

水消毒剂和处理剂 ——二氧化氯

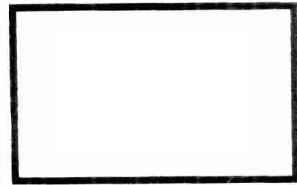
黄君礼 编著



化学工业出版社

06

418



水消毒剂和处理剂 ——二氧化氯

黄君礼 编著



化学工业出版社

·北京·

本书全面系统地介绍和阐述了水消毒剂和处理剂——二氧化氯的物理化学性质、化学原理、优良性能、分析方法、发生技术、消毒及除污染效果和工程应用等方面的基本理论和实践经验。全书内容丰富,理论联系实际,是二氧化氯技术发展的一部权威性著作。

本书可作为二氧化氯水消毒、水处理、生产制造及其他应用领域、科学研究、环境保护和卫生监督等企业和部门的工程技术人员的一部实用性参考书,也可作为给水排水市政工程、环境科学与环境工程、化学化工和环境卫生等相关学科的研究人员和大专院校师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

水消毒剂和处理剂——二氧化氯/黄君礼编著. —北京:化学工业出版社, 2010.6

ISBN 978-7-122-08470-5

I. 水… II. 黄… III. 二氧化氯-基本知识
IV. 0613.42

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 079955 号

责任编辑:戴燕红

装帧设计:张 辉

责任校对:陶燕华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张26 $\frac{3}{4}$ 字数713千字 2010年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:85.00 元

版权所有 违者必究

前言

二氧化氯 ClO_2 是一优良的水消毒剂和处理剂。它作为消毒剂、氧化剂、杀生物剂、漂白剂、除臭味剂和清洁剂在相关领域中正在得到普遍应用, ClO_2 正在被用户接收和认可, 具有广阔的市场需求和应用前景。

近年来, 国内外先后出台一些相关法规和标准, 例如, 美国环保局 USEPA 规定饮用水中 ClO_2 的最大剩余消毒水平 MRDL 为 0.8mg/L , 亚氯酸盐 ClO_2^- 的最大污染水平 MCL 为 1.0mg/L 和最大污染水平目标值 MCLG 为 0.8mg/L , 并在推荐的水厂操作指令中要求二氧化氯发生器生产 ClO_2 的纯度要 $>95\%$; 2005 年世界卫生组织 WHO《饮用水水质准则》中氯酸盐 ClO_3^- 暂定准则为 0.7mg/L ; 2006 年我国《生活饮用水卫生标准》中将 ClO_2 列为消毒剂等。

为适应二氧化氯技术发展的要求, 配合新法规和标准的实施, 根据广大读者的需求, 广泛征求意见, 编纂了本书。在编纂过程中: ①保持了《新型水处理剂——二氧化氯技术及其应用》一书的长处和风格, 以维护使用的连贯性; ②增加了二氧化氯分析技术相关内容; ③编入了近年来一些新技术、新方法和新理论, 例如, ClO_2 对水中微囊藻毒素、隐孢子虫、贾第虫和多环芳烃等的去除效果和特性, 以及 2006 年被 USEPA 推荐为水厂例行检测的方法——丽丝胺绿 B/辣根过氧化酶光度法测定水中 ClO_2 和 ClO_2^- 等及其相关理论; ④编入了二氧化氯消毒液和固定制剂, 并规范了二氧化氯应用中的一些表述和概念; ⑤全书统一采用 mg/L 、 $\mu\text{g/L}$ 、 ng/L 和 mg/m^3 、 $\mu\text{g/m}^3$ 等单位, 分别表示水和空气中污染物的浓度。

本书是笔者在多年来从事科研、研究生培养和教学的基础上写成的。本书全面系统地介绍和阐述了二氧化氯的物理化学性质、化学原理、优良性能、分析方法、发生技术、消毒及除污染效果和工程应用等方面的基本理论和实践经验, 书中的许多内容是笔者公开发表的研究成果, 同时对国内外发表的研究内容也作了相应的引用, 本书未列出的文献在笔者已经出版的《新型水处理剂——二氧化氯技术及其应用》以及《二氧化氯分析技术》中均可查阅, 在本书中未一一列出。本书共分 6 章, 第 1 章为二氧化氯消毒剂和处理剂, 第 2 章为二氧化氯的化学原理, 第 3 章为二氧化氯的优良性能, 第 4 章为二氧化氯分析技术, 第 5 章为二氧化氯发生技术, 第 6 章为二氧化氯的应用。

笔者愿尽微薄之力, 将本书奉献给读者, 以促进和推动二氧化氯技术与应用的发展, 如读者能从中得到启迪, 并在相关领域中取得一定成果, 将是笔者的最大欣慰。

在本书出版之时, 我要感谢历届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; 吴明松博士参与并承担了本书资料的收集、打印和整理工作, 本书还得到了李绍峰、冉志霖、刘金泉、范志云、曹向禹、毕新慧、季颖和李娜等博士以及付娇、徐勋、黄戒和黄亦凡等许多同志的帮助, 在此一并致谢。

由于笔者水平有限, 对书中的缺点和疏漏, 敬请读者不吝赐教。

黄君礼

2010 年 4 月

目 录

第 1 章 二氧化氯消毒剂和处理剂	1
1.1 水消毒	1
1.1.1 水消毒剂	1
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	5
1.1.6 二氧化氯消毒	5
1.2 二氧化氯的历史	6
1.3 二氧化氯化学	7
1.3.1 二氧化氯的一般化学性质	7
1.3.2 ClO_2 与无机物反应	8
1.3.3 ClO_2 与有机物反应	8
1.4 二氧化氯的优良性能	9
1.4.1 液氯氯化形成 CHCl_3 等有机 卤代物	9
1.4.2 二氧化氯消毒几乎不形成 CHCl_3	9
1.4.3 二氧化氯具有良好的杀菌效果	10
1.4.4 二氧化氯对水中病毒、隐孢子虫、 贾第虫和藻类等的优良灭活效果	10
1.4.5 二氧化氯及其消毒水的致突变性	11
1.4.6 ClO_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^- 的一般毒性	12
1.4.7 二氧化氯对水中无机和有机污 染物的去除效果	13
1.5 二氧化氯发生技术	14
1.5.1 亚氯酸钠法制备二氧化氯	14
1.5.2 氯酸盐法制备二氧化氯	15
1.6 二氧化氯消毒液	15
1.6.1 所谓“稳定性二氧化氯”溶液的 实质	15
1.6.2 二氧化氯消毒液和固体制剂	16
1.7 二氧化氯分析技术	16
1.7.1 水和空气中的二氧化氯	16
1.7.2 水中 ClO_2 等氯氧化物的常量分析 方法	18
1.7.3 流动注射分析及其联用技术测定 水中 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^-	19
1.7.4 水中低含量 ClO_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 BrO_3^- 的测定技术	19
1.7.5 空气中二氧化氯的测定技术	20
1.8 二氧化氯正在被认可	20
第 2 章 二氧化氯的化学原理	22
2.1 二氧化氯的物理性质	22
2.1.1 ClO_2 的物理性质	22
2.1.2 二氧化氯的分子结构	23
2.1.3 ClO_2 的蒸气压、溶解度和密度	24
2.2 二氧化氯的化学性质	26
2.2.1 ClO_2 与无机物的反应	27
2.2.2 ClO_2 与有机化合物的反应	32
2.3 水中 ClO_2 与无机和有机化合物的反应 速率常数	44
2.3.1 反应速率定律	44
2.3.2 反应速率常数的测量方法	45
2.3.3 水中 ClO_2 与无机和有机化合物 反应涉及的概念	47
2.3.4 无机物消耗 ClO_2 的反应速率常数 分析	50
2.3.5 有机化合物消耗 ClO_2 的反应速率 常数分析	52
2.3.6 无机和有机化合物与 ClO_2 的反应 小结	54
2.4 ClO_2 氧化取代酚的定量构效关系 QSAR	55
2.4.1 定量构效关系 QSAR	55
2.4.2 ClO_2 氧化取代酚的 QSAR 研究 中的方法	57
2.4.3 ClO_2 氧化取代酚的 QSAR 中的 预测变量及其相关性	59
2.4.4 QSAR 应用实例	65
2.4.5 ClO_2 与酚类化合物反应的 QSAR 小结	65
2.5 ClO_2 氧化取代酚的 QSAR 中的其他 方法	66
2.5.1 计算方法	66

2.5.2	主成分及相关分析	67
2.5.3	24 种取代酚的 QSAR 模型的重新 检验	68
2.5.4	ClO ₂ 氧化取代酚反应速率常数的 聚类分析	69
2.6	二氧化氯与苯酚的单电子转移反应	

理论	71
2.6.1 计算方法	71
2.6.2 从头算量化剖析结果	71
2.7 二氧化氯的光化学反应性能	73
2.7.1 二氧化氯的热反应性	74
2.7.2 二氧化氯的光反应性	74

第 3 章 二氧化氯的优良性能

3.1	二氧化氯对氯仿形成的影响	77
3.1.1	测量方法	77
3.1.2	ClO ₂ 对 CHCl ₃ 形成的影响	77
3.1.3	ClO ₂ 杀菌效果	79
3.1.4	ClO ₂ 对模拟化合物形成 CHCl ₃ 的 影响	79
3.1.5	二氧化氯的独特性质	80
3.2	二氧化氯和氯混合消毒剂对氯仿形成 的影响	82
3.2.1	模拟水样和 CHCl ₃ 测量方法	82
3.2.2	ClO ₂ /Cl ₂ 混合消毒剂对 CHCl ₃ 生 成的影响	84
3.2.3	低浓度 ClO ₂ /Cl ₂ 混合消毒剂对 CHCl ₃ 和 ClO ₂ ⁻ 形成的影响	86
3.2.4	ClO ₂ 、Cl ₂ 以及 ClO ₂ /Cl ₂ 混合消毒 剂形成 CHCl ₃ 的反应历程	88
3.3	二氧化氯对水中无机污染物的去除 效果	91
3.3.1	工艺流程和投 ClO ₂ 方式	91
3.3.2	ClO ₂ 对 Fe ²⁺ 的去除效果	91
3.3.3	ClO ₂ 对 Mn ²⁺ 的去除效果	92
3.3.4	ClO ₂ 对硫化物的去除效果	93
3.3.5	ClO ₂ 对氰化物 (CN ⁻) 的去除 效果	94
3.3.6	ClO ₂ 对不同浓度 Fe ²⁺ 、Mn ²⁺ 、 S ²⁻ 和 CN ⁻ 的去除效果	94
3.3.7	ClO ₂ 与水中无机还原性离子的 反应	95
3.4	二氧化氯对水中酚类化合物的去除 效果	96
3.4.1	处理工艺和方法	96
3.4.2	ClO ₂ 对苯酚的处理效果及其形成 氯代酚的影响	97
3.4.3	不同投 ClO ₂ 点对苯酚去除效果的 影响	98
3.4.4	ClO ₂ 对其他酚类化合物的去除 效果	98
3.5	二氧化氯对甲硫醇的去除效果	100
3.5.1	研究方法	101

3.5.2	二氧化氯对甲硫醇的去除效果	102
3.5.3	二氧化氯在常规水处理工艺中对 甲硫醇的去除效果	102
3.5.4	小结	103
3.6	二氧化氯对多环芳烃污染物的去除 效果	103
3.6.1	主要仪器和试剂	103
3.6.2	ClO ₂ 对多环芳烃的去除效果	104
3.6.3	ClO ₂ 和 Cl ₂ 对蒽和萘的去除效果 比较	106
3.6.4	讨论	107
3.6.5	小结	110
3.7	二氧化氯对水中苯胺类污染物的去除 效果	110
3.7.1	主要仪器和方法	110
3.7.2	二氧化氯对水中苯胺、对甲苯胺和 对氯苯胺的去除效果	110
3.7.3	二氧化氯处理苯胺废水可行性	111
3.8	ClO ₂ 对联苯胺类物质的去除效能	111
3.8.1	仪器及试剂	111
3.8.2	pH 值对联苯胺和 COD 去除率的 影响	111
3.8.3	ClO ₂ 投量对联苯胺和 COD 去除率 的影响	112
3.8.4	联苯胺初始浓度对联苯胺和 COD 去除率的影响	113
3.8.5	反应时间对联苯胺和 COD 去除率 的影响	113
3.8.6	小结	113
3.9	二氧化氯对水中细菌的灭菌效果	114
3.9.1	研究方法	114
3.9.2	二氧化氯对细菌的灭菌效果	114
3.9.3	其他因素对杀菌效果的影响	118
3.10	二氧化氯对水中病毒、藻类和浮游动 物的灭活效果	120
3.10.1	微生物灭活方法	120
3.10.2	ClO ₂ 对病毒的灭活效果	120
3.10.3	ClO ₂ 对水中藻类和浮游动物的 杀灭效果	123

3.10.4 对病毒灭活机理的探讨	124	3.16 二氧化氯和液氯消毒饮用水致突变性的比较	154
3.11 二氧化氯对乙肝病毒的灭活效果	125	3.16.1 水样富集、GC/MS 测试和 Ames 试验方法	154
3.11.1 乙肝病毒灭活判断方法	125	3.16.2 二氧化氯和液氯氧化的致突变性	155
3.11.2 二氧化氯对乙肝病毒的灭活效果	126	3.16.3 二氧化氯和液氯对水中有机卤代物形成的影响	158
3.12 二氧化氯对水中流感病毒的消毒效果	129	3.16.4 影响饮用水中致突变作用的因素及机理探讨	160
3.12.1 灭活病毒方法和步骤	129	3.16.5 说明几个问题	160
3.12.2 二氧化氯灭活水中流感病毒的效果	129	3.17 饮用水中典型有机卤代物体外致突变性	161
3.13 二氧化氯灭活隐孢子虫卵囊	131	3.17.1 受试物和 Ames 试验	161
3.13.1 体外脱囊法研究 ClO_2 对隐孢子虫卵囊的灭活效果	131	3.17.2 8 种有机卤代物的 Ames 试验结果	162
3.13.2 荧光染色法研究 ClO_2 对水中隐孢子虫卵囊的杀灭效果	139	3.17.3 有机卤代物致突变机理探讨	162
3.14 二氧化氯灭活水中贾第鞭毛虫孢囊效果	144	3.18 二氧化氯、亚氯酸盐和氯酸盐水溶液致突变性	164
3.14.1 仪器和试剂	144	3.18.1 菌株、受试物、Ames 试验和微核试验方法	165
3.14.2 研究方法	145	3.18.2 ClO_2 、 NaClO_2 和 NaClO_3 水溶液 Ames 试验	165
3.14.3 二氧化氯灭活贾第虫影响因素	145	3.18.3 ClO_2 、 NaClO_2 和 NaClO_3 水溶液小鼠微核试验	168
3.14.4 二氧化氯与其他消毒剂灭活贾第虫效果比较	147	3.19 水中二氧化氯及其副产物的一般毒性	170
3.15 二氧化氯对水中微囊藻毒素的去除特性	148	3.19.1 ClO_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^- 的毒理学问题	170
3.15.1 材料与方法	148	3.19.2 水中 ClO_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^- 的一般毒性	172
3.15.2 ClO_2 对低浓度 MCs 去除效果研究	150		
3.15.3 ClO_2 去除 MCs 的动力学	151		
3.15.4 ClO_2 氧化 MC-LR 和 MC-RR 的产物特征	152		

第 4 章 二氧化氯分析技术

4.1 二氧化氯分析技术概论	177	4.2.2 改进的 DPD 法测定水中低含量 ClO_2 、 Cl_2 和 Br_2	190
4.1.1 ClO_2 和 Cl_2 有关的化学反应和分析方法	177	4.3 流动注射分析技术测定水中 ClO_2 及其氯氧化物	195
4.1.2 基本回顾	178	4.3.1 流动注射分析技术	195
4.1.3 DPD 法和碘量法	180	4.3.2 FIA-UV 光度法和 FIA-鲁米诺化学发光法测定水中微量 ClO_2	197
4.1.4 流动注射分析及其联用技术测定水中 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^-	181	4.3.3 FIA/碘量法/光度法测定水中 ClO_2 、 Cl_2 及其氯氧化物	199
4.1.5 水中低含量 ClO_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 BrO_3^- 的测定技术	182	4.3.4 FIA/4-氨基安替比林-苯酚光度法测定水中微量 ClO_2	201
4.1.6 空气中二氧化氯的测定技术	185	4.3.5 GD-FIA/铬变酸荧光淬灭光度法测定水中低含量 ClO_2	203
4.2 改进的碘量法和 DPD 法测定水中 ClO_2 、 Cl_2 及其氯氧化物	185	4.4 选择性测定水中 ClO_2 及氯氧化物的掩	
4.2.1 连续碘量法测定水中 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^-	185		

蔽剂	204	4.8 非抑制离子色谱法测定空气中 ClO_2 和 Cl_2	240
4.4.1 草酸、硫代乙酰胺、邻-联甲苯胺和氨基磺酸掩蔽剂	205	4.8.1 研究方法	240
4.4.2 二甲亚砷是 Cl_2 的优良掩蔽剂之一	206	4.8.2 空气中 ClO_2 和 Cl_2 的采集和分析测定	241
4.4.3 马来酸、甘氨酸和 <i>N</i> -叔丁基邻氨甲酰苯甲酸钠掩蔽剂	208	4.8.3 离子色谱条件选择和阴离子对测定 ClO_2^- 和 Cl^- 的影响	242
4.4.4 氨缓冲液是游离性有效氯最成功的掩蔽剂	208	4.8.4 方法的灵敏度	243
4.4.5 小结	209	4.8.5 实际应用	243
4.5 吸收光谱法测定水中低浓度 ClO_2	209	4.8.6 小结	243
4.5.1 吸收光谱法和示差光度法	209	4.9 4-AAP/HPLC 法同时测定水中 ClO_2 和 ClO^-	244
4.5.2 甲酚红和酸性靛蓝示差光度法测定水中低含量 ClO_2	210	4.9.1 仪器和主要试剂	244
4.5.3 氯酚红示差光度法测定水中低含量 ClO_2	214	4.9.2 分析程序	244
4.5.4 丽丝胺绿 B 光度法测定水中低浓度 ClO_2	217	4.9.3 方法的准确度、精密度和检出限	245
4.5.5 丽丝胺绿 B/辣根过氧化酶光度法测定饮用水中 ClO_2 和 ClO_2^-	219	4.9.4 小结	245
4.5.6 罗丹明 B 光度法测定水中低浓度 ClO_2	222	4.10 GC/MS 法测定水中痕量 ClO_2	245
4.5.7 罗丹明 S 荧光光度法测定水中微量 ClO_2	224	4.10.1 主要试剂	245
4.5.8 亚甲基蓝萃取光度法测定水中低含量 ClO_2	225	4.10.2 GC/MS 分析	245
4.6 生物化学法和电化学法测定水中 ClO_2	226	4.10.3 碘和 2,6-二羟基苯酚的反应活性	246
4.6.1 生物化学法测定水中低浓度 ClO_2 ——酶催化活性黄示差光度法	226	4.10.4 分析测量程序	247
4.6.2 电化学法测定饮用水中微量 ClO_2	227	4.10.5 小结	248
4.7 离子色谱法测定水中 ClO_2 、 Cl_2 及其卤氧化物	230	4.11 纳米银粒-等离子体共振散射法测定水中痕量 ClO_2	249
4.7.1 碳酸盐为淋洗液的 IC 法测定水中微量 ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 BrO_3^-	230	4.11.1 仪器和主要试剂	249
4.7.2 硼酸盐为淋洗液的 IC 法测定水中微量 ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 BrO_3^-	233	4.11.2 测量条件	249
		4.11.3 分析流程	250
		4.11.4 本方法与其他方法比较	251
		4.11.5 共存离子干扰	251
		4.11.6 小结	251
		4.12 空气中 ClO_2 和 Cl_2 的测定方法	251
		4.12.1 空气中 ClO_2 和 Cl_2 的采样和测量方法	252
		4.12.2 吸收溶剂的选择	252
		4.12.3 测定方法	253
		4.12.4 小结	255

第 5 章 二氧化氯发生技术

5.1 亚氯酸钠法制备二氧化氯	256	5.1.5 亚氯酸钠/乳酸体系形成 ClO_2	264
5.1.1 氯氧化法	256	5.2 氯酸盐法制备二氧化氯	268
5.1.2 酸化法 (Acidification)	260	5.2.1 氯酸盐的物理化学性质	268
5.1.3 过硫酸盐氧化法	261	5.2.2 氯酸盐法制备 ClO_2	268
5.1.4 亚氯酸钠/电化学法发生 ClO_2 技术	261	5.2.3 氯酸盐法发生 ClO_2 的理论基础	269

5.2.4	氯酸盐法制备 ClO_2 的类型	270	5.3	二氧化氯消毒液	293
5.2.5	组合工艺或综合系统发生 ClO_2	273	5.3.1	$\text{NaCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ “稳定”的 ClO_2 的 型体研究	293
5.2.6	几种生产 ClO_2 的工艺流程	274	5.3.2	二氧化氯消毒液和固体制剂	301
5.2.7	HJL 法制备二氧化氯	280	5.3.3	一种不需活化、直接使用的二氧 化氯消毒液	302
5.2.8	电解法从 HCl 制备二氧化氯	282			
5.2.9	电解法制备二氧化氯	284			
第 6 章 二氧化氯的应用					
6.1	二氧化氯在饮用水消毒中的监测要求 和控制	305	6.6.1	研究区及治理工程概况	355
6.1.1	ClO_2 消毒管理一般现状	305	6.6.2	二氧化氯去除石油污染物的可行 性研究	356
6.1.2	USEPA 饮用水中使用 ClO_2 的 20 年	306	6.6.3	工程应用	357
6.1.3	二氧化氯在我国应用中需要注意 和解决的问题	308	6.7	二氧化氯处理医院污水	357
6.1.4	丹佛再生水厂使用二氧化氯的 经验	309	6.7.1	ClO_2 消毒剂鉴定和研究方法	358
6.1.5	二氧化氯在宾县水厂的应用	317	6.7.2	ClO_2 对“消毒剂鉴定”规定细 菌的灭菌效果	358
6.2	使用二氧化氯控制三卤甲烷	329	6.7.3	ClO_2 对医院污水的灭菌效果	359
6.2.1	生产规模处理厂	329	6.7.4	ClO_2 对医院污水中细菌的灭菌 效果	359
6.2.2	中间试验工厂	330	6.7.5	ClO_2 和 O_3 对医院污水中细菌的 灭菌效果比较	360
6.2.3	最优化阶段	331	6.7.6	ClO_2 对医院污水中有机物的处理 效果	360
6.2.4	长期性评价	332	6.7.7	影响处理效果的因素	362
6.2.5	生产规模的实现	333	6.7.8	ClO_2 处理医院污水的工程运行 参数及运行费用估算	363
6.3	二氧化氯和氯：预氧化剂用于饮用水 厂杀藻类	335	6.8	二氧化氯处理印染废水	363
6.3.1	藻类及其氧化程序	336	6.8.1	ClO_2 处理染料废水的可行性 分析	364
6.3.2	氯为预氧化剂	337	6.8.2	混凝/二氧化氯组合法处理印染 废水	367
6.3.3	二氧化氯为预氧化剂	339	6.9	二氧化氯用于杀灭成熟斑贻贝	369
6.3.4	藻类悬浮液中三卤甲烷的形成	340	6.9.1	贻贝的收集	371
6.3.5	两种氧化剂的效率比较	341	6.9.2	试验系统	371
6.3.6	在兰特水司应用 ClO_2 作预氧化 剂的实施	341	6.9.3	化学分析	373
6.4	二氧化氯对直流式冷却系统的防污塞 处理	342	6.9.4	统计分析	374
6.4.1	冷却系统及其存在的问题	343	6.9.5	一次性接触对成熟斑贻贝的杀灭 效果	374
6.4.2	生物玷污过程的研究方法	346	6.9.6	间歇式接触对成熟斑贻贝的杀灭 效果	375
6.4.3	已被生物污染的系统的清除 方法	347	6.9.7	连续式接触对成熟斑贻贝的杀灭 效果	376
6.4.4	二氧化氯控制生物污染	347	6.9.8	ClO_2 和 NaOCl 的成本比较	379
6.5	二氧化氯在煤气废水处理中的应用	351	6.10	饮用水 ClO_2 消毒中半挥发性有机副 产物的检测	379
6.5.1	煤气厂概况	351	6.10.1	ClO_2 处理和水样制备	380
6.5.2	ClO_2 对煤气废水处理的可行性 研究	352			
6.6	二氧化氯在石油污染地下水治理中的 应用	355			

6.10.2	2-叔丁基马来酸酐的合成	381	6.14	二氧化氯在水产养殖中的应用	403
6.10.3	多光谱分析技术	382	6.14.1	ClO ₂ 在水产养殖中的作用	404
6.10.4	多光谱鉴定分析	383	6.14.2	ClO ₂ 在水产动物疾病防治中的 具体应用	405
6.11	饮用水消毒中亚氯酸根离子和氯酸根 离子的检测	389	6.15	二氧化氯在医疗上的应用	406
6.11.1	水样及其保存	390	6.15.1	在临床医疗中的应用	406
6.11.2	ClO ₂ ⁻ 和 ClO ₃ ⁻ 的测定	390	6.15.2	防止皮肤组织红肿	408
6.11.3	ClO ₂ ⁻ 和 ClO ₃ ⁻ 分析的质量控制 及消毒系统数据	390	6.15.3	ClO ₂ 在医院其他方面的应用 ...	409
6.11.4	饮用水厂消毒系统	391	6.16	二氧化氯在卫生防疫上的应用	409
6.11.5	各消毒系统中 ClO ₂ ⁻ 和 ClO ₃ ⁻ 分析	394	6.16.1	ClO ₂ 在野战医院防疫中的应用 ...	410
6.12	二氧化氯在注水采油中的应用	398	6.16.2	ClO ₂ 在甲型 H1N1 感染监护病 房室内空气消毒中的应用	410
6.12.1	二氧化氯在注水采油中的 应用	399	6.16.3	ClO ₂ 在禽流感流行时的防疫灭 疫中的应用	411
6.12.2	ClO ₂ 的作用机理探讨	400	6.16.4	在我国 SARS “非典” 时的 应用	412
6.13	二氧化氯处理高浓度含氰废水	401	6.17	二氧化氯在农业种植土壤消毒上的 应用	412
6.13.1	pH 值对二氧化氯除氰效果的 影响	401	6.17.1	植物病害与土壤病菌	413
6.13.2	二氧化氯处理含氰废水的工程 实例	402	6.17.2	杀菌剂的作用及其使用方法	413
6.13.3	处理结果	403	6.17.3	应用实例	413
			6.17.4	小结	414
参考文献					415

第 1 章 二氧化氯消毒剂和处理剂

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（VOCs）、三卤甲烷（THMs）、有害的臭味、颜色和难闻的气味、氯及其氯的副产物、重金属等 $0.5\mu\text{m}$ 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) 最适合用于无生物物（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）或称作杀黏剂（它杀灭产生黏液微生物）。

从广义上讲，一些用于杀灭皮肤黏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 值、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。

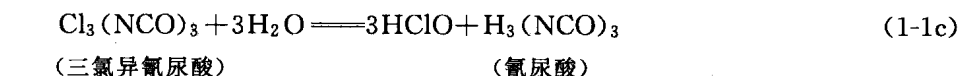
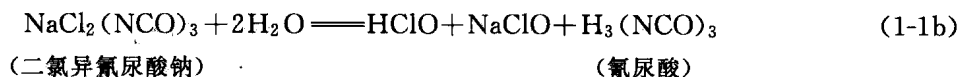
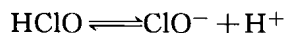
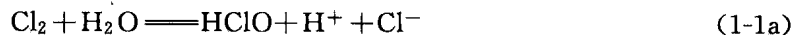
早在 1775 年，瑞典著名化学家舍勒发明了盐酸中掺入软锰矿的方法制取氯 (Cl_2)，氯是有毒气体；1799 年英国漂白厂厂主梯南特又发明了漂白粉，用熟石灰大量吸收氯后，再使其与水化合，产生了白色的团块即漂白粉；1914 年德国发明了电解食盐水制取的氯与氢直接生产盐酸的方法；目前，工业化制取氯的方法仍然是电解食盐水的方法。

二氯异氰尿酸钠和三氯异氰尿酸产品始于 20 世纪 60 年代，真正兴起于 80 年代。二氯异氰尿酸钠为白色结晶粉末（商品名为优氯净，DCCNa），工业品一般含有效氯 62%；三氯异氰尿酸为粒状或粉剂（商品名为强氯精，TCCA），工业品含有效氯约 90%。美国联邦食品与药品管理局（FDA）和环保局（EPA）均已正式批准用于饮用水和食品方面的消毒杀菌。

Ca(COCl)₂、3H₂O 等]、二氯异氰尿酸钠 NaCl₂(NCO)₃ (

和三氯异氰尿酸 $\text{Cl}_3(\text{NCO})_3$ (), 这 3 种含氯消毒剂 (或含氯制剂) 分别称

为第一、第二和第三代消毒剂，它们溶于水之后均产生 HClO（或次氯酸盐 ClO^- ），例如：

$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \quad (1-1a)$$


产生的 HClO 与液氯一样, 均会与水中三卤甲烷 THMs 的前驱物质发生氯取代反应, 而产生对人体有害的三卤甲烷 THMs 等有机卤代物。应强调一下:

① 氯 (Cl_2 , HClO , ClO^- , 统称游离性有效氯 FAC) 消毒除产生 THMs 外, 还有其他有机卤代物产生, 且氯消毒后水的致突变性基本上都呈阳性结果;

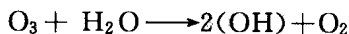
② Cl_2 或 HClO 与次氯酸盐 ClO^- 比较, 在水处理条件下 (pH 7.0 左右) 起杀菌作用的主要是 HClO , 其杀菌效果 (如大肠杆菌) 比次氯酸盐 ClO^- 高近 80 倍。

20 世纪初, 在北美洲肠道传染病流行期间, 氯 Cl_2 用来杀灭水中细菌和控制疾病传染方面起了重要作用。

氯用于饮用水消毒已有百年多历史。我国 20 世纪 60 年代之前使用漂白粉消毒, 之后使用液氯消毒。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; 氯气本身有毒, 使用时必须注意安全, 防止泄漏。饮用水氯消毒产生卤仿已引起国内外学者和政府的强烈关注, 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 THMs 为 $80\mu\text{g/L}$, 2001 年美国饮用水水质标准中总三卤甲烷 (TTHMs) 最大污染水平 MCL 为 0.1mg/L (强制性要求), 我国规定氯仿小于 $60\mu\text{g/L}$ 。还有报道说, 饮用水氯消毒中产生的副产物之一 MX (3-氯-4-二氯甲基-5-羟基-2(5H)-呋喃酮, 3-chloro-4-dichloromethyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone), 它能使 TA100 菌株 (Ames 试验) 直接诱变, 且其致突变活性是饮用水致突变性的 $15\%\sim 57\%$; 并已证明一些酚类化合物在水氯化过程中可以产生 MX; 徐旭等研究表明, 在我国太湖水中有机组分中黄腐酸的含量以及它的单位 MX 产率都是最高的; 这些已引起人们极大的关注; 多年来, 我们对全国 24 个大中城市自来水管网的卤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 THMs 前驱物质对卤仿形成的影响、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的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, $\text{O}-\text{O}$ 键长为 0.1278nm 。 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 0.01mg/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 $\text{pH}<7$ 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 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$, 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 $\text{pH}\geq 7$ 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 $\cdot\text{OH}$ 、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 20min (20°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) 这一术语后, 使 O_3/GAC 和 O_3/BAC 工艺研究得到了迅速发展。目前, 全球应用 O_3 处理的水厂不仅数量增加, 仅 1990 年的这一年, 美国就有 40 座水厂安装了臭氧化设备; 而且臭氧/活性炭 (O_3/GAC)、臭氧/生物活性炭 (O_3/BAC) 等联合工艺深度净化水厂在欧洲已相当普及, 仅臭氧/生物活性炭工艺在法、德、意、荷等欧洲国家水厂就有上千座。

诚然, 臭氧/生物活性炭组合工艺作为饮用水深度净化技术已被接受; 但由于目前给水处理工艺中的生物活性炭多为长期运行中自然形成的, 还存在微生物种类难以控制等诸多问

题，使其应用受到了限制。近年来，又出现了臭氧/固定化生物活性炭（O₃/BAC）工艺，使其臭氧在消毒和净水中的应用更有广泛前景。应该指出，这些工艺的最后仍然需要采用其他消毒剂消毒，以维持管网中的消毒效果。

1.1.4 紫外线消毒

紫外线是电磁波谱处于 200~400nm 波长间的光波，不同波长的紫外线有不同的生物效应，例如 320~400nm 波长紫外线有黑斑效应，275~320nm 有红斑效应，200~275nm 有灭菌作用，10~200nm 远紫外线有致臭氧作用。紫外线的光子能量比可见光大，在 200~300nm 的紫外线的光子能量为 6.2~4.1eV，而 400~700nm 的光子能量为 3.1~1.8eV，可见光的光子能量为 7.1~1.6eV。利用这些特性可将紫外线用于消毒。20 世纪初，英国学者贝纳德和莫加发表了关于紫外线灭菌的报告，但是应用紫外线灭菌则是 20 世纪 60 年代研制出低压汞灯之后的事情。一般，波长在 200~300nm 之间的紫外线才能有灭菌作用，紫外光区中 250~260nm 波长处灭菌能力最强。这是因为细菌脱氧核糖核酸（DNA）和核蛋白的吸收光谱在 200~300nm 之间的 $\lambda_{max}=254\sim257nm$ ，当细菌吸收紫外光的能量以后，引起 DNA 链的断裂，导致细胞死亡。细菌中脱氧核糖核酸（DNA）的紫外吸收光谱见图 1-1。

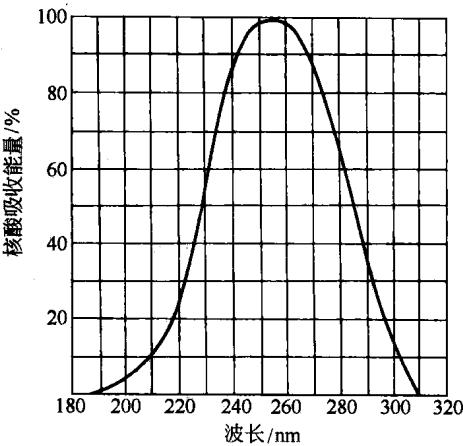


图 1-1 细菌中脱氧核糖核酸（DNA）的紫外吸收光谱

紫外光的能量以后，引起 DNA 链的断裂，导致细胞死亡。细菌中脱氧核糖核酸（DNA）的紫外吸收光谱见图 1-1。

紫外线的穿透能力不如可见光，其中石英玻璃（2mm 厚）可透过 250~400nm 的紫外光 83% 以上，200nm 的紫外光为 30%。因此，石英玻璃是透过紫外光的首选材料。另一方面，紫外线用于水消毒时，必须让紫外光通过薄层水方可达满意消毒效果。紫外线对人眼有害，例如 253.7nm 波长的紫外光使人眼引起结膜炎、角膜炎和虹膜炎等，使用时应佩戴防护眼镜。

紫外线消毒效果是不言而喻的。紫外线消毒设备主要有两种类型的紫外消毒灯——低压和中压汞灯，其特点见表 1-1。在欧洲和美国已广泛地应用了低压汞灯消毒。目前，全世界范围有 1100 个废水处理厂应用传统的低压紫外汞灯对二级废水进行消毒。虽然应用低压紫外汞灯进行 UV 消毒的优点很多，如不产生有害的消毒副产物等，但仍有一些缺点使应用受到限制，例如：日处理能力 3785m³/d 和透光率为 70% 的情况下，就需要数量过多的灯和过大的消毒系统，还有为了清洗紫外灯罩结垢需消耗高额的保养费和人工费。一种发射宽谱带的高强度紫外线中压汞灯的应用则使设计结构更紧凑，并减少了紫外消毒系统的空间，例如加拿大爱德蒙顿市一金条废水处理厂，应用中压紫外汞灯消毒系统的空间减少了 50%。1997 年底，北美约有 76 家大规模中压 UV 汞灯消毒处理厂。

表 1-1 典型低压和中压汞蒸气灯的特点

特 点	低 压	中 压
发射波长/nm	单色的 85% 在 253.7	多色的,185~1376
汞蒸气压/mmHg	10 ⁻³ ~10 ⁻²	10 ² ~10 ⁴
工作温度/℃	40~60	500~800
弧长/cm	40~75	5~15
寿命/h	8000~10000	2000~5000
光强度(相对的)	低	高

注：1mmHg=133.322Pa。

有研究表明,一种高强度紫外消毒系统可杀灭多数囊性、细菌性和病毒性微生物污染物达 99.999999% 以上。这些微生物包括伤寒、痢疾、霍乱、传染性黄疸、肝炎、流感病毒、大肠杆菌、白喉等许多不期望的微生物。紫外线消毒的优点是消毒后水中不增加任何化学添加物,也不产生任何新的化学合成物,更不能去除有益的矿物质。目前,已具有成套设备,操作方便。但紫外线消毒不能实现管网中的持续消毒作用,还会引起微生物的繁殖。因此,采用其他化学消毒剂仍是十分必要的。

1.1.5 氯胺消毒

饮用水消毒中,液氯 (Cl_2) 溶于水中形成次氯酸和次氯酸根离子, HClO 和 ClO^- 统称为游离性有效氯 FAC, 可表示如下:



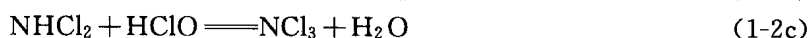
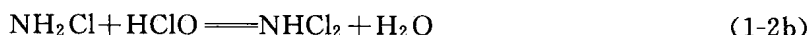
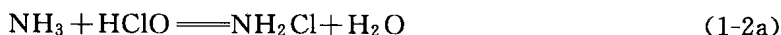
在较高 pH 值时,溶液中主要是 ClO^- , 在较低 pH 值时,主要是 HClO 。25℃, pH=7.0 左右时, HClO 和 ClO^- 几乎各占一半。

氯胺又称化合性有效氯 CAC, 它实际上是一种复杂的无机氯胺 (NH_xCl_y) 和有机氯胺 (RNCl_z) 的混合物, 可表示如下:



式中, x 、 y 、 z 为 0~3 的数值。

其中无机氯胺, 当 pH 为 7~10 时, 氯和氨的稀溶液很快化合成氯胺。按其结构氯胺是氨分子中的氢原子被氯原子取代的产物, 这些产物有一氯胺 NH_2Cl 、二氯胺 NHCl_2 和三氯胺 NCl_3 。



氯胺是废水和低质量冷却水的很好消毒剂。但消毒作用比液氯进行慢, 需较长接触时间, 需增加氯设备, 操作管理也较麻烦。研究表明, 氯胺消毒饮用水可达到比较满意的消毒效果, 且与游离性有效氯较之, 可降低三卤甲烷的生成量, 一般可减少 50%~70%。但是, 仍没有解决不生成有机卤代物的问题。

1.1.6 二氧化氯消毒

ClO_2 的电子对排布是平面三角形, 氯 (Cl) 为 sp^2 杂化, 孤对电子对占据一个杂化轨道, 分子的形状为 V 形, 键角为 117.4° , 在分子中还有一个离域 π 键垂直于分子平面, 键长为 $1.47\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)。虽然 ClO_2 的电子分布呈不饱和状态 (有顺磁性), 但没有明显的二聚或多聚的倾向, ClO_2 在水溶液中以 ClO_2 分子型体存在, 有利于在水中扩散。 ClO_2 在室温下是气体, 25℃时 ClO_2 在水溶液中的溶解度比 Cl_2 大 5 倍左右。当杀灭和灭活水中细菌、病毒和浮游动物时, 采用 ClO_2 作为消毒剂, 它与其维持生命所必需的氨基酸反应, 而达到消毒目的。

自从 ClO_2 作为一种消毒剂用于水处理工艺中以来, 已对它的消毒效果进行了许多研究。 ClO_2 在水中不水解, 并在较宽 pH 值范围内 (pH=5~9) 是稳定的, 使 ClO_2 在水消毒中引起关注。二氧化氯作为饮用水消毒剂的优点有:

- (1) ClO_2 在灭活病毒、隐孢子虫和贾第虫方面比 Cl_2 更有效;
- (2) ClO_2 不形成氯仿等有机卤代物;
- (3) ClO_2 杀菌特性几乎不受 pH 影响, 且杀菌效果明显好于 Cl_2 ;
- (4) ClO_2 可用于控制藻类、腐败植物和酚类化合物产生的臭味问题;
- (5) ClO_2 氧化铁、锰、硫化物、氰化物和亚硝酸盐以及许多有机物;
- (6) ClO_2 在水中的剩余量, 将延长或保证管网水中的消毒作用;

- (7) ClO_2 不与氨反应, 也不与溴化物反应形成溴或溴酸盐;
- (8) ClO_2 在减少杀灭斑贻贝方面是有效的。

1.2 二氧化氯的历史

1811 年英国化学家汉弗莱·戴维 (Humphry Davy) 先生发现二氧化氯, 他把这种黄绿色的气体称为优氯。戴维用硫酸将氯酸钾酸化, 制造了这种气体。在有关氯酸盐文献中第一个参考文献是米隆的报告, 他于 1843 年用盐酸将氯酸钾酸化获得一种黄绿色气体, 随即将这一气体吸收在碱性溶液中, 获得亚氯酸盐 (以及次氯酸盐)。然而米隆的气体并没有作为含有二氧化氯而被识别, 直到 1881 年卡扎罗利·舍恩拉科才鉴别出这种气体是 ClO_2 和 Cl_2 气的混合物。

1940 年, 泰勒及其同事报道了一种具有强烈漂白性质的新型化学商品——亚氯酸钠。这些研究者也讨论了当酸化或同 Cl_2 气反应时从亚氯酸钠中放出 ClO_2 。

二氧化氯用于饮用水处理可能是由于亚氯酸钠在商业上的可利用性, 从亚氯酸钠很容易产生用于饮用水处理的 ClO_2 。亚氯酸钠 (NaClO_2) 已成功地用于饮用水处理 50 多年了, 在 1944 年纽约州尼亚加拉瀑布城是首先应用 NaClO_2 控制给水的臭味的城市。今天, 在欧洲和北美市政当局已广泛地使用 NaClO_2 发生 ClO_2 , 在欧洲有成千家设施使用 ClO_2 , 美国和加拿大也有 600 家以上水厂使用 ClO_2 。例如, 比利时的布鲁塞尔、瑞士的苏黎世和伯尔尼、德国的柏林和杜塞尔多夫、法国的巴黎和图卢兹、英国的利物浦以及奥地利的维也纳等欧洲许多大城市将 ClO_2 用于饮用水预氧化和后消毒; 其中意大利是用 ClO_2 处理饮用水的主要用户, 不仅将 ClO_2 用于水消毒, 而且在意大利南部钢厂 (海水)、中部电厂 (海水)、北部钢厂 (海水)、南部纸浆厂 (湖泊水) 和地中海岛屿上的石油化工厂 (海水) 等用水和冷却水系统中用 ClO_2 作为控制生物污染的药剂; 德国有超过 70% 的饮用水使用 ClO_2 作为后消毒剂处理; 还有美国宾夕法尼亚州的费拉德尔菲亚 (费城)、加利福尼亚州的亚特兰大、俄亥俄州的哈密尔顿、科罗拉多州的丹佛、印第安纳州的埃文斯维尔和辛辛那提、德克萨斯州的加尔维斯顿和埃尔帕索、亚拉巴马州的莫比尔和堪萨斯州的堪萨斯城以及路易斯安那州的新奥尔良市等北美约有 600 多座水厂用 ClO_2 进行预消毒和废水处理, 其中美国就有约 500 座左右。我国也有深圳市沙井自来水公司长流陂水厂和崑山水厂等几百家水厂应用 ClO_2 消毒。

50 年前就发现 ClO_2 是纺织和木纸浆漂白非常有效和可选用的氧化剂, 尤其应用于木纸浆漂白时, 生产制造出的纸张洁白、牢固和光滑; 目前, 还没有与达到 ClO_2 这样高质量效果相匹敌的工艺或技术。现在, ClO_2 以 2000t/d 的消耗量用于纸浆漂白领域中。在北美和欧洲纸浆/造纸行业中用 ClO_2 进行漂白已很普遍。在我国许多纺织行业中用 NaClO_2 在酸化条件下发生 ClO_2 进行漂白 (俗称亚漂), 例如哈尔滨亚麻厂等已应用近 30 年了。在纸浆/造纸行业中, 我国柳江纸浆厂、广西河涧纸浆厂和福建邵武竹浆厂以及台湾纸浆造纸公司和重华纸浆厂等许多企业采用 ClO_2 进行漂白也有几十年了。近年我国一些二氧化氯发生器生产企业 (如广西博世科环保科技有限公司, 山东山大华特科技股份有限公司环保分公司和成都锦兴绿源公司等) 也开始步入这一行业。

二氧化氯作为消毒剂、漂白剂、脱味剂、清洁剂在其相关领域中正得到非常普遍的应用。例如, 在肉类、水果和蔬菜加工、牛奶及乳品业、造纸业、制革和纺织业、循环冷却水和废水处理、油类和燃气工业、水产养殖业以及医疗场所等领域中的应用在逐年增加。

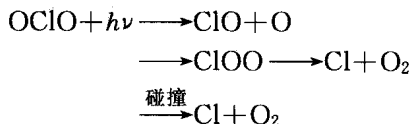
近 30 年来, ClO_2 应用日益增长, 主要是因为 ClO_2 已被证明作为一种替代包括从常规的液氯到臭氧 O_3 等其他消毒工艺的消毒剂以及漂白剂是可行和有效的。

1.3 二氧化氯化学

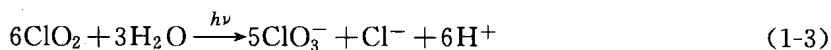
1.3.1 二氧化氯的一般化学性质

二氧化氯 ClO_2 ，摩尔质量为 67.453g/mol，氯 (Cl) 原子的标准氧化态是 +4， ClO_2 含有 19mol 电子，是自然界中几乎完全或完全以单体游离原子团型体存在的少数化合物之一。 ClO_2 熔点 -59°C ，沸点 11°C ，摩尔比热容为 $29.2\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$ ，生成热为 $104.6\text{kJ}/\text{mol}$ ；蒸发热在沸点为 $27279.68\text{kJ}/\text{mol}$ ；常温下为黄绿色或橘红色气体， ClO_2 蒸气在外观和味道上酷似氯气，有窒息性臭味。在冷却并超过 -40°C 时，为深红色（或红褐色）液体，温度低于 -59°C 时为橙黄色固体；在低温条件下 ClO_2 有各种水合物，在 18.2°C 水合 ClO_2 转化成非水合物。 ClO_2 气体易溶于水，溶解中形成黄绿色的溶液，水溶液在阴凉、避光和密封条件下是非常稳定的。当溶液中 ClO_2 浓度高于 10% (w/v) 或空气中大于 10% (v/v) 时，易发生低水平爆炸，在有机蒸气存在下这种爆炸可能变得强烈。

二氧化氯 ClO_2 有 OCIO 和 ClOO 两种异构体，热力学上 ClOO 比 OCIO 稳定，但 ClOO 动力学上是不稳定的并易分解成 Cl 和 O_2 ；而 OCIO 的动力学上是稳定的，其基态几何结构具有一几乎扁长不对称的顶点，其键长 (ClO) 为 $1.47\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)，键角为 117.4° 。 ClO_2 水溶液在紫外光区的 $\lambda_{\text{max}}=360\text{nm}$ ，其摩尔吸收系数 ϵ 为 $1230\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ， ClO_2 在红外光区基态振动频率：对称伸展振动 $\nu_1=946\text{cm}^{-1}$ ，弯曲振动 $\nu_2=448\text{cm}^{-1}$ ，不对称伸展振动 $\nu_3=1110\text{cm}^{-1}$ 。 OCIO 热力学分解的动力学结果揭示了反应的活化能为 $62.78\text{kJ}/\text{mol}$ ，这相当于 OCIO 异构化为 ClOO 的反应活化能。 OCIO 在大气中能被吸附或溶解在气溶胶中，其电子激发态 OCIO 经历下列竞争反应：



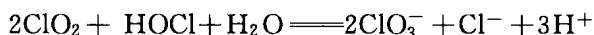
应该说， ClO_2 在大气中遇光分解的主要产物是 $\text{ClO} + \text{O}$ ，而 ClO_2 在水溶液中遇光分解的主要产物是 HClO_3 和 HCl ：



ClO_2 的氧化还原电位 $\varphi_{\text{ClO}_2/\text{Cl}^-}^\ominus$ 为 1.511V，且受水溶液中 pH 值的影响，每增加一个 pH 单位， $\varphi^\ominus$ 增加 0.062V。 ClO_2 是个典型的单电子转移过程而生成 ClO_2^- ，对此单电子过程的氧化还原电位 $\varphi_{\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-}^\ominus$ 为 0.95V：

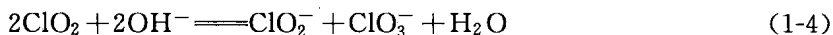


ClO_2 与 Cl_2 或 HOCl 反应生成 ClO_3^-



在高酸度条件下，利用后一反应的逆反应制备 ClO_2 （反应产物中含 Cl_2 ）。

众所周知， ClO_2 的分解是 pH 和 OH^- 浓度的函数，在 $\text{pH}>9$ 时，发生歧化反应：



二氧化氯遇光分解，但 ClO_2 水溶液避光保存于低温具塞容器中是比较稳定的。

ClO_2 具有很强的反应活性和氧化能力，在水体中几种物质氧化还原电位大小次序为 (V)： O_3 (2.07)， ClO_2 (1.511)， KMnO_4 (1.51)， Cl_2 (1.36)， OCl^- (0.89)， ClO_2^- (0.77) 由这些