

## 运行与管理

## 二氧化氯消毒饮用水的“余氯”控制实践

黄晓平, 钟笑颜

(深圳市观澜自来水有限公司, 广东 深圳 518110)

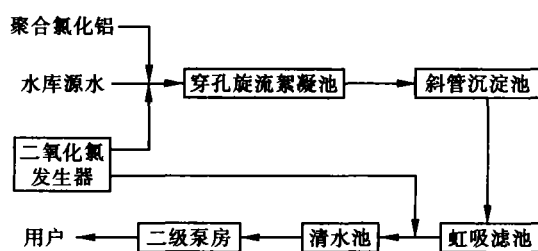
**摘要:** 从余氯的作用和目的出发引入广义上的余氯概念, 根据对二氧化氯消毒饮用水后的余氯组成研究结果, 以 DPD 法为“余氯”检测方法、以剩余总有效氯为控制指标建立了自来水消毒体系, 提供了一套二氧化氯消毒饮用水的“余氯”控制方法。

**关键词:** 余氯; DPD 法; 剩余总有效氯

**中图分类号:** TU991.25 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2003)04-0098-03

深圳市观澜自来水有限公司从 1997 年底开始在下属一个水厂试用二氧化氯消毒, 并取得了成功。目前已经在公司下属三个水厂全面投入使用, 且已初步建立起了一套二氧化氯消毒的控制体系。其中茜坑水厂供水能力为  $3 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 其供水量占公司总供水量的 65%~80%, 另外还有设计供水能力为  $2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  的大水坑水厂和  $1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  的牛湖水厂。

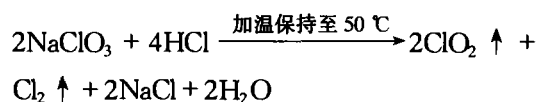
净水工艺如下:



二氧化氯一般在滤后投加, 但在源水锰含量超标时也有季节性的源水预氧化处理。

三个水厂的源水分别来自三个不同的水库, 其水质基本满足国家《地表水环境质量标准》(GHZB1-1999) 规模的 III~IV 类水体标准。

公司选用的是以氯酸钠和盐酸为原料的化学法二氧化氯发生器, 其反应原理是:



发生器反应效率约为 80%, 生成以  $\text{ClO}_2$  为主、 $\text{Cl}_2$  为辅的混合消毒剂, 其中  $\text{ClO}_2$  与  $\text{Cl}_2$  的质量比约为 1.93:1。

### 1 余氯的定义

水厂的消毒控制不可避免地要遇到“余氯”问题。根据我国《生活饮用水标准检验法》(GB 5750-85) 中的定义: 余氯是指水经加氯消毒接触一定时间后余留在水中的氯。但这一规定是针对氯气及氯系消毒剂而制订的, 对于非氯系消毒剂显然不适用。从余氯的作用和目的出发, 应该把余氯理解成“接触一定时间后留在水中的剩余消毒剂。”

从这一定义出发, 对于二氧化氯消毒的“余氯”控制主要就集中在掌握二氧化氯消毒后“余氯”的组成以及确定衡量标准、控制标准上了。

### 2 “余氯”的控制历程

公司使用二氧化氯发生器之初, 沿用邻联甲苯胺目视比色法(OT 法)来检测和控制二氧化氯的投量。为更多地了解“余氯”的实际状况, 同时采用美国公共卫生协会和美国自来水厂协会及美国水污染控制联合会推荐的 DPD 分光光度法作对照检测。经过一年多的实践, 发现用 OT 法来检测和控制二氧化氯有很多弊端: 由于 OT 法显色偏低很多, 往往导致投量偏高, 而出厂水“余氯”的显示值却很低, 管网“余氯”的显色就更低, 甚至根本不显色; OT 法用

来检测二氧化氯的显示值既不表示二氧化氯的含量,也不是表示折合成的有效氯含量,它并没有化学检测上的意义。

虽然 OT 法是目前《生活饮用水标准检验法》(GB 5750—85)中检测余氯的首选方法之一,但它只适于检测以氯气或漂白粉等作为消毒剂的传统消毒方式下的余氯含量。在以二氧化氯为主要消毒剂的消毒系统中,二氧化氯投加到水中后,残留在水里具有杀菌或抑菌能力的“余氯”主要成分有二氧化氯单体、亚氯酸根以及少量的游离余氯和化合性余氯等,游离余氯和化合性余氯的含量可以用 OT 法全部显色,而“余氯”中起主要杀菌及抑菌作用的组成成分——二氧化氯单体和亚氯酸根则不能完全参与反应而全部显色,这也是造成用 OT 法检测二氧化氯消毒后的“余氯”结果偏低的原因。OT 法显示值偏低的程度和水中实际“余氯”(剩余有效氯,包括  $\text{ClO}_2$  单体、 $\text{ClO}_2^-$ 、游离余氯和化合性余氯)之间也没有稳定的对应关系,大致只有实际剩余有效氯的 1/4~2/3,偏低程度随水温及“余氯”的含量、组成成分的变化而各不相同,因此以 OT 法的示值来估计二氧化氯消毒的“余氯”是极不可靠的。

### 3 二氧化氯的消毒研究

#### 3.1 几种“总有效氯”水平下的除菌效果

取消毒前的滤后水和消毒后的出厂水分别做细菌总数试验,结果见表 1。

表 1 除菌效果试验

项 目	检测结果			
	滤后水细菌总数(个/mL)	522	536	426
出厂水细菌总数(个/mL)	17	13	13	8
出厂水总有效氯(mg/L)	0.93	0.61	0.89	0.90
除菌率(%)	96.7	97.6	96.9	99.6

#### 3.2 二氧化氯消毒后的“余氯”组成

用 DPD 分光光度法分别测定了二氧化氯正常投量(1~2 g/m<sup>3</sup>)下的几个水厂出厂水和管网水的“余氯”组成,结果表明,残留在水中的“余氯”主要以亚氯酸盐的形式存在。

#### 3.3 “剩余总有效氯”的稳定性试验

取 2 个水样,贮存于密闭的棕色玻璃瓶并放置在柜中于室温下保存,然后分别做了间隔 24 h 的剩余总有效氯及各组分的重复测定,结果见表 2。

结果表明,在避光密闭的条件下以化合性余氯

和亚氯酸盐为主要存在形式的“剩余总有效氯”很稳定。

表 2 剩余总有效氯的稳定性试验

mg/L(以氯计)

项 目		游离 $\text{ClO}_2$	游离余氯	$\text{ClO}_2^-$	化合性余氯	剩余总有效氯
样品 1	初始含量	<0.03	<0.03	0.50	0.11	0.61
	24 h 后含量	<0.03	<0.03	0.46	0.13	0.59
样品 2	初始含量	<0.03	<0.03	0.58	0.20	0.78
	24 h 后含量	<0.03	<0.03	0.54	0.22	0.76

## 4 “余氯”内部控制标准的建立

### 4.1 “余氯”检测方法选择

为科学合理地检测和评价二氧化氯的“余氯”,采用了美国《水和废水标准检验法》中的 DPD 分光光度法。其优点是:

① 该法可把二氧化氯和其他形式的氯(包括游离余氯、总余氯和亚氯酸盐等)分开,易于进行比色检验。

② 由于使用碘酸钾做标准溶液,标准曲线制作简单,可以避免用不稳定的  $\text{ClO}_2$  或氯气作标准所带来的需要经常标定的麻烦。

③ 准确性可以满足需求。

### 4.2 “余氯”控制指标的选择

控制“剩余总有效氯”的核心问题一方面是确保饮用水中的微生物指标合格,另一方面是保证消毒剂残留量对人体的安全性。为此,在对“余氯”的控制指标的选择方面没有拘泥于国标中的“游离余氯”的要求,而是依照二氧化氯消毒的“余氯”组分多的特点,参照氯胺消毒的总余氯衡量标准,把残留在水中的具有杀菌或抑菌作用的  $\text{ClO}_2$  单体、 $\text{ClO}_2^-$ 、游离余氯以及化合性余氯等全部折算为有效氯(称为“剩余总有效氯”),以“剩余总有效氯”为控制指标,建立了水质内部控制标准体系。之所以没有选择“ $\text{ClO}_2$  单体”为“余氯”的控制指标,主要是考虑:

① 二氧化氯发生器产生的消毒剂实际上是  $\text{ClO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的混合气体,“余氯”组成成分复杂,如果仅以  $\text{ClO}_2$  单体作为“余氯”衡量标准则不太合理。

② 从“余氯”的组成来看, $\text{ClO}_2$  投加到水中以后大部分转变成  $\text{ClO}_2^-$ 。 $\text{ClO}_2^-$  也是强氧化剂,虽然其杀菌能力比  $\text{ClO}_2$  单体要弱得多,但依然有一定的抑菌能力,不应被完全忽略。

③ 仅以  $\text{ClO}_2$  单体为控制对象,容易导致对大量产生  $\text{ClO}_2^-$  的忽略,不利于在控制“余氯”的同时监控  $\text{ClO}_2^-$  的含量。

④ 由于在正常投量条件下  $\text{ClO}_2$  单体在水中的含量太低(基本在检出限附近),这一方面不利于准确测定,另一方面因为数值小会对投量变化关系的敏感性不强。这些不利因素都会降低内控标准的可操作性,不利于基层制水人员对加“氯”调节的控制,而选择“剩余总有效氯”则可予以避免。

#### 4.3 “余氯”内控体系的建立

由于我国没有二氧化氯消毒饮用水的相关标准,但鉴于二氧化氯消毒副产物中的  $\text{ClO}_2^-$  可能存在对血液中红细胞的影响,故参照美国、西班牙、英国、德国和比利时等国对二氧化氯投量及残留量的指导最高限值,将出厂水的  $\text{ClO}_2^-$  残留量控制在 1.0 mg/L 以内,结合“剩余总有效氯”的组成,根据不同的季节将“剩余总有效氯”的内控标准定为:出厂水最低值为 0.6~0.8 mg/L,最高值为 1.2~1.4 mg/L;管网水最低值为 0.2 mg/L。

在这一内控标准下,2000 年度出厂水细菌总数的合格率为 100%,总大肠菌群合格率为 98.7%;管网水“剩余总有效氯”内控标准合格率为 96.5%,管网水细菌总数合格率为 98.2%,总大肠菌群合格率为 95%。

为 95%。

#### 5 结论与建议

① DPD 法的特点是简单、快速、准确,而且可以区分二氧化氯及其他各种形式类的氯,非常适合自来水行业检验二氧化氯及其在水中的“余氯”残留量。

② 实践表明,以“剩余总有效氯”为衡量指标,配合 DPD 法的“余氯”控制体系不仅可以成为控制和指导二氧化氯消毒饮用水的“余氯”控制方法之一,而且具有可操作性强的特点。

③ 虽然  $\text{ClO}_2$  消毒中  $\text{Cl}^{4+} \rightarrow \text{Cl}^-$  的还原过程中有 5 个电子转移,其理论有效氯是  $\text{Cl}_2$  的 2.5 倍,但实际上  $\text{Cl}^{4+} \rightarrow \text{Cl}^{3+}$  过程的作用最大(也即是  $\text{ClO}_2$  转变成  $\text{ClO}_2^-$  的过程),而一旦形成  $\text{ClO}_2^-$  后则比较稳定,不易再进一步被还原,因此不能简单地把  $\text{ClO}_2$  的有效氯是  $\text{Cl}_2$  的 2.5 倍等同于  $\text{ClO}_2$  的杀菌能力是  $\text{Cl}_2$  的 2.5 倍。

④ 如何控制和减少  $\text{ClO}_2$  消毒后的  $\text{ClO}_2^-$  生成量还有待于进一步深入研究。

电话:(0755)8021340

传真:(0755)8080061

E-mail:szqlyj@public.szptt.net.cn

收稿日期:2002-09-10

#### · 工程信息 ·

### 浙江省绍兴市污水处理厂二期工程

该工程位于绍兴市马鞍镇红旗闸,处理规模:  $30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,原水种类:印染废水、化工废水和生活污水,处理工艺:推流式延时曝气活性污泥法,工艺流程:格栅→调节池→延时曝气池→沉淀池,所需主要设备:格栅、提升泵、鼓风机、刮吸泥机、曝气头、搅拌器及各类阀门,总投资额:6.5 亿元,资金来源:国家专项贷款和地方政府贷款,占地面积:  $28.5 \text{ hm}^2$ 。设计单位:意大利泰克皮奥生物技术有限公司中国代表处,建设单位:绍兴市水处理发展有限公司。目前该工程正处于设备招标阶段。

(意大利泰克皮奥生物技术有限公司中国代表处 曹彬 供稿)