

# 二氧化氯与氯对饮用水中消毒副产物形成的研究

朱明新<sup>1</sup> 孙轶民<sup>2</sup> 沈丽娜<sup>2</sup> 徐炎华<sup>1</sup> 伏荣进<sup>3</sup>

(1. 南京工业大学环境学院 江苏 南京 210009)  
(2. 南京工业大学环境科技有限公司 江苏 南京 210009)  
(3. 南京市产品质量监督检验院 江苏 南京 210028)

**[摘要]** 采用氯和二氧化氯作为消毒剂,用模拟水样和实际水样比较这两种消毒剂的消毒副产物产生量及其消毒效果.实验结果表明:在不同腐殖酸浓度、消毒剂浓度及 pH 下,氯消毒产生的三氯甲烷都比二氧化氯消毒产生的多;从成本上看,不同二氧化氯制备方法所需的药剂成本都比液氯高,其中过氧化氢法所需的成本较低,是液氯的 1.4~2.5 倍;而盐酸法和亚氯酸钠法所需的成本较高,是液氯的 4~5 倍.

**[关键词]** 氯 二氧化氯 三卤甲烷 制备

**[中图分类号]** X8 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)04-0055-04

## Formation of Disinfection By-products in Drinking Water With Chlorine Dioxide and Chlorine

Zhu Mingxin<sup>1</sup> ,Sun Yimin<sup>2</sup> ,Shen Lina<sup>2</sup> ,Xu Yanhua<sup>1</sup> ,Fu Rongjin<sup>3</sup>

(1. College of Environmental Engineering ,Nanjing University of Technology ,Nanjing 210009 ,China)  
(2. Environmental Technology Limited of Nanjing University of Technology ,Nanjing 210009 ,China)  
(3. Nanjing Products Quality Supervision and Inspection Institute ,Nanjing 210009 ,China)

**Abstract:** Disinfecting effect of chlorine and chlorine dioxide has been compared by using simulating water and actual water samples. The result indicates that chlorine disinfection produces more chloroform than chlorine dioxide at the conditions of different humic acid concentration ,disinfectants concentration and pH value. From a cost consideration ,the pharmaceutical cost used by chlorine dioxide disinfection is higher than chlorine disinfection. The raw material cost of hydrogen peroxide method is lower ,while the raw material cost of hydrochloric acid method and sodium chlorite method is higher. Respectively ,the cost is 1.4~2.5 times and 4~5 times more than chlorine.

**Key words:** chlorine ,chlorine dioxide ,trihalomethanes ,preparation

水是构成人体的重要成分,水约占人体体重的 60%~70%。血液中含水量更高达 90% 以上,所以说人的身体是水做的,这句话一点都不过分。因此饮用水水质的好坏对人体健康有很大的影响,而且也是一个现代化国家的重要指标之一,故世界各国无不致力于提升饮用水水质。

自来水经管线输送到用户的过程中,可能会产生二次污染,如:水经老化、生锈的管道时,会溶解出有害的金属,或是消毒用的氯与水中的有机物反应生成三卤甲烷,而三卤甲烷是已知对人体具有致癌性的物质,再加上细菌和其他微生物亦可能侵入水管的缝隙孳生繁殖,使人体健康受到威胁。

至 2010 年,我国城市自来水普及率已达 96% 以上,农村自来水普及率也达 75% 以上。为了预防水媒疾病的发生,自来水厂在净水过程中不得不加氯消毒,但不可否认的是这些消毒副产物有其一定的危害性<sup>[1,2]</sup>。传统的预氯化 and 氯化消毒具有消毒效果好、运行成本低的优点<sup>[1,3]</sup>,但这种传统的方法由于产生的消毒副产物对人体的健康造成影响,降低了饮用水的安全性。因此,寻求一种新型、安全的消毒工艺是给水界的当务之急。二氧化氯作为一种可替代的消毒剂<sup>[4,5]</sup>,已被欧美国家广泛应用,我国某些水厂也已开始使用。

收稿日期:2012-09-02.

基金项目:“863”重大专项课题(2007AA06A402)、国家重大科技支撑计划课题(2006BAC02A15)、江苏省科技支持计划课题(BE2010504)。

通讯联系人:朱明新,博士,研究方向:饮用水安全消毒、渔业杀菌消毒保鲜及污水治理新技术。E-mail: g951zmx@163.com

本文分别通过模拟废水和实际自来水进行实验研究,使用不同消毒剂氯和二氧化氯,考察出水消毒副产物对人体健康的危害程度.

## 1 材料与方法

目前我国所使用的消毒方法大都采用氯气或是次氯酸盐.由于液氯在运输和实验室使用过程中易燃、不安全性高,而次氯酸盐易得、使用方便,且与液氯消毒原理一致,所以本实验以次氯酸盐代替液氯进行研究.

### 1.1 实验样品制备

氯消毒剂:采用分析纯的次氯酸钠溶液.

二氧化氯消毒剂:采用氯酸钠和盐酸反应制得.

模拟废水:将1 g 腐殖酸溶于10%的NaOH(m/v)溶液中,经0.45 $\mu$ m的滤膜过滤,再加蒸馏水配成1 g/L的腐殖酸溶液.

### 1.2 实验方法

配制不同浓度的腐殖酸200 mL于碘量瓶中,调节pH,投加一定量的次氯酸钠或二氧化氯(按有效氯算),在一定的温度下于暗处反应一段时间后,用抗坏血酸终止反应,用气相色谱法测定其三氯甲烷的含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟实验结果

#### 2.1.1 不同腐殖酸浓度下氯与二氧化氯作消毒剂对三氯甲烷生成量的影响

实验选取了两种腐殖酸浓度,分别为5 mg/L和20 mg/L,投加一定量的消毒剂(有效氯含量为10 mg/L),调节pH为7,在暗处反应3 h后测定其中的三氯甲烷含量.结果见表1.

表1 腐殖酸浓度对三氯甲烷生成量的影响

Table 1 Influence of humic acid concentration on chloroform generation

腐殖酸浓度/(mg/L)	CHCl <sub>3</sub>	
	氯消毒/( $\mu$ g/L)	二氧化氯消毒/( $\mu$ g/L)
5	78.7	6.5
20	122.9	12.3

由表1可知,液氯消毒与二氧化氯消毒

相比,产生的三氯甲烷远高于国家规定的标准.随着腐殖酸浓度的增加,不管是液氯消毒还是二氧化氯消毒,产生的三氯甲烷都随之增加.腐殖酸中含有羟基、羧基、间苯二酚等官能团,这些官能团能与氯试剂发生亲电取代反应,最后水解形成卤代烃.所以氯消毒下腐殖酸浓度越高,产生三卤甲烷越多.二氧化氯与腐殖酸反应主要是氧化反应而非取代反应,所以产生的三卤甲烷要比氯少.同时,在一定浓度的二氧化氯下,其氧化能力是一定的,随着腐殖酸浓度的增加,未被氧化的腐殖酸在水中发生的取代反应亦增加,因而产生的三卤甲烷有所增加.

#### 2.1.2 不同消毒剂浓度下氯与二氧化氯作消毒剂对三氯甲烷生成量的影响

实验选取了两种消毒剂浓度,分别为10 mg/L和20 mg/L,将液氯和二氧化氯分别投加至一定量的腐殖酸溶液中,调节pH为7,在暗处反应3 h后测定其中的三氯甲烷含量.结果见表2.

表2 有效氯浓度对三氯甲烷生成量的影响

Table 2 Influence of active chlorine concentration on chloroform generation

有效氯浓度/(mg/L)	CHCl <sub>3</sub>	
	氯消毒/( $\mu$ g/L)	二氧化氯消毒/( $\mu$ g/L)
10	98.2	10.0
20	119.8	17.6

由表2可知,在不同消毒剂投加量下,

氯消毒产生的三氯甲烷远高于二氧化氯消毒产生的三氯甲烷含量;另外,在高浓度下产生的三氯甲烷比低浓度下要高.不管氯消毒还是二氧化氯消毒,在高浓度下,其与腐殖酸的反应机会增加,更易发生取代反应和氧化反应,所以产生的三氯甲烷较多.

#### 2.1.3 不同pH下氯与二氧化氯作消毒剂对三氯甲烷生成量的影响

实验选取了3种不同pH值,分别为5、7和9,将液氯和二氧化氯分别投加至一定量的腐殖酸溶液中,在暗处反应3 h后测定其中的三氯甲烷含量.结果见表3.

由表 3 可知, pH 对消毒后水中卤代有机物的形成有较大的影响. 对于氯消毒来说, pH 在中性条件下产生的三氯甲烷最多, 在酸性和碱性条件下产生较少. 对于二氧化氯消毒来说, 三氯甲烷的含量随着 pH 的递增而增加. 原因如下: 氯在不同 pH 下呈现的形式是不同的, 在 pH 值为 5.6~9.5 范围内, 水的 pH 值越低, HOCl 的百分含量越大, 与有机物发生亲电取代反应的机会越大, 产生的三氯甲烷越大. 当 pH < 6, 溶液中酸度较高时, 不易于氯化反应中亲电试剂 HOCl、OCl<sup>-</sup> 的生成, 所以与有机物反应生成的三氯甲烷较少. 在碱性条件下, [OH<sup>-</sup>] 的存在抑制了 HOCl 的形成, 故碱性条件下三氯甲烷的生成量随 pH 的升高而有所减少. 而二氧化氯在不同 pH 值下的氧化能力不同, 溶液的 pH 值越低, 二氧化氯的氧化能力越强, 可以氧化去除较多的前驱物质, 当 pH 值较高, 溶液呈碱性时, 二氧化氯的氧化能力减弱, 当 pH 值增加到一定值后, 二氧化氯又发生歧化反应, 所以二氧化氯抑制三卤甲烷生成的能力减弱, 产生的三卤甲烷呈递增趋势.

2.2 实际实验结果

实验取自南京两家水厂各工艺段的水样, 水厂 1 使用的是液氯消毒, 水厂 2 使用的是二氧化氯消毒. 表 4 中显示了不同工艺段出水指标吸光度 UV<sub>254</sub>、总有机碳 TOC 和三卤甲烷 THMs.

由表 4 可知, 第一, 液氯消毒后出水三卤甲烷为 34.82 μg/L, 二氧化氯消毒出水三卤甲烷为 0.36 μg/L. 第二, 水样经常规的混凝、沉淀和过滤后, 水中有机物含量和三卤甲烷的含量均有所下降, 但消毒后, 三卤甲烷浓度均增加. 经液氯消毒后出水三卤甲烷增加幅度大, 这说明液氯易于与水中的有机物反应. 经二氧化氯消毒后出水三卤甲烷虽然有所增加, 但增幅很小, 且产生的三卤甲烷较少. 第三, THMs 与 UV<sub>254</sub>、TOC 有一定的相关性, 从水厂 1 和 2 的 UV<sub>254</sub> 和 TOC 可知, 水厂 1 的 TOC 要比水厂 2 的高, 原因应该是水厂 1 中含有的有机物浓度高, 且大部分是具有非芳香性的有机物, 如饱和烃类有机物等. 从两水厂的 UV<sub>254</sub> 也可以看出, 两水厂水中含有的芳香性有机物差不多. 在消毒前, 水厂出水的三卤甲烷含量都较低, 但经消毒后, 由于水中的有机物与消毒剂发生反应而使三卤甲烷含量增加. 易发生取代加成反应的有机物遇到液氯就会迅速反应形成卤代有机物, 但遇到二氧化氯主要发生的是氧化反应而形成非卤代有机物.

从实际水厂消毒实验得出: 二氧化氯消毒产生的三卤甲烷明显比液氯消毒产生的三卤甲烷少. 但考虑到水厂 2 使用的是亚氯酸钠法制备得到的二氧化氯, 成本高, 市面上很少有厂家供应. 故以下实验又进一步比较了不同氯酸钠法制备得到的二氧化氯消毒效果.

2.3 不同消毒剂对三卤甲烷形成的影响

实验水样为某水厂的滤后水, 考察了不同消毒剂如次氯酸钠、盐酸法制得的二氧化氯(二氧化氯纯度 60%)、过氧化氢法制得的二氧化氯(二氧化氯纯度 99%) 在不同反应时间下的出水效果.

实验条件: 各取 250 mL 滤后水于 3 个碘量瓶中, 分别投加 10 mg/L 的有效氯进行反应, 避光保存. 实验结果如图 1 所示.

由图 1 可知, 次氯酸钠消毒产生的三卤甲烷在 115 μg/L 左右, 盐酸法制备得到的二氧化氯消毒产生的三卤甲烷在 20 μg/L 左右, 过氧化氢法制备得到的二氧化氯消毒产生的三卤甲烷在 0.35 μg/L 左右. 其次, 在 6 d 内三卤甲烷的生成趋势

表 3 pH 对三氯甲烷生成量的影响

Table 3 Influence of pH on chloroform generation

pH	CHCl <sub>3</sub>	
	氯消毒/(μg/L)	二氧化氯消毒/(μg/L)
5	49.0	7.9
7	98.9	10.2
9	48.4	13.0

表 4 不同工艺段出水指标

Table 4 Effluent indicators of different process

工艺段		UV <sub>254</sub>	TOC	THMs
水厂 1	源水	0.262	6.198	0.14
	混凝沉淀	0.043	5.446	0.29
	过滤	0.037	5.131	0.03
	液氯消毒	0.026	6.822	34.82
水厂 2	源水	0.244	2.68	0.18
	混凝沉淀	0.086	2.611	0.22
	过滤	0.07	1.924	0.16
	二氧化氯消毒	0.063	2.897	0.36

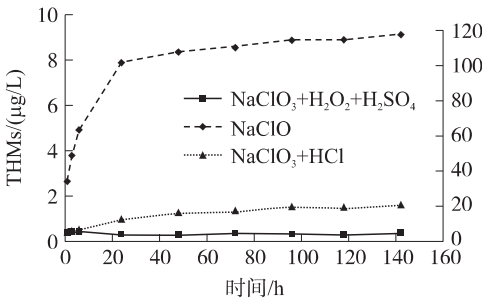


图 1 不同消毒剂对三卤甲烷形成的影响

Fig.1 Influence of different disinfectant on THMS formation

随着反应时间的延长而增加,在反应开始阶段,三卤甲烷生成比较快,1 d 内生成量占总生成量的 60% ~ 85%。由于盐酸法产生的二氧化氯纯度大概只有 60%,而二氧化氯法产生的二氧化氯纯度为 99%,所以盐酸法产生的三卤甲烷较二氧化氯法要多,其中有 40% 的氯气仍然参与取代反应而生成三卤甲烷副产物。

## 2.4 不同消毒剂的对比

不同消毒剂( 氯、二氧化氯) 消毒产生的三卤甲烷、出水余氯浓度及药剂费用见表 5。

表 5 不同消毒剂的原料成本及出水指标

Table 5 Raw material costs and effluent indicators of different disinfectants

消毒剂	原料	THMs/( $\mu\text{g/L}$ )	余氯/( $\text{mg/L}$ )	药剂费用/( 分/t)
氯	次氯酸钠	115	9.68	1.3
二氧化氯( 纯度 60% )	氯酸钠 + 盐酸	20	3.10	3.2
二氧化氯( 纯度 99% )	氯酸钠 + 硫酸 + 双氧水	0.35	2.19	1.8
二氧化氯( 纯度 99% )	亚氯酸钠 + 盐酸	0.36	0.36	5.4

其中: 二氧化氯法制备二氧化氯, 盐酸法制备二氧化氯: 采用实验室自制的设备; 亚氯酸钠法制备二氧化氯: 按亚氯酸钠: 盐酸 = 35% : 25% 投加( 某水厂消毒后的水样)。

从表 5 中可以看出 4 种消毒剂都具有较好的杀菌消毒效果,出水中余氯含量都大于 0.3  $\text{mg/L}$ 。其次,次氯酸钠所需的成本最少,但达不到出水三卤甲烷规定的标准; 二氧化氯所需成本较高,但出水都能达标。其中二氧化氯法所需的成本是盐酸法和亚氯酸钠法的 1/2 ~ 1/3。综合考虑这 3 方面因素,得出二氧化氯法制备得到的二氧化氯费用较低,效果最好,不但能满足出水对余氯的要求,而且几乎不形成三卤甲烷。

## 3 结论与展望

(1) 通过用腐殖酸模拟天然有机物,比较了液氯消毒与二氧化氯消毒出水三氯甲烷的情况。结果得出: 在不同腐殖酸浓度、消毒剂浓度及 pH 下,液氯消毒产生的三氯甲烷都比二氧化氯消毒产生的多。

(2) 在高腐殖酸浓度和高消毒剂浓度下,消毒产生的三氯甲烷的浓度较低浓度下高。三氯甲烷的浓度受 pH 影响较大,结果得出: 用液氯消毒时,产生的三氯甲烷量在 pH 中性条件下最低,酸性和碱性条件下较高; 用二氧化氯消毒时,产生的三氯甲烷量在 pH 碱性条件下最高,酸性条件下最低。

(3) 通过不同方法制备产生的二氧化氯消毒实验研究,从产生的三卤甲烷和余氯浓度看,二氧化氯消毒效果都符合国家规定的标准。从成本上看,使用的药剂成本较液氯高,且不同的制备方法下的成本相差较大,分别为液氯的 1.4 ~ 2.5 倍和 4 ~ 5 倍。

生活饮用水卫生标准 GB5749—2006 中水质指标由 GB5749—1985 的 35 项增加至 106 项,其中指出将二氧化氯作为饮用水消毒剂,增加了如三氯甲烷、二氯甲烷、一氯二溴甲烷等有机化合物的毒理指标。由于液氯消毒会产生大量的毒害有机物,严重影响到人体的安全健康,所以在国家的强制力下,液氯将逐渐退出饮用水消毒剂的行列。二氧化氯作为一种可替代的消毒剂,必然会在饮用水消毒行列推广应用。目前由于二氧化氯制备技术的落后,使二氧化氯的纯度和设备成本成为制约市场应用的关键阻力。

### [参考文献]

- [1] Hamidina N, Yua Q J, Connellb D W. Human health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic approach[J]. Water Research 2008, 42( 13) : 3 263-3 274.
- [2] Gopal K, Tripath S S, Bersillon J L et al. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water[J]. Journal of Hazardous Materials 2007, 140( 1/2) : 1-6.
- [3] Frimmel F H, Jahnel J B. Haloforms and Related Compounds in Drinking Water[M]. Berlin: Springer 2003: 1-49.
- [4] Gagnona G A, Randa J L, O' Leary K C et al. Disinfectant efficacy of chlorite and chlorine dioxide in drinking water biofilms[J]. Water Research 2005, 39( 9) : 1 809-1 817.
- [5] Chang C Y, Hsieh Y H, Hsu S S et al. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide[J]. Journal of Hazardous Materials 2000, B79: 89-102.

[责任编辑: 顾晓天]