讨了该过程的动力学行为,以期为实际工程中消毒剂的投加奠定基础。

1 材料和方法

1.1 试验装置

试验采用自主研发的静态反应器,如图1所示。该静态反应器长为50 cm,直径为75 mm,反应器管段分别由无衬里与非防腐的球墨铸铁管、不锈钢管和聚氯乙烯(PVC)管组成。试验管段主要包括:放气孔、观察口、取水口、进水口等。

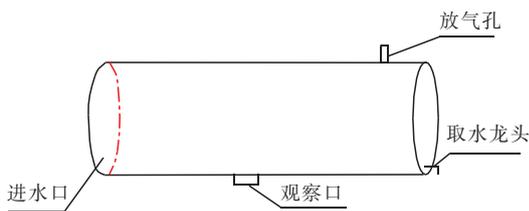


图1 试验管段结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laboratory-based pipe

1.2 试验试剂与检测方法

试验使用的二氧化氯采用亚硝酸盐和盐酸反应后,经饱和亚氯酸钠吸收后得到。该方法过程简单、无需加热,具备纯度高、无氯气产生的特点,其纯度可达95%以上。使用前,用碘量法标定浓度,然后溶于去离子水中,配制成二氧化氯母液,并保存于棕色密闭瓶中。使用时,再次用碘量法准确标定并稀释至所需浓度。

水中余氯可分为化合性余氯和游离性余氯,本试验所指的氯均为游离性余氯,即氯和二氧化氯,采用N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)分光光度法测定浓度。

2 结果与讨论

2.1 氯/二氧化氯投加比例对氯衰减的影响

当氯与二氧化氯的投加比例为3:1(0.75 mg/L

的Cl₂:0.25 mg/L的ClO₂)时,3种管材中氯消毒剂的衰减情况如图2所示。

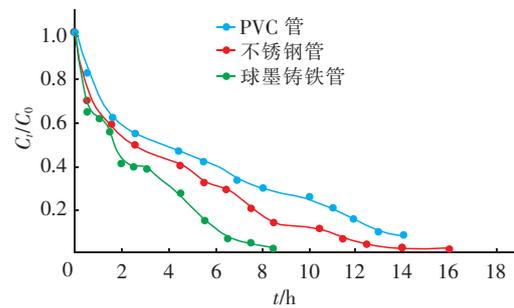


图2 Cl₂: ClO₂为3:1时氯消毒剂在不同管材中的衰减情况

Fig. 2 Chlorine decay in different pipes when Cl₂: ClO₂ was 3:1

由图2可知,3种管材中,球墨铸铁管的有效氯衰减最快,PVC管最慢。在反应初始的0.5 h内,体系中总有效氯的含量快速衰减,在PVC管、不锈钢管和球墨铸铁管中分别降低了19.1%、31.1%和35.9%。因此,反应开始后0.5 h为快速衰减期,随即进入相对平缓的衰减期。

经计算,有效氯在PVC管、不锈钢管和球墨铸铁管中的衰减均服从一级动力学反应,衰减速率方程分别为 $y=0.09x+0.09$ ($R^2=0.96$)、 $y=0.23x-0.05$ ($R^2=0.97$)、 $y=0.39x-0.04$ ($R^2=0.95$),3种管材中消毒剂的半衰期分别为7.70、3.01和1.78 h。当总有效氯下降至0.05 mg/L时,其在3种管材中的反应时间分别为18.1、12.5、7.5 h。

当氯与二氧化氯的投加比例为1:1(0.5 mg/L的Cl₂:0.5 mg/L的ClO₂)时,3种管材中氯消毒剂的衰减情况如图3所示。

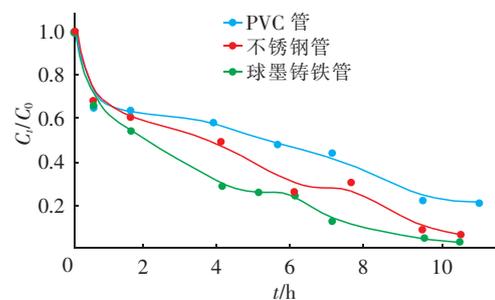


图3 Cl₂: ClO₂为1:1时氯消毒剂在不同管材中的衰减情况

Fig. 3 Chlorine decay in different pipes when Cl₂: ClO₂ was 1:1

由图3可知,氯消毒剂在3种管材中的衰减从

快到慢依次为:球墨铸铁管 > 不锈钢管 > PVC 管。在反应起始的 0.5 h 内,体系中总有效氯的含量快速衰减,在 PVC 管、不锈钢管和球墨铸铁管中分别降低了 33.4%、31.9% 和 35.1%。可见,反应开始后 0.5 h 为快速衰减期,随后进入相对平缓的衰减期。经计算,有效氯在 PVC 管、不锈钢管和球墨铸铁管中的衰减均符合一级动力学反应,衰减速率方程分别为 $y = 0.13x + 0.144$ ($R^2 = 0.91$)、 $y = 0.23x + 0.24$ ($R^2 = 0.90$)、 $y = 0.31x + 0.015$ ($R^2 = 0.95$), 3 种管材中消毒剂的半衰期分别为 6.00、3.01 以及 2.23 h。当总有效氯下降至 0.05 mg/L 时,其在 3 种管材中的反应时间分别为 25、12 和 8 h。

当氯与二氧化氯的投加比例为 1 : 3 (0.25 mg/L 的 Cl_2 : 0.75 mg/L 的 ClO_2) 时,3 种管材中氯消毒剂的衰减情况如图 4 所示。

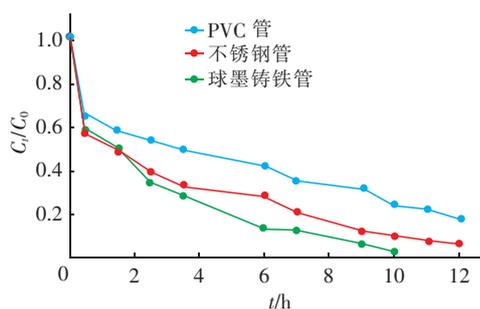


图 4 Cl_2 : ClO_2 为 1 : 3 时不同管材中氯消毒剂的衰减情况

Fig. 4 Chlorine decay in different pipes when Cl_2 : ClO_2

was 1 : 3

从图 4 可以看出,在反应起始的 0.5 h 内,混合消毒剂氯衰减速率较高,在 PVC 管、不锈钢管和球墨铸铁管中的浓度分别降低了 35.3%、44.0% 和 41.4%。当总有效氯下降至 0.05 mg/L 时,其在 PVC 管、不锈钢管、球墨铸铁管所用的时间分别为 26.5、13 和 9.1 h。经计算,在该试验条件下,消毒剂的衰减反应级数均为一级,其在 PVC 管、不锈钢管、球墨铸铁管的衰减速率方程分别为 $y = 0.12x + 0.247$ ($R^2 = 0.95$)、 $y = 0.21x + 0.279$ ($R^2 = 0.96$)、 $y = 0.31x + 0.191$ ($R^2 = 0.97$), 相应的半衰期依次为 347、198、134 min。

2.2 单独投加消毒剂时管材对氯衰减的影响

当向 3 种管材中单独投加二氧化氯(浓度为 1.0 mg/L)时,二氧化氯的衰减情况如图 5 所示。可知,二氧化氯在 3 种管材中的衰减效果从快到慢依次为:球墨铸铁管 > 不锈钢管 > PVC 管。在反应

起始的 0.5 h 内,球墨铸铁管、不锈钢管以及 PVC 管中游离二氧化氯的浓度分别下降了 78.7%、67.1% 和 32.4%。可见,在初始的 0.5 h,二氧化氯在铸铁管和不锈钢管中的衰减十分迅速,其衰减速度远大于混合投加时的衰减速度。经过计算,二氧化氯在 PVC 管、不锈钢管和球墨铸铁管中的衰减均符合一级动力学反应,相应的衰减速率方程分别为 $y = 0.09x + 0.355$ ($R^2 = 0.98$)、 $y = 0.58x + 0.602$ ($R^2 = 0.94$)、 $y = 1.85x + 0.879$ ($R^2 = 0.96$)。随着反应时间的延长,体系的色度增加,铸铁管中的水甚至呈现淡黄色。而在 PVC 管中,二氧化氯的衰减速率常数小于混合投加。游离二氧化氯的浓度降低至 0.02 mg/L 时,PVC 管、不锈钢管、球墨铸铁管所用的时间分别为 31.8、6.5 和 2.5 h。

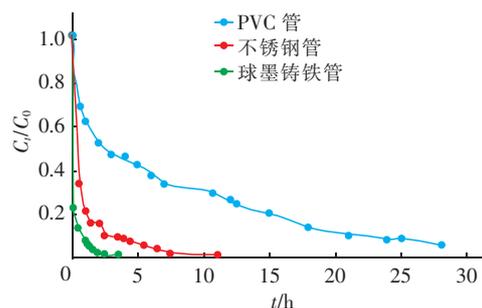


图 5 单独投加二氧化氯时管材对总有效氯衰减的影响

Fig. 5 Influence of different pipes on decay of chlorine with addition of ClO_2 alone

综上所述,在 PVC 管材中,二氧化氯的有效作用时间要长于混合投加,但在不锈钢管和球墨铸铁管中,其有效作用时间要远低于氯/二氧化氯混合投加的。其中,二氧化氯单独在球墨铸铁管中的有效作用时间仅为 2.5 h。这是由于二氧化氯具有强氧化性,可与水中的铁反应。试验过程中发现,球墨铸铁管和不锈钢管反应器的管壁均遭到一定程度的腐蚀。二氧化氯会持续对腐蚀产物进行再氧化,促使体系中的二氧化氯加快衰减。二氧化氯的强氧化作用可剥离锈垢,导致水中的色度增加。同时还发现,单独投加二氧化氯时,其在管材内的衰减均服从一级动力学反应,经计算,二氧化氯在 PVC 管、不锈钢管和球墨铸铁管中的半衰期分别为 462、71 和 22.4 min。

当向 3 种管材中单独投加氯(浓度为 1.0 mg/L)时,氯的衰减情况如图 6 所示。可知,在不同管材中,余氯衰减速率由快到慢依次为:球墨铸铁管 >

不锈钢管 > PVC 管,其相应的衰减速率常数 k 分别为 1.94、0.46 和 0.19 h^{-1} 。在反应起始 0.5 h 内,游离氯浓度在球墨铸铁管、不锈钢管和 PVC 管中分别降低了 64.7%、33.3% 和 13.6%,随后衰减趋缓。余氯浓度下降至 0.05 mg/L 时,其在 PVC 管、不锈钢管和球墨铸铁管中所用的时间分别为 13.5、6.1 和 1.6 h。经计算,氯的衰减也服从一级动力学反应,余氯在 PVC 管、不锈钢管和球墨铸铁管中的衰减速率方程分别为 $y = 0.19x + 0.062 (R^2 = 0.98)$ 、 $y = 0.46x + 0.070 (R^2 = 0.99)$ 、 $y = 1.94x - 0.042 (R^2 = 0.94)$,半衰期分别为 219、90 和 21.4 min。

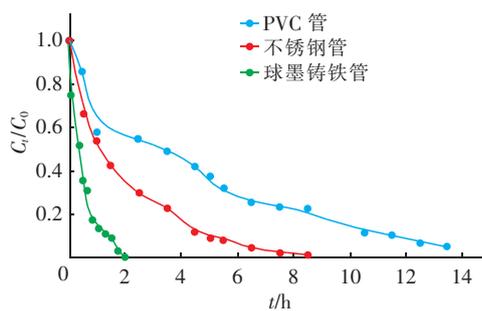


图6 单独投加氯时管材对总有效氯衰减的影响

Fig. 6 Influence of different pipes on decay of chlorine with addition of Cl_2 alone

经分析,球墨铸铁管和不锈钢管中,在衰减速率、起始 0.5 h 内的衰减率、有效反应持续时间与半衰期等方面,消毒剂混合投加的消毒效能强于单独投加的效能。而 PVC 管中则是单独投加二氧化氯消毒效能较好,氯消毒剂中二氧化氯投加比例越高,其有效作用时间与半衰期就越长。

2.3 不同管材的影响机理分析

综上所述,在氯及二氧化氯单独投加或混合投加方式下,所选取的 3 种管材对氯衰减速率的影响较为一致。影响程度的大小依次为:球墨铸铁管 > 不锈钢管 > PVC 管。不同管材在长期与水接触的过程中,因材质不同,氧化腐蚀的情况不同,促使管段内壁生成了多种类型、不同形状的接触面,由此对氯消毒剂衰减速率产生了不同影响。

聚氯乙烯是构成 PVC 管的主要材料,该管段无导电性,不能形成腐蚀型微电池体系,因此抑制了电化学等形式的腐蚀。因管段内壁粗糙,沉积物易被吸附,微生物易滋生,迫使体系内消耗氯。部分单体氯乙烯仍存留在聚氯乙烯构成的管段中,随着反应的进行,氯乙烯易从水中析出。上述情况促使水体

中有机物积存至管内壁,导致消毒剂的浓度进一步减小^[5]。通过本试验可知,随着反应的进行,PVC 管段内壁几乎未出现腐蚀迹象,经多次冲洗的管壁无沉积的管垢与生物膜等物质,因此 PVC 管中氯乙烯的析出是导致氯消毒剂损耗的诱因。虽然在 PVC 管中,氯消毒剂的衰减要慢于球墨铸铁管与不锈钢管,但在输配水过程中,PVC 管可能易产生危害人体健康的致癌物等有害物质,这在输水工程中很难回避。

当前,诸多工程选用铁、镍与铬等组成的合金类不锈钢管材,结实耐用,取材便捷。在合金加工过程中,添加铬会将钢表面氧化物转换成可紧密粘附的表面氧化物,该氧化物会充分保护不锈钢表面,而且自身厚度极薄。但是,在含铬的不锈钢表面中,所产生的钝化层容易被破坏,由于铬的氧化电势很高,使得低浓度的铬区域最先产生腐蚀,然后腐蚀会逐步扩大到整块不锈钢中。多数情况下,含铬不锈钢在金属表面的钝化层容易发生局部破坏,形成小孔或凹坑,进而在材料表面产生点蚀。本试验过程中,由于选取的不锈钢管段腐蚀程度轻,其表面变化不大,沉积物几乎不能附着,所以在此条件下,铸铁管对氯消毒剂的消耗作用大于不锈钢管。

由球墨铸铁构成的管材中,约有 3% 的碳杂质因化学电位不同,可形成不同的微电池环境,电化学腐蚀效应迫使球墨铸铁管材发生变化,可加大管内壁的粗糙度,有利于微生物的繁殖生长^[6],铸铁管材内壁形成的腐蚀坑区域,会滋生大量的铁细菌,铁细菌会借助体系中的二价铁离子作为原子供体,将其转化为三价铁离子,进而形成氢氧化铁,沉积后生成铁锈瘤,诱发管段阻塞。硫酸盐还原菌易在铁锈沉积区域繁殖,氢化酶又会导致锈瘤区域下的球墨铸铁形成腐蚀,有研究表明铸铁管段最容易被腐蚀^[7]。

经分析,3 种管材的腐蚀程度由大到小依次为:球墨铸铁管 > 不锈钢管 > PVC 管。PVC 管几乎不会产生腐蚀,而不锈钢管虽然也会产生腐蚀现象,但腐蚀速率要慢于球墨铸铁管。对于单独投加与混合投加两种方式,3 种管材对消毒剂的消耗速率从快到慢依次为:球墨铸铁管 > 不锈钢管 > PVC 管。

3 结论

① 对于单独投加和混合投加两种方式,消毒剂在管材中的衰减规律基本一致,不同管材对消毒

剂衰减的影响程度由大到小依次为:球墨铸铁管 > 不锈钢管 > PVC 管。

② 所选管材引起消毒剂的衰减均可视为一级反应。

③ 在 PVC 管材中,消毒剂的衰减速率会随着消毒剂中二氧化氯投加比例的升高而减小。在不锈钢管和球墨铸铁管中,混合消毒有利于提高消毒剂的持续作用时间。

参考文献:

- [1] 王帅,杨艳玲,相坤,等. 冲击氯消毒控制建筑供水管道二次污染[J]. 中国给水排水,2016,32(15):5-8,13.
Wang Shuai, Yang Yanling, Xiang Kun, *et al.* Effect of shock chlorine disinfection on secondary pollution in building water supply system [J]. China Water & Wastewater,2016,32(15):5-8,13(in Chinese).
- [2] Yu Y,Reckhow D A. The formation and occurrence of N-chloro-2,2-dichloroacetamide,a previously overlooked nitrogenous disinfection byproduct in chlorinated drinking waters[J]. Environ Sci Technol,2017,51(3):1488-1497.
- [3] Cho M, Kim J H, Yoon J. Investigating synergism during sequential inactivation of *Bacillus subtilis* spores with several disinfectants[J]. Water Res,2006,40(15):2911-2920.
- [4] 易芳,吴立波,杨林锋,等. 顺序投加联合消毒剂二氧化氯-氯胺对饮用水中消毒副产物的控制[J]. 净水技术,2015,34(6):37-41.
Yi Fang, Wu Libo, Yang Linfeng, *et al.* Control of disinfection byproducts (DBPs) in drinking water by sequential dosing of joint disinfection with chlorine dioxide and

chloramine[J]. Water Purification Technology,2015,34(6):37-41(in Chinese).

- [5] Walter R K, Lin P H, Edwards M, *et al.* Investigation of factors affecting the accumulation of vinyl chloride in polyvinyl chloride piping used in drinking water distribution systems[J]. Water Res,2011,45(8):2607-2615.
- [6] Wang H, Masters S, Hong Y, *et al.* Effect of disinfectant, water age, and pipe material on occurrence and persistence of *Legionella*, *mycobacteria*, *Pseudomonas aeruginosa*, and two amoebas [J]. Environ Sci Technol,2012,46(21):11566-11574.
- [7] Morton S C, Zhang Y, Edwards M A. Implications of nutrient release from iron metal for microbial regrowth in water distribution systems [J]. Water Res,2005,39(13):2883-2892.



作者简介:张剑桥(1985-),男,吉林省吉林市人,博士,主要研究方向为净水处理、污水处理及资源化技术、生态修复工程和海绵城市建设。

E-mail:gongchengshi2369@163.com

收稿日期:2018-01-23

加强湖泊管理保护

改善湖泊生态环境

维护湖泊健康生命