

# 新型水处理剂

## ——二氧化氯技术及其应用

黄君礼 著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

# 新 型 水 处 理 剂

## ——二 氧 化 氯 技 术 及 其 应 用

黄君礼 著

化 学 工 业 出 版 社  
工 业 装 备 与 信 息 工 程 出 版 中 心  
·北 京·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

新型水处理剂——二氧化氯技术及其应用 / 黄君礼著 . 北京：  
化学工业出版社，2002.5  
ISBN 7-5025-3707-4

I . 新… II . 黄… III . 氧化氯 - 水处理料剂 IV . TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 008877 号

---

**新 型 水 处 理 剂**  
—**二 氧 化 氯 技 术 及 其 应 用**  
黄君礼 著  
责任编辑：戴燕红  
责任校对：凌亚男  
封面设计：刘欣

\*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行  
工 业 装 备 与 信 息 工 程 出 版 中 心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发 行 电 话：(010) 64982530

http://www.cip.com.cn

\*

新华书店北京发行所 经 销  
北京云浩印刷厂 印 刷  
三河市延风装订厂 装 订

开本 850 × 1168 毫米 1/32 印张 18 1/2 字数 500 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

I S B N 7-5025-3707-4/X·144

定 价：38.00 元

---

**版 权 所 有 违 者 必 究**

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

## 《现代应用数学方法丛书》编委会

**名誉主编** 胡国定  
**主 编** 方开泰  
**副 主 编** 程 侃  
**编 委** (以姓氏笔画为序)  
井竹君 方开泰 冯士雍  
毕 颖 沈世镒 应隆安  
杨德庄 周子康 赵凤治  
顾基发 程 侃

## 前　　言

二氧化氯 ( $\text{ClO}_2$ ) 是优良的水消毒剂之一，它作为消毒剂、氧化剂、杀生物剂、杀藻剂、漂白剂、除味剂、清洁剂在其相关领域中正在得到普遍的应用。自二氧化氯问世以来，已先后被用于纸浆和纤维漂白、饮用水消毒、食品加工、肉类水果蔬菜和水产品灭菌与保鲜、工业冷却水和废水处理、临床医疗中的消毒灭菌、食品包装纸消毒和漂白、注水采油和油井解堵、卫生防疫消毒、油脂脱色及面粉和大米加工中的漂白和杀菌、水产养殖中的水体消毒和防病治病以及水厂杀藻和控制生物污染和管道淤塞等诸多方面。二氧化氯正在被用户接受和认可，是一种很有前途的消毒剂。

$\text{ClO}_2$  作为一种最佳杀菌剂已成为共识。但是，与  $\text{Cl}_2$  和氯胺相比， $\text{ClO}_2$  发生过程操作复杂，试剂价格高或纯度低，尤其公众对  $\text{ClO}_2$  及其副产物对健康影响的关注以及区分  $\text{ClO}_2$  及其副产物含量测定方法等问题一直困扰工程技术人员和政策制定者，曾一度使大家对  $\text{ClO}_2$  的兴趣减退；目前，已广泛研究了  $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$  和  $\text{ClO}_3^-$  对健康的潜在影响，建立了  $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$  和  $\text{ClO}_3^-$  的简便和准确测量方法，出现了高纯  $\text{ClO}_2$  发生技术以及由于  $\text{ClO}_2$  在较高 pH 时具有惟一的杀菌特性和在控制隐孢子虫和贾第虫等方面的潜在协同功效，使应用  $\text{ClO}_2$  的兴趣又重新恢复。

2000 年由中国环境科学出版社出版了作者的《二氧化氯分析技术》一书，但目前还没有全面系统的二氧化氯技术与应用方面的专著面世。作者愿尽微薄之力，将有关二氧化氯方面的前沿研究成果和较新技术信息奉献给开展和关心这方面研究与应用的单位和个人，以促进和推动二氧化氯技术与应用的发展。如果读者能从中得到启迪，并在相关领域中取得一定成果，那将是作者的最大欣慰。

本书是作者在多年从事二氧化氯技术研究及博士和硕士研究生

培养和教学的基础上写成的。本书系统地介绍和阐述了二氧化氯的物理化学性质、化学原理、发生技术、消毒作用、除污染效果、分析方法和工程实践等方面的基本理论和实际应用，书中的许多内容是作者公开发表的研究成果，同时对一些国内外发表的研究内容也作了相应的引用。本书共分 5 章：第 1 章 二氧化氯消毒剂，第 2 章 二氧化氯化学原理，第 3 章 二氧化氯的优良性能，第 4 章 二氧化氯发生技术和第 5 章 二氧化氯的应用。

在本书出版之时，我要感谢王学凤、霍范菊、曹亚风、王丽、毛宁、李海波、周丽颖、毕新慧、崔崇威、时文欣、唐玉兰、赵振业和程丽华等我的硕士和博士研究生们，因为本书中的许多篇章都凝结了他们的心血和劳动。

由于作者水平有限，书中疏漏和错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

黄君礼

2002 年 1 月 1 日于哈尔滨工业大学  
市政环境工程学院

# 目 录

<b>第1章 二氧化氯消毒剂 .....</b>	<b>1</b>
1.1 水消毒 .....	1
1.1.1 水消毒剂 .....	2
1.1.2 液氯消毒 .....	2
1.1.3 臭氧消毒 .....	3
1.1.4 紫外线消毒 .....	4
1.1.5 氯胺消毒 .....	6
1.1.6 二氧化氯消毒 .....	7
1.2 二氧化氯的历史 .....	8
1.3 二氧化氯化学 .....	9
1.3.1 二氧化氯的一般化学性质 .....	9
1.3.2 $\text{ClO}_2$ 与无机物反应 .....	11
1.3.3 $\text{ClO}_2$ 与有机物反应 .....	12
1.4 二氧化氯的优良性能 .....	13
1.4.1 液氯氯化形成 $\text{CHCl}_3$ 等有机卤代物 .....	14
1.4.2 二氧化氯消毒几乎不形成 $\text{CHCl}_3$ .....	14
1.4.3 二氧化氯具有良好的杀菌效果 .....	15
1.4.4 二氧化氯对水中病毒、藻类和浮游动物的优良失活效果 .....	16
1.4.5 二氧化氯及其消毒水的致突变性 .....	17
1.4.6 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 和 $\text{ClO}_3^-$ 的一般毒性 .....	19
1.4.7 二氧化氯对水中无机和有机污染物的去除效果 .....	21
1.5 二氧化氯发生技术 .....	23
1.5.1 亚氯酸盐法发生二氧化氯 .....	23
1.5.2 氯酸盐法制备二氧化氯 .....	24
1.6 二氧化氯分析技术 .....	25
1.6.1 $\text{ClO}_2$ 和 $\text{Cl}_2$ 有关的化学反应和分析方法 .....	26
1.6.2 水中 $\text{ClO}_2$ 等氯氧化物的常量分析方法 .....	27

1.6.3 流动注射分析及其联用技术测定水中 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 和 $\text{ClO}_3^-$ .....	32
1.6.4 水中低含量 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 和 $\text{BrO}_3^-$ 的测定技术 .....	34
1.6.5 空空气中二氧化氯的测定技术 .....	39
1.7 二氧化氯正在被认可 .....	41
<b>第 2 章 二氧化氯的化学原理</b> .....	43
2.1 二氧化氯的物理性质 .....	43
2.1.1 $\text{ClO}_2$ 的物理性质 .....	44
2.1.2 二氧化氯的分子结构 .....	45
2.1.3 $\text{ClO}_2$ 的蒸气压、溶解度和密度 .....	46
2.2 二氧化氯的化学性质 .....	50
2.2.1 $\text{ClO}_2$ 与无机物的反应 .....	52
2.2.2 $\text{ClO}_2$ 与有机化合物的反应 .....	59
2.3 水中 $\text{ClO}_2$ 与无机和有机化合物的反应速率常数 .....	81
2.3.1 反应速率定律 .....	81
2.3.2 反应速率常数的测量方法 .....	82
2.3.3 水中 $\text{ClO}_2$ 与无机和有机化合物反应涉及的概念 .....	86
2.3.4 无机物消耗 $\text{ClO}_2$ 的反应速率常数分析 .....	91
2.3.5 有机化合物消耗 $\text{ClO}_2$ 的反应速率常数分析 .....	94
2.3.6 无机和有机化合物与 $\text{ClO}_2$ 的反应小结 .....	100
2.4 $\text{ClO}_2$ 氧化取代酚的定量构效关系 QSAR .....	101
2.4.1 定量构效关系 QSAR .....	101
2.4.2 $\text{ClO}_2$ 氧化取代酚的 QSAR 研究中的方法 .....	105
2.4.3 $\text{ClO}_2$ 氧化取代酚的 QSAR 中的预测变量及其相关性 .....	106
2.4.4 QSAR 应用实例 .....	118
2.4.5 $\text{ClO}_2$ 与酚类化合物反应的 QSAR 小结 .....	119
2.5 $\text{ClO}_2$ 氧化取代酚的 QSAR 中的其他方法 .....	120
2.5.1 计算方法 .....	121
2.5.2 主成分及相关分析 .....	122
2.5.3 24 种取代酚的 QSAR 模型的重新检验 .....	123
2.5.4 $\text{ClO}_2$ 氧化取代酚反应速率常数的聚类分析 .....	125
2.6 二氧化氯与苯酚的单电子转移反应理论 .....	128
2.6.1 计算方法 .....	129

2.6.2	从头算量化剖析结果	129
2.7	二氧化氯的光化学反应性能	133
2.7.1	二氧化氯的热反应性	134
2.7.2	二氧化氯的光反应性	134
<b>第3章</b>	<b>二氧化氯消毒的优良性能</b>	<b>138</b>
3.1	二氧化氯对氯仿形成的影响	138
3.1.1	测量方法	138
3.1.2	$\text{ClO}_2$ 对 $\text{CHCl}_3$ 形成的影响	138
3.1.3	$\text{ClO}_2$ 杀菌效果	142
3.1.4	$\text{ClO}_2$ 对模拟化合物形成 $\text{CHCl}_3$ 的影响	142
3.1.5	二氧化氯的独特性质	144
3.2	二氧化氯和氯混合消毒剂对氯仿形成的影响	147
3.2.1	模拟水样和 $\text{CHCl}_3$ 测量方法	147
3.2.2	$\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ 混合消毒剂对 $\text{CHCl}_3$ 生成的影响	149
3.2.3	低浓度 $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ 混合消毒剂对 $\text{CHCl}_3$ 和 $\text{ClO}_2^-$ 形成的影响	153
3.2.4	$\text{ClO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 以及 $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ 混合消毒剂形成 $\text{CHCl}_3$ 反应历程	156
3.3	二氧化氯对水中无机污染物的去除效果	161
3.3.1	工艺流程和投 $\text{ClO}_2$ 方式	162
3.3.2	$\text{ClO}_2$ 对 $\text{Fe}^{2+}$ 的去除效果	163
3.3.3	$\text{ClO}_2$ 对 $\text{Mn}^{2+}$ 的去除效果	165
3.3.4	$\text{ClO}_2$ 对硫化物的去除效果	166
3.3.5	$\text{ClO}_2$ 对氰化物 ( $\text{CN}^-$ ) 的去除效果	167
3.3.6	$\text{ClO}_2$ 对不同浓度 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 和 $\text{CN}^-$ 的去除效果	168
3.3.7	$\text{ClO}_2$ 与水中无机还原性离子的反应	169
3.4	二氧化氯对水中酚类化合物的去除效果	171
3.4.1	处理工艺和方法	172
3.4.2	$\text{ClO}_2$ 对苯酚的处理效果及其形成氯代酚的影响	172
3.4.3	不同投 $\text{ClO}_2$ 点对苯酚去除效果的影响	174
3.4.4	$\text{ClO}_2$ 对其他酚类化合物的去除效果	175
3.5	二氧化氯对水中细菌的灭菌效果	178
3.5.1	研究方法	178

3.5.2 二氧化氯对细菌的灭菌效果 .....	179
3.5.3 其他因素对杀菌效果的影响 .....	186
3.6 二氧化氯对水中病毒、藻类和浮游动物的失活效果 .....	188
3.6.1 微生物失活方法 .....	189
3.6.2 $\text{ClO}_2$ 对病毒的失活效果 .....	190
3.6.3 $\text{ClO}_2$ 对水中藻类和浮游动物的杀灭效果 .....	194
3.6.4 对病毒失活机理的探讨 .....	197
3.7 二氧化氯对乙肝病毒的失活效果 .....	197
3.7.1 乙肝病毒失活判断方法 .....	198
3.7.2 二氧化氯对乙肝病毒的失活效果 .....	199
3.8 二氧化氯对水中流感病毒的消毒效果 .....	203
3.8.1 灭活病毒方法和步骤 .....	204
3.8.2 二氧化氯灭活水中流感病毒的效果 .....	204
3.9 二氧化氯失活隐孢子虫卵囊 .....	207
3.9.1 失活率评估 .....	208
3.9.2 CT 参数和体外脱卵囊方法 .....	214
3.9.3 温度和 pH 值对 $\text{ClO}_2$ 失活卵囊的影响 .....	216
3.10 二氧化氯和液氯消毒饮用水致突变性的比较 .....	221
3.10.1 水样富集、GC/MS 测试和 Ames 试验方法 .....	221
3.10.2 二氧化氯和液氯氯化的致突变性 .....	223
3.10.3 二氧化氯和液氯对水中有机卤代物形成的影响 .....	227
3.10.4 影响饮用水中致突变作用的因素及机理探讨 .....	231
3.10.5 说明几个问题 .....	232
3.11 饮用水中典型有机卤代物体外致突变性 .....	232
3.11.1 受试物和 Ames 试验 .....	233
3.11.2 8 种有机卤代物的 Ames 试验结果 .....	234
3.11.3 有机卤代物致突变机理探讨 .....	238
3.12 二氧化氯、亚氯酸盐和氯酸盐水溶液致突变性 .....	239
3.12.1 菌株、受试物、Ames 试验和微核试验方法 .....	240
3.12.2 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{NaClO}_2$ 和 $\text{NaClO}_3$ 水溶液 Ames 试验 .....	241
3.12.3 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{NaClO}_2$ 和 $\text{NaClO}_3$ 水溶液小鼠微核试验 .....	246
3.13 水中二氧化氯及其副产物的一般毒性 .....	248
3.13.1 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 和 $\text{ClO}_3^-$ 的毒理学问题 .....	248

3.13.2 水中 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 和 $\text{ClO}_3^-$ 的一般毒性 .....	252
<b>第4章 二氧化氯发生技术 .....</b>	<b>260</b>
4.1 亚氯酸钠法制备二氧化氯 .....	260
4.1.1 氯氧化法 .....	261
4.1.2 酸化法 .....	266
4.1.3 过硫酸盐氧化法 .....	269
4.1.4 亚氯酸钠/电化学法发生 $\text{ClO}_2$ 技术 .....	270
4.2 氯酸盐法制备二氧化氯 .....	273
4.2.1 氯酸盐的物理化学性质 .....	273
4.2.2 氯酸盐法制备 $\text{ClO}_2$ .....	274
4.2.3 氯酸盐法发生 $\text{ClO}_2$ 的理论基础 .....	275
4.2.4 硫酸盐法 $\text{ClO}_2$ 制备的类型 .....	277
4.2.5 组合工艺或综合系统发生 $\text{ClO}_2$ .....	282
4.2.6 几种生产 $\text{ClO}_2$ 的工艺流程 .....	284
4.3 由亚氯酸钠发生 $\text{ClO}_2$ 的新方法 .....	293
4.3.1 $\text{NaClO}_2$ /乳酸体系形成 $\text{ClO}_2$ 的速率 .....	294
4.3.2 乳酸体系的动力学和机理 .....	309
4.3.3 乳酸体系机理的验证 .....	343
4.4 一种新的二氧化氯发生方法和装置 .....	350
4.4.1 一种新的二氧化氯发生方法 .....	350
4.4.2 二氧化氯发生装置 .....	351
4.4.3 新方法和装置的特征 .....	353
4.5 电解法从 $\text{HCl}$ 制备氯酸盐 .....	354
4.5.1 电解法制备氯酸盐 .....	354
4.5.2 在气体发生装置中用 $\text{KClO}_3$ 制备 $\text{ClO}_2$ .....	355
4.5.3 $\text{KClO}_3$ 的产率 .....	356
4.5.4 草酸还原氯酸盐生成 $\text{ClO}_2$ .....	357
4.6 电解法制备二氧化氯 .....	358
4.6.1 氯酸和氯酸盐法发生 $\text{ClO}_2$ 的优点 .....	359
4.6.2 电解池和 $\text{ClO}_2$ 发生系统 .....	360
4.6.3 连续 $\text{ClO}_2$ 工艺过程 .....	364
4.6.4 离子交换树脂和离子交换膜 .....	367
4.6.5 阴极电解液和阴极材料 .....	369

4.6.6 多孔性支撑材料 .....	369
4.6.7 其他构型电解池 .....	369
4.6.8 还原剂 .....	370
4.6.9 $\text{HClO}_3$ 的浓缩 .....	370
4.6.10 该工艺的改进 .....	371
4.6.11 应用实例 .....	372
<b>第5章 二氧化氯的应用 .....</b>	<b>375</b>
5.1 二氧化氯在饮用水消毒中的监测要求和控制 .....	375
5.1.1 $\text{ClO}_2$ 消毒管理一般现状 .....	375
5.1.2 USEPA 饮用水中使用 $\text{ClO}_2$ 的 20 年 .....	377
5.1.3 $\text{ClO}_2$ 未来应用中需要注意和解决的问题 .....	381
5.1.4 丹佛再生工厂使用二氧化氯的经验 .....	383
5.1.5 二氧化氯在宾县水厂的应用 .....	398
5.2 使用二氧化氯控制三卤甲烷 .....	420
5.2.1 生产规模处理厂 .....	421
5.2.2 中间试验工厂 .....	422
5.2.3 最优化阶段 .....	423
5.2.4 长期性评价 .....	425
5.2.5 生产规模的实现 .....	428
5.3 二氧化氯和氯：预氧化剂用于饮用水厂杀藻类 .....	432
5.3.1 藻类及其氧化程序 .....	433
5.3.2 氯为预氧化剂 .....	435
5.3.3 二氧化氯作为预氧化剂 .....	437
5.3.4 藻类悬浮液中三卤甲烷的形成 .....	439
5.3.5 两种氧化剂的效率比较 .....	440
5.3.6 在兰特水司应用 $\text{ClO}_2$ 作预氧化剂的实施 .....	440
5.4 二氧化氯对直流式冷却系统的防污塞处理 .....	443
5.4.1 冷却系统及其存在的问题 .....	443
5.4.2 生物玷污过程的研究方法 .....	448
5.4.3 已被生物污染的系统的清除方法 .....	450
5.4.4 二氧化氯控制生物污染 .....	452
5.5 二氧化氯在煤气废水处理中的应用 .....	458
5.5.1 煤气厂概况 .....	459

5.5.2 $\text{ClO}_2$ 对煤气废水处理的可行性研究	460
5.6 二氧化氯在石油污染地下水治理中的应用	465
5.6.1 研究区及治理工程概况	466
5.6.2 二氧化氯去除石油污染物的可行性研究	467
5.6.3 工程应用	469
5.7 二氧化氯处理医院污水	470
5.7.1 $\text{ClO}_2$ 消毒剂鉴定和研究方法	470
5.7.2 $\text{ClO}_2$ 对“消毒剂鉴定”规定细菌的灭菌效果	471
5.7.3 $\text{ClO}_2$ 对医院污水的灭菌效果	472
5.7.4 $\text{ClO}_2$ 对医院污水中细菌的灭菌效果	473
5.7.5 $\text{ClO}_2$ 和 $\text{O}_3$ 对医院污水中细菌的灭菌效果比较	475
5.7.6 $\text{ClO}_2$ 对医院污水中有机物的处理效果	475
5.7.7 影响处理效果的因素	477
5.7.8 $\text{ClO}_2$ 处理医院污水的工程运行参数及运行费用估算	479
5.8 二氧化氯处理印染废水	480
5.8.1 $\text{ClO}_2$ 处理染料废水的可行性分析	481
5.8.2 混凝/二氧化氯组合法处理印染废水	487
5.9 二氧化氯用于杀灭成熟斑贻贝	490
5.9.1 贻贝的收集	492
5.9.2 试验系统	493
5.9.3 化学分析	497
5.9.4 统计分析	497
5.9.5 一次性接触对成熟斑贻贝的杀灭效果	498
5.9.6 间歇式接触对成熟斑贻贝的杀灭效果	500
5.9.7 连续式接触对成熟斑贻贝的杀灭效果	503
5.9.8 $\text{ClO}_2$ 和 $\text{NaOCl}$ 的成本比较	508
5.10 氯化对斑贻贝和黑斑贻贝的影响	509
5.10.1 氯化工艺	509
5.10.2 贻贝的收集	510
5.10.3 致死率计算	510
5.10.4 致死率试验中斑贻贝和黑斑贻贝的大小分布	510
5.10.5 温度、氯浓度和致死率之间的关系	511
5.10.6 黑斑贻贝和斑贻贝概率单位表示的致死率对时间的关系	512

5.11 饮用水 ClO <sub>2</sub> 消毒中半挥发性有机副产物的检测 .....	513
5.11.1 ClO <sub>2</sub> 处理和水样制备 .....	514
5.11.2 2-叔丁基马来酸酐的合成 .....	516
5.11.3 多光谱分析技术 .....	516
5.11.4 多光谱鉴定分析 .....	518
5.12 饮用水消毒中亚氯酸根离子和氯酸根离子的检测 .....	529
5.12.1 水样及其保存 .....	530
5.12.2 ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 和 ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 的测定 .....	531
5.12.3 ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 和 ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 分析的质量控制及消毒系统数据 .....	531
5.12.4 饮用水厂消毒系统 .....	536
5.12.5 各消毒系统中 ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 和 ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 分析 .....	538
5.13 二氧化氯在注水采油中的应用 .....	545
5.13.1 二氧化氯在注水采油中的应用 .....	546
5.13.2 ClO <sub>2</sub> 的作用机理探讨 .....	549
5.14 二氧化氯处理高浓度含氯废水 .....	550
5.14.1 pH 值对二氧化氯除氯效果的影响 .....	551
5.14.2 二氧化氯处理含氯废水的工程实例 .....	551
5.14.3 处理结果 .....	553
5.15 二氧化氯在水产养殖中的应用 .....	554
5.15.1 ClO <sub>2</sub> 在水产养殖中的作用 .....	555
5.15.2 ClO <sub>2</sub> 在水产动物疾病防治中的具体应用 .....	558
5.16 二氧化氯在医疗上的应用 .....	559
5.16.1 在临床医疗中的应用 .....	560
5.16.2 防止皮肤组织红肿 .....	563
5.16.3 ClO <sub>2</sub> 在医院其他方面的应用 .....	564
参考文献 .....	566

# 第1章 二氧化氯消毒剂

众所周知，水质净化方法有很多，通常是将水源水，例如河水、湖水、径流雨水或井水，首先通过混凝沉淀过滤系统，去除沉淀物和大部分有机污染物，然后让水通过精炭过滤器可能去除细小沉淀物、贾第虫、胞囊、隐孢子虫、杀虫剂，某些挥发性有机化合物( $VOC_S$ )、三卤甲烷( $THM_S$ )、有害的嗅和味、颜色和难闻的气味、氯及其氯的副产物、重金属等 $0.5\mu m$ 以上的许多对人体有害的化学污染物；虽然一些商业上可利用的水净化系统采用炭过滤来去除这些污染物，但是对多数细菌性、囊性和病毒性污染物单靠过滤是不能去除的，被微生物污染的水仍会穿漏过滤系统，而留在滤后水中。为了根除这些细菌性、囊性和病毒性污染物，必须采取消毒措施。

## 1.1 水消毒

水消毒是一种有意识地减少病原微生物的过程。为了达到水消毒的目的，通常采用化学试剂作消毒剂，但有时也采用物理方法。消毒剂与其他过程的区别，按照惯例主要有5个方面：

- (1) 消除传染病；
- (2) 不仅抑制微生物的生长，而且杀灭微生物；
- (3) 未必杀灭孢子(芽孢)，但能杀灭芽孢的化合物是更好的消毒剂；
- (4) 是一种常规试剂；
- (5) 最适合用于无生机物(物体表面)上。

这一定义用于饮用水、游泳池水和已处理的废水场所的消毒是防止疾病的传播。对饮用水来说，其原水(包括地下水和地面水)的纯度，决定了应采用的水处理系统和消毒方法。地下水主要是细

菌污染水平低和高比例的无机物含量，而地面水是细菌污染水平高和含有大量的有机物。

对处理的工业水、循环水和冷却水来说，消毒目的是破坏产生的粘细菌和粘孢子，这些粘细菌和孢子干扰生产过程并发生腐蚀。在这些应用中“消毒剂”称作杀菌剂（它杀灭所有活的生物，包括孢子、致病菌和非致病菌），或称作杀孢子剂（它杀灭细菌芽孢）或称作杀粘剂（它杀灭产生粘液微生物）。

从广义上讲，一些用于杀灭皮肤粘膜上微生物的药品有时亦称为消毒剂。例如，用于手术前皮肤消毒的药物，称其为消毒剂亦是正确的。

### 1.1.1 水消毒剂

当选择消毒方法时，必须考虑被处理水的水质和靶子微生物两方面。其他的重要因素是温度、pH、浊度、色度、有机和无机物以及接触时间。还必须考虑有毒副产物的发生、试剂安全性以及易操作等。目前，作为饮用水的消毒剂主要有液氯、臭氧  $O_3$ 、氯胺 ( $NH_2Cl$  和  $NHCl_2$  等) 和二氧化氯  $ClO_2$  等，其中液氯消毒在全球仍很普遍，但是液氯消毒产生三卤甲烷等有机卤代物的潜在危险已成为共识。

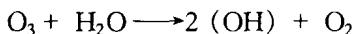
### 1.1.2 液氯消毒

氯用于饮用水消毒已有近百年历史。液氯消毒具有余氯的持续消毒作用，试剂价格较低，操作简便，不需庞大的设备；氯气本身有毒，使用时必须注意安全，防止泄漏。饮用水氯消毒产生氯仿已引起国内外学者的强烈关注，美国国会已通过了安全饮用水条例 1996 年修正案，其中 1998 年 9 月生效的第一阶段饮用水规定中三卤甲烷  $THM_S$  为  $80\mu g/L$ ，我国规定氯仿小于  $60\mu g/L$ 。多年来，我们对全国 24 个大中城市自来水厂的氯仿进行了全面调查和研究，同时进行了游离性和化合性有效氯对氯仿形成的影响、腐殖酸等  $THM_S$  前驱物质对氯仿形成的影响、氯化黄腐酸形成氯仿的反应历程、饮用水氯消毒中氯仿形成的预测模型和三卤甲烷形成潜力 THMFP 的预测模型以及反应动力学等多项研究。这些研究对减少

和控制饮用水氯消毒中氯仿的形成具有重要理论意义和实用价值。但是，欲彻底控制饮用水消毒中氯仿等有机卤代物的形成，则必须用新型消毒剂（例如  $O_3$ 、 $ClO_2$ ）替代传统的液氯。

### 1.1.3 臭氧消毒

臭氧 ( $O_3$ ) 是由 3 个氧原子组成的氧气的同素异形体，在空间呈三角形排列，其夹角为  $116^\circ 49'$  左右， $O-O$  键长为  $0.1278\text{nm}$ 。 $O_3$  是淡蓝色气体，可压缩成深褐色液体，是一种具有刺激性特殊气味的不稳定气体。 $O_3$  浓度极低时使人感到格外清新，有益健康，当浓度大于  $0.01\text{mg/L}$  时，可闻到刺激性气味，长期接触影响肺功能。 $O_3$  略溶于水，标准状态 (STP) 下其溶解度比氧  $O_2$  大 13 倍。 $O_3$  在  $pH < 7$  的水溶液中是以分子型体存在，随  $pH$  值的增加  $O_3$  歧化分解成  $O_2$  和  $OH$ :



臭氧的化学反应复杂且涉及大量中间体（包括自由基· $OH$  和 · $HO_2$ ，过氧化物离子  $O_2^-$ 、 $O_3^-$  和  $HO_2^-$  及  $H_2O_2$  等），这些活性中间体对发生的氧化程度和测定形成的副产物数量和种类有重要影响。必须考虑这些活性中间体，以便透彻了解  $O_3$  消毒过程，例如  $O_3$  在  $pH \geq 7$  的溶液中分解的事实为水处理方案设计提供了重要依据。因此，不仅  $O_3$  而且羟自由基· $OH$ 、过氧化物  $O_2^-$  和超过氧化物  $O_3^-$  离子在水消毒中都起重要作用。

在含有杂质的水溶液中， $O_3$  迅速分解回复到形成它的  $O_2$ ， $O_3$  在蒸馏水或自来水中的半衰期约为  $20\text{min}$  ( $20^\circ\text{C}$ )。因此， $O_3$  在管网水中不能起持续消毒作用。

臭氧  $O_3$  是一种优良的消毒剂和强氧化剂，不仅能杀灭水中的许多微生物，而且还能将水中的大分子有机物转化为易生物降解和易被活性炭吸附的小分子有机物。自 1905 年法国尼斯建成第一座臭氧处理水厂以来，臭氧消毒得到了较快的发展；目前，国外应用臭氧  $O_3$  处理运转的水厂已有几千座，主要集中在欧洲，仅就 1977 年统计有 1039 座。自 20 世纪 60 年代，臭氧/活性炭 ( $O_3/GAC$ ) 技术出现到 1978 年，美国学者麦勒等又提出生物活性炭 (BAC)