

二氧化氯在泳池水净化中的应用*

韩香云¹, 张玉国²

(1. 盐城工学院 化学工程系, 江苏 盐城 224003; 2. 盐城市环境保护局, 江苏 盐城 224002)

摘要:从保护游泳者的健康与安全出发, 介绍了替代液氯和其它氯制品消毒剂的新一代消毒剂——二氧化氯。着重描述二氧化氯的物化性质, 并就其在泳池水净化中的应用原理和制备方法进行讨论。

关键词:二氧化氯; 泳池水; 净化

分类号: R123.6

文献标识码: A

文章编号: 1008-5092(2000)03-0034-03

目前泳池水的净化普遍以液氯为主, 而单独用液氯消毒会产生以三氯甲烷(氯仿)为主的氯代有机副产物。三氯甲烷(氯仿)是世界上公认的致癌物, 对肝脏有伤害作用, 此外, 液氯消毒时, 操作稍有疏忽就容易引发安全事故。

为此, 人们选择臭氧、紫外线、二氧化氯来取代液氯。由于臭氧、紫外线在应用上存在很大的局限性, 而二氧化氯作为强氧化剂, 不但不产生氯代有机副产物, 而且还具有高效、广谱、安全的特点, 已受到重视, 最终将会成为使用最广泛的消毒剂之一。

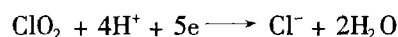
1 二氧化氯的性质

1.1 物理性质

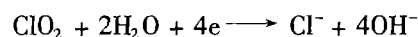
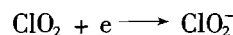
二氧化氯(ClO_2)是氯的氧化物之一, 分子量为 67.5, 固体熔点 $-59\text{ }^\circ\text{C}$, 液体沸点 $11\text{ }^\circ\text{C}$, 气体压缩便会不稳定。临界点为 $153\text{ }^\circ\text{C}$, 蒸汽压力为 $65\sim 68\text{ kPa}$, 在水中的溶解度与温度有关, 当温度为 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时溶解度为 70%; 当 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时溶解度为 95%。在水中溶解热为 27.6 kJ/mol 。液态呈深红色, 气态呈黄绿色。二氧化氯气味与氯相似, 刺激性比氯大。当 $\varphi(\text{ClO}_2) = 14 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-6}$ 时嗅味明显, 当 $\varphi(\text{ClO}_2) = 45 \times 10^{-6}$ 时具有刺激性。在二氧化氯的环境中除有氯的毒性外, 还可产生持续数日的剧烈头痛及全身疲倦。

1.2 化学性质

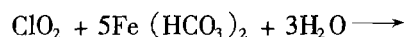
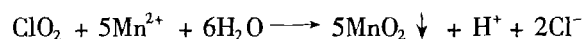
二氧化氯是强氧化剂, 在酸性条件下具有很强的氧化性:



在饮用水处理时($\text{pH} = 7$)有如下反应

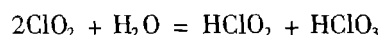


氧化还原反应的程度取决于水中还原剂的强弱。水中的 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SnO_2^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 SbO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 CN^- 等还原性酸根均可被氧化去除。水中一些还原状态的金属离子 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等也能被氧化, 如



此外, 二氧化氯还可将以有机键形式存在的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化, 这一过程可用于去除此水中的金属离子或酸酐。

二氧化氯分子的电子结构呈不饱和状态, 但在水中, 却不以二聚和多聚状态存在, 这对二氧化氯在水中扩散是有利的。在理论上, 二氧化氯应为亚氯酸和氯酸的酸酐, 即



二氧化氯对水中残存有机物的氧化比氯气优

* 收稿日期: 2000-05-09

作者简介: 韩香云(1974-), 女, 河北保定人, 助教。

越,二氧化氯以氧化反应为主,而氯气以亲电子为主,经氧化的有机物多降解为含氧基团(羧酸)为主的产物,无氯代产物出现。如对水中的酚,二氧化氯将其氧化成醌式支链酸。而经氯气处理后,却产生嗅味很大的氯酸。二氧化氯的强氧化性表现在它对稠环化合物的氧化降解上。如二氧化氯可将致癌物 3,4-苯并芘氧化成无致癌性的醌式结构。

二氧化氯对水中的色、味的去除能力很强,对经水传播的病源微生物,包括病毒、芽孢以及水路系统中异养菌、硫酸盐还原菌和真菌均有很好的消毒效果。它的杀灭原理是对细胞壁有较好的吸附和透过性能,可有效地氧化细胞内含巯基的酶。

2 二氧化氯在泳池水净化中的应用

近十几年来,二氧化氯在泳池水的处理中已得到了广泛应用,特别是某些欧美国家。近几年来,我国也逐步扩大其在泳池水净化中的应用。

二氧化氯由于具有强氧化性质,在泳池水净化中对大肠杆菌的杀灭作用十分有效,见表 1^[1]。

表 1 二氧化氯对大肠杆菌的杀灭效果表

Table 1 Effect of killing colibacillus of chlorine dioxide

pH 值	投药量(mg/L)	作用时间(s)	杀灭大肠杆菌(%)
6.5	0.5	60	99
8.5	0.25	15	99

当 pH=8.5 时,二氧化氯的作用时间只需 15 s,而液氯的作用时间达 5 min 之久。

二氧化氯对水中的人肠道弧病毒、疱疹病毒、脑髓炎病毒以及孢子、蠕虫、水虱的消毒效果要比液氯好。

用有效性和稳定性来评价在泳池水处理中的效果时,情况如下:

(1)作为杀灭剂的有效性:臭氧>二氧化氯>液氯>氯胺;

(2)在水中的稳定性:氯胺>二氧化氯>液氯>臭氧。

综合考虑:二氧化氯效果最好。

二氧化氯对水处理系统中的过滤设备和水管中的藻类、异养菌、铁细菌、硫酸盐还原菌等,均有较好的去除效果,因此若将泳池水循环处理效果会更加明显。

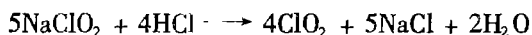
二氧化氯处理水中还原物质时,随电子的转

移,会产生 ClO_2^- 、 ClO_3^- 等有机和无机氧化物。试验表明: $\text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{ClO}_2$ 在水中总量控制在 1 mg/L 以下,便对人体无害,而实际应用中二氧化氯均控制在 0.5 mg/L 以下。

3 二氧化氯的制备^[3]

3.1 盐酸与亚氯酸钠反应

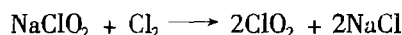
反应方程式:



反应必须在 pH=2~3 条件下进行,而且盐酸要求过量。亚氯酸钠和盐酸反应时浓度要适当控制,以使产生的二氧化氯完全溶于水。

3.2 氯与亚氯酸钠反应

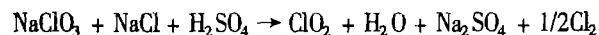
反应方程式:



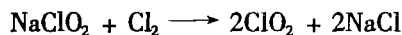
亚氯酸钠溶液和液态氯经过短时间反应即可,在实际反应中由于要求氯在实际投量为理论的 2~3 倍,故普遍采用调整 pH 值法,即在反应前加入次氯酸,以利于氯分子水解和次氯酸分解。

3.3 硫酸、氯化钠与氯酸钠反应

反应方程式:



配制一定浓度的含氯无机盐水溶液与酸液及少量催化剂,然后定量送到反应器内反应发生二氧化氯混合气。根据需要,可将混合气进行纯化处理,把其中的氯气转化成二氧化氯,得到高纯度的二氧化氯气体,其原理为:



目前上述三种生产工艺在国内外均有成套的发生装置。

3.4 二氧化氯发生器^[4]

二氧化氯发生器有两种类型。一种为二氧化氯协同消毒剂发生器,这种发生器通过电解盐水溶液产生 ClO_2 、 Cl_2 、 H_2O_2 、 O_3 等混合气体。电解槽由渗透隔膜分为阳极室、阴极室。阳极室内装入盐水,阴极室装入清水,将整流电源的正负极分别接到阳极和阴极,通电后在阳极室产生 ClO_2 、 Cl_2 、 H_2O_2 、 O_3 等消毒气体,阴极室产生 H_2 、 NaOH 。这种发生器盐耗、电耗低;极板寿命长;运转稳定,操作简单;体积小、重量轻,安装灵活,适应性强;隔膜经久耐用,是我国目前广泛应用的发生器之一。

另一种是普罗名特二氧化氯发生器。这种发

生器通过自主或由外部控制器件控制的计量泵将两种化学原液按需要量精确地注入反应器,在反应器中两种化学物质发生化学反应产生二氧化氯溶液。由于泵的压力,生成的二氧化氯溶液经过

一个计量阀被注入到所要处理的水流中。安装在压力路中的药量监视器能防止发生只有一种化学原液被注入(如其中一个泵损坏,或者输液管损坏等)。该发生器目前还依赖进口。

参考文献:

- [1] 王永仪,蒋展鹏,顾夏声.二氧化氯消毒现状与发展[J].中国给水排水,1996,12(5):23~25.
- [2] 孙荣芳,黄君礼.液氯和二氧化氯对病毒灭活作用对比实验研究[J].环境与健康杂志,1995,12(1):7~9.
- [3] 莫炳禄,公国庆,卢燕玲,张民权.稳定性二氧化氯的简易制备方法[J].中国给水排水,1996,12(3):41~42.
- [4] 张志仁,张延方.二氧化氯消毒及其发生器[J].给水排水,1996,22(8):49~51.

Application of chlorine dioxide in swimming pool water treatment engineering

HAN Xiang-yun¹, ZHANG Yu-guo²

(1. Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC; 2. The Environmental Protection Bureau of Yancheng City, Jiangsu Yancheng 224002, PRC)

Abstract: For the health and safety of swimmers, a new generatina disinfectant——chlorine dioxide, which is the substitute for liquid chlorine and other chlorine product disinfectant is introduced. The physical and chemical properties of chlorine dioxide were emphatically described, and the principle and scope of its application in swimming pool water purification supply and its preparation ways were analyzed and discussed.

Keywords: Chlorine dioxide; Swimming-pool water; Purification

(上接第 27 页)

限度地简化了接线,去掉原有继电器,减少了故障源,从而大大降低了故障率。PLC 具有高可靠性和抗干扰性,寿命长、定时准确,并且维修量很少,平均无故障时间为 30 万 h。PLC 的另一个特点是输入点和输出点有状态指示。如果发生故障,可以根据状态指示灯的指示,查找出外部线路的故

障点,给维修带来很大的方便。由于改造后的机床更加可靠,给操作者带来很大的方便,从而提高了生产和工作效率,能带来显著的经济效益。采用编程控制器改造组合机床投资少、效益高,机床复杂程度越高、效益越显著。当然,PLC 的功能有待在实践中进一步完善和提高。

参考文献:

- [1] 钟肇新,彭侃编.可编程控制器原理及应用[M].广州:华南理工大学出版社,1991.34~56.
- [2] 无锡中外合资华光电子工业有限公司.KOYO 系列可编程控制器手册[M].北京:中国电子出版社,1997.88~99.

Modification of Three Faces Boring combine Machine With Programmable Logical controller

XIAO Long-gan

(Jiang Huai Power Ltd., Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract: This paper describes the method of modification to three faces boring combine machine with programmable logical controller, which include the configuration of the system and the ladder diagram in detail. The result of modification shows that reliability of equipment can be improved and the maintenance is easy when fewer breakdown happens, which improve working productivity greatly.

Keywords: programmable logical controller; electric relay controller; modification of combine machine