

管材对 Cl_2 - ClO_2 联合消毒亚氯酸盐生成情况的影响

钟丹^{1,2}, 马文成^{1,2}, 袁一星^{1,2}, 祝泽兵^{1,2}, 王慧³, 余太平⁴

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 3. 城市建设研究院山东分院, 250101 济南; 4. 中国市政工程中南设计研究总院, 430010 武汉)

摘要: 为了解氯/二氧化氯联合消毒方式对消毒副产物的影响, 提高供水的安全可靠性, 使用静态管段反应器进行实验, 选取3种常用管材, 研究氯/二氧化氯联合消毒时, 管材对氯/二氧化氯联合消毒过程中亚氯酸盐生成情况的影响. 结果表明: 对于两种联合消毒方式, 各种情况下均在PVC管中亚氯酸盐的生成量最高, 而在金属管材中较低. 不同之处在于: 混合投加氯和二氧化氯过程中, 随着混合消毒剂中二氧化氯所占比例的缩小, 氯所占比例的增加, 铸铁管中亚氯酸盐的生成量逐渐增加. 而先加氯再加二氧化氯的情况是亚氯酸盐生成量始终是铸铁高于不锈钢.

关键词: 氯; 二氧化氯; 副产物; 亚氯酸盐; 管材

中图分类号: TU991.21

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)10-0020-05

Effects of pipe material on chlorite formation in combined disinfection of chlorine and chlorine dioxide

ZHONG Dan^{1,2}, MA Wencheng^{1,2}, YUAN Yixing^{1,2}, ZHU Zebing^{1,2}, WANG Hui³, YU Taiping⁴

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
3. Shandong Branch of China Urban Construction Design & Research Institute, 250101 Jinan, China;
4. Central and Southern China Municipal Engineering Design & Research Institute, 430010 Wuhan, China)

Abstract: To know the effects of combined disinfection on DBPs and enhance water quality safety, static pipe reactors were used and three kinds of commonly used pipe materials were selected to investigate the effects of pipe materials on chlorite formation in combined disinfection of chlorine and chlorine dioxide. Results indicated that the chlorite levels were the highest in PVC pipe and lower in metal pipes for both of the two kinds of combined disinfection. The difference between the two ways was that in the way of adding chlorine and chlorine dioxide together, chlorite levels in the ductile iron pipe increased with the increase of chlorine and decrease of chlorine dioxide in the mixed disinfectant. While, for the way of adding chlorine first and then adding chlorine dioxide, the chlorite levels were higher in ductile iron pipe than that in stainless steel from the beginning to the end.

Key words: chlorine; chlorine dioxide; by-product; chlorite; pipe material

国际上使用最广泛的饮用水消毒剂是液氯^[1-2]. 然而, 对于三卤甲烷、卤乙酸等氯消毒副产物及其对健康的潜在影响已经受到越来越多的关注^[3-4]. 为了解决氯消毒副产物可能对人体产

生的远期危害, 很多学者提出使用氯胺、臭氧、二氧化氯等替代消毒剂^[5-6]. 其中, 二氧化氯作为最具前景的替代消毒剂, 具有诸多优势. 但二氧化氯消毒会产生亚氯酸盐、氯酸盐等无机消毒副产物^[7-8]. 为了更好地发挥氯和二氧化氯消毒各自的优势, 提出了氯/二氧化氯联合消毒的方式^[9-10], 并进行相关研究^[10-11]. 其中, 管材对氯、二氧化氯的消毒过程及消毒副产物的产生都具有重要影响^[12-17]. 然而, 由于实验条件的控制较为

收稿日期: 2012-11-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(青年)(51108123);
哈尔滨工业大学科研创新基金(HIT.NSRIF.201191).

作者简介: 钟丹(1981—), 女, 博士, 讲师;
袁一星(1957—), 男, 博士, 教授, 博士生导师.

通信作者: 袁一星, yx1957@163.com.

复杂和实际应用过程中存在的限制等原因^[12], 对于管材在消毒过程中产生的影响研究有限, 管材对氯/二氧化氯联合消毒过程及副产物生成情况影响的研究更少. 本研究选取球墨铸铁管、不锈钢管和 PVC 管 3 种管材, 针对两种氯/二氧化氯联合消毒方式, 即先投加氯后投加二氧化氯和混合投加氯和二氧化氯, 研究管材对氯/二氧化氯联合消毒过程中亚氯酸盐生成情况的影响.

1 实验

1.1 实验装置

使用静态管段反应器进行管材对联合消毒副产物影响的研究, 实验装置如图 1 所示. 选取给水系统中 3 种常用的管材, 即球墨铸铁管、不锈钢管、聚氯乙烯管(PVC). 管段设有观察口(可放置生物膜挂片)、取水口、进水口、排气孔, 反应器长 50 cm、管径 75 mm. 实验前先装入龙头水进行管段培养, 定期检测管道内部主体水中的细菌总数, 使得管段内壁的卫生学状况和生物膜分布与实际管网接近, 培养时间为 6 个月. 管段内龙头水定期更换, 更换周期根据实际管网中水的停留时间确定为 10 ~ 24 h.

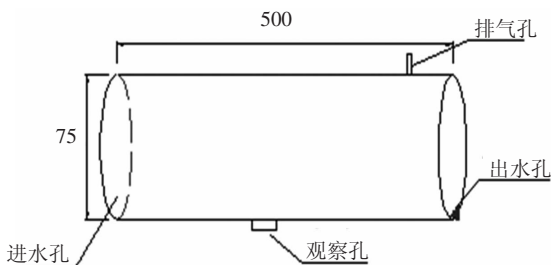


图 1 实验装置图

1.2 实验用水

实验用水取自哈尔滨第三水厂未加氯消毒的滤后水, 该水厂原水来源于松花江, 原水和滤后水的水质情况如表 1 所示. 将实验用水收集于容积为 20 L 的塑料桶中, 尽快带回实验室立即进行实验或避光储存在 4 °C 下备用, 实验在 5 d 内完成以防水质发生较大变化.

表 1 原水及水处理厂滤后水(实验用水)水质参数

项目	TOC/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	浊度/ NTU
原水	11.91	0.285	1.35	7.51	28.00
滤后水	-	-	-	6.57	0.33

1.3 检测方法

余氯和二氧化氯的区分测定采用美国环保局

(USEPA)推荐的 DPD 方法 330.5, 即 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)分光光度法. 三卤甲烷的检测采用改进的美国 EPA502.2 方法, 即液-液萃取法和带电子捕获检测器的气相色谱法^[18]. 亚氯酸根的测定采用离子色谱法^[8, 19-20]. 其他涉及到的指标采用常规测定方法.

1.4 实验方法

1.4.1 先投加氯后投加二氧化氯

20 °C 下, 在 3 种管材的静态管段中充满相同的水样, 投加 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯, 当氯衰减至 0.1, 0.05 和 $0.017 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时投加二氧化氯 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 逐时测定水中亚氯酸盐的质量浓度.

1.4.2 混合投加氯/二氧化氯

20 °C 下, 在 3 种管材的静态管段中充满相同的水样, 消毒剂总量为 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 按不同比例分别投加消毒剂: ①按 3:1 的比例投加 0.6 mg/L 的氯和 0.2 mg/L 的二氧化氯; ②按 1:1 的比例投加 0.4 mg/L 的氯和 0.4 mg/L 的二氧化氯; ③按 1:3 的比例投加 0.2 mg/L 的氯和 0.6 mg/L 的二氧化氯; ④投加 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二氧化氯. 逐时测定水中亚氯酸盐的质量浓度.

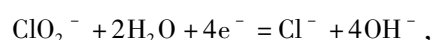
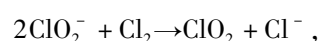
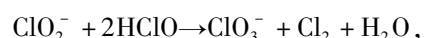
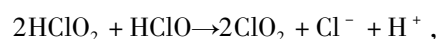
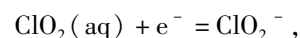
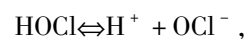
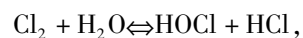
2 结果与讨论

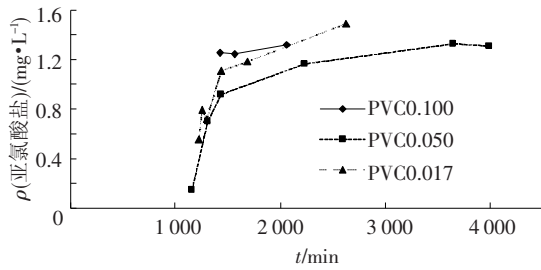
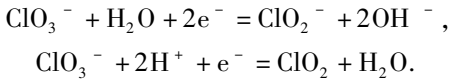
以往的研究结果表明: 氯单独消毒时, 不同管材的管道内三卤甲烷的生成量由大到小分别为: PVC > 不锈钢 > 铸铁^[21]. 二氧化氯单独消毒时, 不同管材的管道内亚氯酸盐的生成量由大到小分别为: PVC > 不锈钢 > 铸铁^[22]. 可见, 管材对氯和二氧化氯单独消毒时副产物产生的影响都是: 在 PVC 管中副产物的生成量较高, 而在金属管材中副产物的生成量较低. 消毒副产物生成量由多到少的排序均为: PVC > 不锈钢 > 铸铁.

2.1 先加氯再加二氧化氯结果

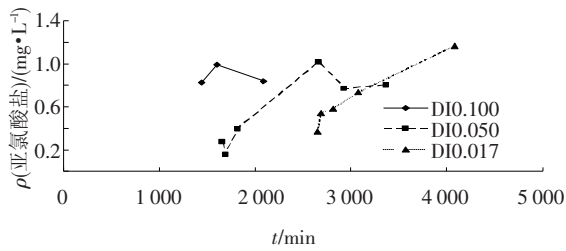
由图 2 可见, 在 3 种实验管材中, 都是当余氯衰减到较低质量浓度时投加二氧化氯, 水中亚氯酸盐的生成速度较慢, 质量浓度较低.

为了解释上述现象, 探讨氯和二氧化氯共存条件下发生的反应情况, 即

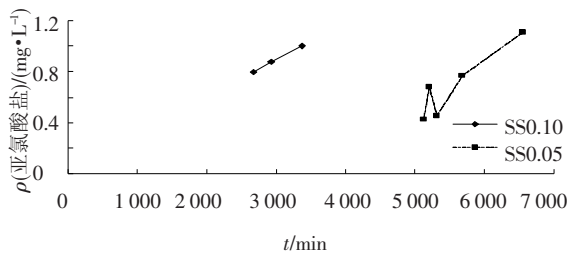




(a) PVC 管



(b) 铸铁管



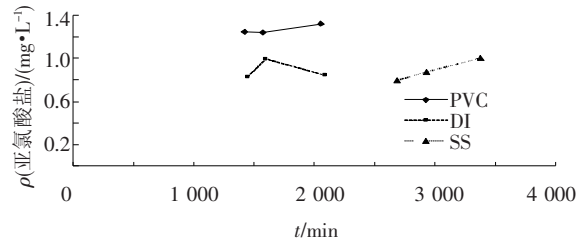
(c) 不锈钢管

图例数据表示投加二氧化氯时余氯质量浓度

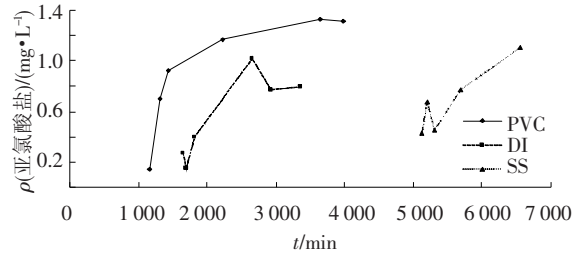
图 2 先加氯再加二氧化氯亚氯酸盐质量浓度

氯溶于水中生成盐酸和次氯酸,二氧化氯在水中生成副产物亚氯酸盐和氯酸盐.当氯的质量浓度较低时投加二氧化氯,这时氯在水中与有机物反应时间较长,生成了较多的次氯酸,投加二氧化氯后,生成的亚氯酸盐与水中的次氯酸发生反应,生成氯酸盐.研究表明:在二氧化氯消毒的水中,亚氯酸盐为主要的最终消毒产物,其中,约 30% 的亚氯酸盐转化为氯酸盐^[23].关于氯酸盐的质量浓度本实验没有进行测定.

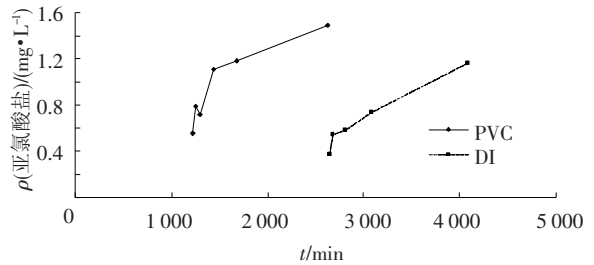
由图 3 可见,先加氯再加二氧化氯的情况,对于 3 种二氧化氯投加时间,亚氯酸盐生成的质量浓度从大到小均为:PVC > 铸铁 > 不锈钢管.可见,在所研究的 3 种管材中,塑料管材 PVC 管对亚氯酸盐的形成具有更大的影响.类似研究表明:用二氧化氯消毒的水体对塑料管具有腐蚀性和氧化性^[15-16].因此,对于使用二氧化氯消毒的水体不宜使用 PVC 管输送,可考虑采用某些金属管材.



(a) 余氯质量浓度为 0.1 mg/L 时投加二氧化氯



(b) 余氯质量浓度为 0.05 mg/L 时投加二氧化氯



(c) 余氯质量浓度为 0.017 mg/L 时投加二氧化氯

图 3 不同二氧化氯投加时间亚氯酸盐质量浓度

2.2 混合投加氯/二氧化氯结果

由图 4 可见,对于混合投加氯/二氧化氯消毒剂的情况,3 种管材中,亚氯酸盐的质量浓度都是随着二氧化氯所占比例的增加而增加.对于不同的消毒剂混合比例,亚氯酸盐生成量在 PVC 管中始终最高.随着混合消毒剂中二氧化氯所占比例的缩小,氯所占比例的增加,铸铁管中亚氯酸盐的生成量逐渐增加.起初,亚氯酸盐在 3 种管材中的生成量由大到小为:PVC > 不锈钢 > 铸铁.中间逐渐过渡.最后,亚氯酸盐在 3 种管材中的生成量由大到小为:PVC > 铸铁 > 不锈钢.

混合投加氯和二氧化氯消毒剂的情况与先投加氯后投加二氧化氯的情况类似,各种情况下都是在 PVC 管中亚氯酸盐的生成量最高,而在金属管材中较低.不同之处在于:混合投加过程中,随着氯/二氧化氯投加比例的不同,亚氯酸盐生成量的高低在铸铁和不锈钢两种金属管材中有变化;而先后投加的情况是亚氯酸盐生成量始终是铸铁高于不锈钢.

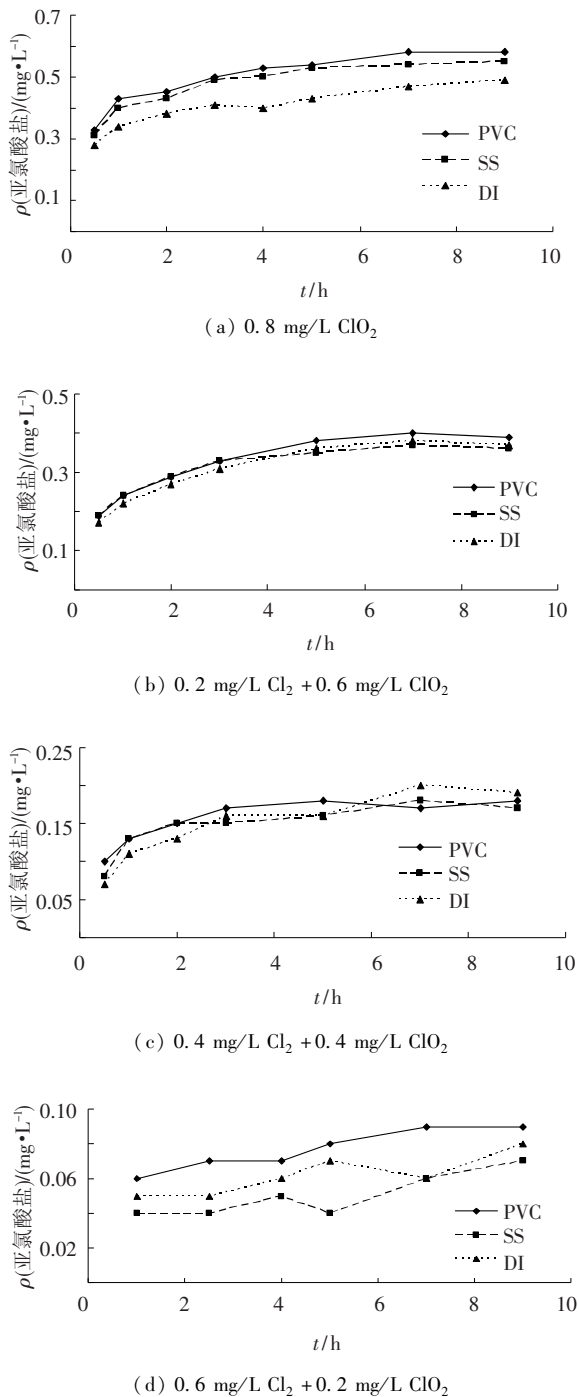


图 4 混合投加氯和二氧化氯亚氯酸盐质量浓度

3 结 语

管材对氯/二氧化氯联合消毒过程中亚氯酸盐生成情况具有较大影响. 对于先投加氯后投加二氧化氯的方式, 在 3 种研究管材中, 都是当余氯衰减到较低质量浓度时投加二氧化氯, 水中亚氯酸盐的生成速度较慢, 质量浓度较低; 对两种联合消毒方式, 各种情况下都是在 PVC 管中亚氯酸盐的生成量最高, 而在金属管材中较低. 不同之处在于: 混合投加过程中, 随着混合消毒剂中二氧化氯所占比例的缩小, 氯所占比例的增加, 铸铁管中亚

氯酸盐的生成量逐渐增加. 而先后投加的情况是亚氯酸盐生成量始终是铸铁高于不锈钢.

参 考 文 献

- [1] JONKERGOUW P M R, KHU S T, SAVIC D A, *et al.* A variable rate coefficient chlorine decay model [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 408 - 414.
- [2] KOHPAEI A J, SATHASIVAN A. Chlorine decay prediction in bulk water using the parallel second order model: an analytical solution development [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171: 232 - 241.
- [3] BROWN D, BRIDGEMAN J, WEST J R. Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems [J]. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2011, 10: 79 - 99.
- [4] NIEUWENHUIJSEN M J, TOLEDANO B T, EATON N E, *et al.* Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review [J]. *Occup Environ Med*, 2000, 57: 73 - 85.
- [5] HUA G H, RECKHOW D A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants [J]. *Water Research*, 2007, 41: 1667 - 1678.
- [6] KORN C, ANDREWS R C, Michael D E. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2002, 36: 330 - 342.
- [7] RANIERI E, JOANNA S. DBPs control in European drinking water treatment plants using chlorine dioxide: two case studies [J]. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2010, 18 (2): 85 - 91.
- [8] CHANG C Y, HSIEH Y H, SHIH I C, *et al.* The formation and control of disinfection by-products using chlorine dioxide [J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 1181 - 1186.
- [9] KATZ A, NARKIS N, ORSHANSKY F, *et al.* Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times [J]. *Wat Res*, 1994, 28(10): 2133 - 2138.
- [10] ZHANG J, CHEN H L, XIANG L H. Effect of combination disinfection of chlorine dioxide and chlorine on formation amount of chlorate and chlorite in water [J]. *Occup and Health*, 2008, 24(17): 1779 - 1780.
- [11] ZHANG N H, LU Y, WANG Y Z. Study on disinfection by-products control in water disinfected by combination of chlorine dioxide and chlorine [J]. *Chin J Public Health*, 2006, 22(3): 299 - 301.

- [12] HALLAM N B, WEST J R, FORSTER C F, *et al.* The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems [J]. *Water Research*, 2002, 36: 3479 – 3488.
- [13] JASSER A A O. Chlorine decay in drinking-water transmission and distribution systems: pipe service age effect [J]. *Water Research*, 2007, 41: 387 – 396.
- [14] ZHANG Z, STOUT J E, YU V L, *et al.* Effect of pipe corrosion scales on chlorine dioxide consumption in drinking water distribution systems [J]. *Water Research*, 2008, 42: 129 – 136.
- [15] YU W, AZHDAR B, ANDERSSON D, *et al.* Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96: 790 – 797.
- [16] COLIN X, AUDOUIN L, VERDU J, *et al.* Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide [J]. *Chemical Aspects, Polymer Engineering and Science*, 2009, 49 (7): 1429 – 1437.
- [17] TAO H, YUE Y L, LING B, *et al.* Study on pipe material's influence on chlorine dioxide drinking water disinfection [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2010, 39(5): 621 – 623.
- [18] WEI J R, YE B X, WANG W Y, *et al.* Spatial and temporal evaluations of disinfection by – products in drinking water distribution systems in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 4600 – 4606.
- [19] CHANG C Y, HSIEH Y H, LIN Y M , *et al.* The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide [J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 1153 – 1158.
- [20] USEPA Method 300.1: determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography [S]. Washington D C; USEPA, 1997.
- [21] YUAN Y X, ZHONG D, WU C G, *et al.* Effects of pipe materials and hydraulic conditions on the formation of trihalomethanes [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2011, 43(10): 1569 – 1573.
- [22] WANG H. Experiments on the effects of disinfection of chlorine and chlorine dioxide in water distribution system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [23] EPA. Alternative disinfectants and oxidants [R]. Washington D C:[s. n.], 1999.

(编辑 刘 彤)