

# 新型高纯二氧化氯原料优化研究及在生活饮用水处理中的应用

江南 刘永钱 许传龙 周娅琳  
贵州水投科技服务有限责任公司  
DOI:10.32629/eep.v8i10.2912

**[摘要]** 二氧化氯作为生活饮用水消毒剂的应用越来越广泛,特别是《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)颁布执行后,对氯系消毒产品副产物的限制越来越高,以及供水水源水质面临的污染因子越来越复杂,使得二氧化氯在生活饮用水处理中的应用又提升到了新的高度。新型高纯二氧化氯解决了制备原料涉及限制性危险化学品的缺点,提高了制备的转化率和纯度,保留了其在水体预氧化中对微生物、金属离子、有机物等污染因子去除的广谱性和可靠性,表明了其在供排水行业中的推广价值。

**[关键词]** 新型高纯二氧化氯; 高效; 安全; 预氧化

**中图分类号:** TQ116.3 **文献标识码:** A

## Optimization research on new high-purity chlorine dioxide raw materials and their application in drinking water treatment

Nan Jiang Yongqian Liu Chuanlong Xu Yalin Zhou  
Guizhou Water Investment Technology Service Co., Ltd

**[Abstract]** The application of chlorine dioxide as a disinfectant for drinking water is becoming increasingly widespread, especially after the implementation of the "Sanitary Standards for Drinking Water" (GB5749-2022). The restrictions on by-products of chlorine based disinfection products are becoming higher, and the pollution factors faced by water sources are becoming more and more complex, which has elevated the application of chlorine dioxide in drinking water treatment to a new height. The new high-purity chlorine dioxide solves the disadvantage of containing hazardous chemicals in the preparation of raw materials, improves the conversion rate and purity of preparation, retains its economic, efficient, green and safe advantages in drinking water treatment, and verifies its broad-spectrum and reliability in removing pollutants such as microorganisms, metal ions, and organic matter in water pre oxidation through experiments, indicating its promotion value in the water supply and drainage industry.

**[Key words]** New high-purity chlorine dioxide; Efficient; Safety; pre-oxidation

### 引言

供水行业在消毒剂的使用上已经历了一百多年的历史,消毒剂的作用也由最初的灭杀细菌、病原体等微生物向净化水体中的其它杂质的预氧化方面扩展。而随着消毒副产物的发现,消毒剂在生活饮用水上的使用也引起了世界各国的高度重视,希望通过研究让消毒剂的使用更安全、更可靠、更经济。我国新颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)中更是在常规检测项目中新增了6项关于消毒副产物的指标,同时降低了消毒剂在水体中余量浓度的上限。二氧化氯作为世界卫生组织(WHO)和联合国粮农组织(FAO)向全世界推荐的A1级广谱、安全和高效的消毒剂,已全面应用于发达国家,并逐步在我国推广开来。本研究旨在消除传统二氧化氯的缺点,积极推动二氧化氯在生活

饮用水处理绿色环保、安全高效和广谱经济方面的应用。

### 1 新型高纯二氧化氯原料优化研究

#### 1.1 传统二氧化氯的制备方法

##### 1.1.1 氯酸钠与盐酸反应法

该方法是在酸性条件下,将氯酸钠还原为二氧化氯,同时盐酸中的氯离子被氧化为氯气,这种制备方法所生成的消毒产物除了二氧化氯外,还有氯气,属于混合类消毒剂,在生产及出厂水检测时需充分考虑二氧化氯和氯气的消杀属性和检测指标。

##### 1.1.2 亚氯酸钠与盐酸反应法(俗称AB剂)

该方法是通过盐酸提供的氢离子将亚氯酸钠氧化为二氧化氯,自身还原为氯离子,虽然这种方法产生的二氧化氯纯度较高,但生产成本高,盐酸用量控制严格,否则会导致出厂水PH指标偏低。

### 1.1.3 硫酸还原剂法

该方法是在硫酸环境中,氯酸钠被还原剂(如甲醇、双氧水等)还原为二氧化氯,以双氧水为例,虽然这种方法产生的二氧化氯纯度高,但还原剂易分解,使用浓度调节不便,会导致转化率降低以及二氧化氯实际浓度与理论浓度不符的情况。

综合上述三种传统二氧化氯制备方法来看,在其制备过程中都会使用到盐酸、硫酸、双氧水、氯酸钠等限制性危化品。

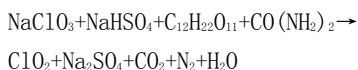
### 1.2 新型高纯二氧化氯的制备方法

#### 1.2.1 目的及原理

新型高纯二氧化氯研发的目的,一是保留传统二氧化氯在消杀效果和制水广谱性上的优势;二是消除传统二氧化氯在原料使用上涉及限制性危化品和采买、运输、储存管理不便的劣势;三是提高转化率和纯度,并控制好综合消毒成本。

因此在选用制备原料时,在不违背反应原理的基础上,使用了复合氯酸钠和复合硫酸氢钠。复合氯酸钠的主要成分有氯酸钠、蔗糖、尿素,其中氯酸钠含量不超过30%,不属于危化品;复合硫酸氢钠的主要成分有硫酸氢钠、尿素,为非限制性危化品,在采购、包装、运输、储存和使用方面均不受相关部门监督管控。

其反应原理是在硫酸氢钠的酸性环境下,氯酸钠被蔗糖和尿素还原生成二氧化氯,且不产生氯气:



#### 1.2.2 研发成果

(1)制备原料经宁波海关技术中心鉴定,复合氯酸钠不属于危险化学品,复合硫酸氢钠不属于限制性危险化学品,成功解决了二氧化氯制备原料采购、包装、运输、储存和使用的限制性要求,达到了原料优化目的,同时两种原料成分稳定,不易分解,存储有效期可达一年以上。

(2)新研制的智能高效二氧化氯发生器,采用了低能耗的多级微分技术,使两种原料逐级充分反应,转化率能达到95%以上,反应产物中,二氧化氯的有效浓度达到99%以上,达到了转化率和纯度提升的目的,并通过这种节能降耗的手段达到了降低综合消毒成本的目的。

## 2 新型高纯二氧化氯在生活饮用水处理中的应用优势

### 2.1 作为消毒剂的应用优势

#### 2.1.1 效果好、作用快、用量少

新型高纯二氧化氯溶于水后以纯粹的溶解性气体存在,不与水发生化学反应,也不以聚合物存在,其扩散速度和渗透能力都比氯系消毒产品(如液氯、次氯酸钠等)强,5分钟能杀灭99%以上的异养菌,24小时杀菌率保持在85%以上,对于用水高峰或其它原因导致的清水池过水时间不足30分钟的情况仍能保持稳定的杀菌效率。且针对相同异养菌含量的水体,新型高纯二氧化氯的使用量约为氯系消毒产品的38%(国标GB5749-2022中二氧化氯的出厂水最低限值为0.1mg/L,液氯和次氯酸钠为0.3mg/L)。

### 2.1.2 杀菌能力受外界环境影响小

新型高纯二氧化氯在生活饮用水处理中的应用,其灭杀异养菌的能力基本不受水体中pH值和氨氮含量的影响,而氯系产品受影响较大,在碱性条件下,次氯酸会分解为次氯酸根,次氯酸根的杀菌效果极低,氯系产品的灭杀效率会明显降低,仅为二氧化氯的5%;氨氮会与次氯酸反应生成一氯胺,而一氯胺会进一步与次氯酸反应生成二氯胺、三氯胺,大量的消耗了水体中次氯酸的有效含量,极大的影响氯系产品的投加量和灭杀效率。

### 2.1.3 副作用和消毒副产物少

新型高纯二氧化氯在生活饮用水处理中的应用,其杀菌能力以氧化破坏为主,处理的水体无毒无味。而氯系产品通过取代反应生成大量氯代有机物,甚至是“三致”物质(致癌、致畸、致突变)。在国标GB5749-2022中,针对高纯二氧化氯的消毒副产物仅亚氯酸盐一项,而氯系消毒产品的消毒副产物有八项(三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷、三卤甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸、氯酸盐),实际氯系消毒产品已知的副产物达到700多种。

### 2.2 作为预氧化剂的应用优势

新型高纯二氧化氯在生活饮用水处理中的应用,不但能灭杀异养菌等微生物,而且对水体中的原虫、藻类、病毒、金属离子、有机物、异色异味等也有很强的去除能力。

#### 2.2.1 对病毒、藻类和浮游动物的失活效果

(1)对于水体中的病毒等微生物,新型高纯二氧化氯主要是通过强氧化性破坏病毒的蛋白质外壳,使其核酸暴露失活,破坏速度快,能达到秒级,远超氯系产品。

(2)对于水体中藻类物质,新型高纯二氧化氯主要是通过破坏藻类叶绿素结构,使叶啉环裂解,抑制光合作用,对其灭活,相对于氯系产品而言,用量小,无毒无残留。

(3)对于浮游动物的影响,新型高纯二氧化氯主要是通过氧化性破坏浮游动物的外骨骼及细胞膜,导致渗透压失衡及营养物质流失,并干扰呼吸酶活性,抑制能量代谢过程,使浮游动物失活。

通过对贵州某水厂现场实验,上述效果得到了很好的验证。该水厂原水为小一型水库,其特点是浮游生物多、浮游动物虫卵多,絮凝沉淀池藻类总数多,且常见水蚤、蜻蜓幼虫、蝌蚪等浮游动物,原预氧化产品次氯酸钠难以达到较好的去除效果,当预氧化产品更换为新型高纯二氧化氯,将投加量设置到0.3mg/L,沉后水二氧化氯余量控制在0.1mg/L左右后,沉淀池的清洗频率由2次/周下降到2次/月,再未发现水蚤、蜻蜓幼虫、蝌蚪等浮游动物,浮游生物失活效果明显。

#### 2.2.2 对金属离子的去除效果

在供水工作中,随着季节变化,水体中会周期性出现铁、锰等金属离子含量过高的情况,常用的去除方法是通过投加高锰酸钾将低价金属离子氧化为高价金属离子,通过絮凝过程将析出的固体小颗粒在沉淀池中沉淀。但高锰酸钾使用成本高,属于限制性危化品,且色度不好控制,有导致出厂水出现异色的风

险。而新型高纯二氧化氯对金属离子的去除原理与高锰酸钾相同,效果相当,但其使用成本和风险性(出现异色和限制性危化品)却要降低很多。

通过对贵州某水厂现场实验,上述理论得到了充分验证。2024年9月起,受汛期降雨量影响,贵州省某县城生活饮用水水源的锰含量严重超标,配水管网水体出现红褐色现象,前期使用高锰酸钾不能完全解决该问题,10月22日更换为新型高纯二氧化氯进行处理,并进行了预氧化实验,其原水锰含量为0.6026mg/L,浊度23NTU,色度为37度,通过预氧化絮凝实验发现,当新型高纯二氧化氯投加量达到0.6mg/L时,锰含量下降到0.0967mg/L,水质达到国家标准,投加量达到0.8mg/L时,锰含量下降到0.0179mg/L,锰离子去除率达到97.03%,已完全消除了原水中锰含量对制水过程带来的影响。验证了新型高纯二氧化氯的去锰能力,后续,水厂在运行中实际投加量为0.5mg/L,供水恢复正常。

### 2.2.3对有机物、异臭异味的去除效果

去除水体中有机物、异臭异味的常用方法有化学反应法、物理吸附法和生物降解法,其中:

**化学反应法:**一般使用的化学剂有臭氧、高锰酸钾等,其去除有机物的主要原理是破坏其活性基团(如羟基、醛基、羧基、酯基、氨基、硝基、巯基等),将其氧化为酸、醇或二氧化碳等小分子,同时避免产生氯代烃类致癌物,能快速见效,但使用成本高;

**物理吸附法:**一般使用的吸附物为粉末活性炭,能快速见效,但吸附目标无针对性,会产生竞争吸附,造成投加量增加,提升生产成本,且粉末活性炭不溶于水,体轻易漂浮,不易沉淀,会加大滤池负担,增加反冲洗频率;

**生物降解法:**通过水生植物吸收降解有机质,处理效果环保,但需单独修建构筑物养殖,吸收过程较长,且受环境因素影响较大,特别是低温环境下不易吸收降解。

新型高纯二氧化氯去除有机物及异臭异味的原理与臭氧、高锰酸钾相同,效果相当,但其使用成本却远低于臭氧(主要在于设备成本和能耗)。通过南方某水厂现场实验,对新型高纯二氧化氯去除水体中的有机物、异臭异味效果进行了验证。

2-甲基异茨醇(2-MIB)是新国标GB5749-2022新增到扩展性项目中的检测指标,其主要来源于藻类的代谢,是带有土霉味的有机物,并伴随毒性和生物积累性,当水体中的含量超过10ng/L时,有明显的异味,常规工艺难以处理。南方某水厂2024年上半年因原水水质恶化,突发2-MIB迅速增高情况,进厂水2-MIB含量达到16ng/L,并持续增加,原有次氯酸钠预氧化工艺完全达不到去除效果,配水管网内不同程度出现了明显异味。该水厂立即采用了应急手段,通过在预氧化段投加大量高锰酸钾和粉末活性炭进行分解吸附,高锰酸钾投加量为0.37mg/L,粉末活性炭投加量为1.5mg/L,2-MIB的去除率为63.77%,出厂水2-MIB含量下降到6ng/L。虽然2-MIB的含量得到了控制,但处理成本过高,吨水

增加制水成本0.21元(不含设备投入),短短两个月时间增加运行成本400万元。

在此情况下,该水厂计划采用新型高纯二氧化氯进行预氧化,于2024年9月进行了理论实验。为验证去除率,保证新型高纯二氧化氯与2-MIB的反应效率,我们配制了100ng/L的2-MIB溶液,并先对水体进行了预活化处理(投加活化剂),预活化的目的是针对性增强与2-MIB的结合能力,再投加新型高纯二氧化氯溶液对2-MIB的羟基(-OH)进行破坏,通过水厂工艺模拟后得出,当活化剂投加量为0.3mg/L,新型高纯二氧化氯投加量为0.2mg/L时,2-MIB的含量由100ng/L降低到7ng/L,去除率为93%,当活化剂投加量为0.5mg/L,新型高纯二氧化氯投加量为0.2mg/L时,2-MIB的含量由100ng/L降低到<0.5ng/L,去除率为99%以上。理论实验成功后,我们在实际生产中针对原水特性,最终将活化剂浓度调整到0.1mg/L,新型高纯二氧化氯投加量调整到0.3mg/L,原水的2-MIB含量由23.8ng/L降低到出厂水的6.6ng/L,吨水仅增加制水成本0.014元(不含设备投入),消毒副产物亚硝酸盐含量为0.15mg/L,符合国家标准。水厂生产恢复正常,并全面进行预氧化工艺改造工作。

## 3 总结

新型高纯二氧化氯的研发解决了传统二氧化氯制备上涉及限制性危化品的不便和安全风险,并提高了药剂的转化率和二氧化氯的纯度,在降低使用成本和消毒副产物生成方面得到了提升,符合新国标GB5749-2022中所体现的消毒技术发展方向。同时保留了二氧化氯作为饮用水消毒剂在高效、安全、绿色环保方面的优点,以及灭活致病菌、藻类、浮游动物,去除金属离子、有机物和异臭异味方面的诸多优势,是替代氯系消毒产品的最优选择,是新一代生活饮用水处理上绿色环保、安全高效、广谱经济的消毒产品,值得大力推广。

### 【基金项目】

贵州省水利投资(集团)有限责任公司科技资助项目。

### 【参考文献】

- [1]程文康,沈坤,周团坤.二氧化氯制备技术进展[J].知识经济,2013(23):98-99.
- [2]陈志强,吴帆.非危化品原料制备高纯ClO<sub>2</sub>的研究[J].化工学报,2022,5.
- [3]张军.饮用水氯后消毒副产物生成的影响因素及控制策略研究[D].黑龙江:哈尔滨工业大学,2009.
- [4]赵红卫,孙慧芳.二氧化氯与氯系消毒剂杀菌动力学比较[J].中国给水排水,2021,15.
- [5]崔长健,李雨虹.饮用水管网中的消毒副产物生成与控制措施[J].食品安全导刊,2024(34):180-182.

### 作者简介:

江南(1981--),男,维吾尔族,湖南湘阴人,本科,工程师,研究方向:环境科学/给排水工程。