

文章编号:1672-3031(2019)02-0139-06

村镇饮用水不同次氯酸钠消毒模式对比研究

徐万昌^{1,2}, 贾燕南^{1,2}, 邬晓梅^{1,2}, 陈 峰^{1,2}, 乔舒悦^{1,2}, 廖丽莎³

(1. 中国水利水电科学研究院 水利研究所, 北京 100048; 2. 国家节水灌溉工程技术研究中心, 北京 100048;

3. 中国水利水电科学研究院 科研计划处, 北京 100038)

摘要: 为探讨村镇供水工程的适宜次氯酸钠消毒模式, 本文采用室内试验的方法从消毒液品质及其对水质的影响、消毒效果及运行成本三方面对不同应用模式开展对比分析。研究表明: 离子膜法电解次氯酸钠发生器所产次氯酸钠溶液的有效氯浓度高, 分别是无隔膜法、隔膜法电解设备产物和商品次氯酸钠溶液的10.75倍、4.51倍和1.41倍, 其杂质氯酸盐和亚氯酸盐浓度极低, 投入水体后对水质的影响程度最小; 对大肠杆菌的消毒效果表明, 4种次氯酸钠消毒应用模式均能在10 min内有效灭菌, 采用离子膜法发生器消毒产生的副产物三卤甲烷最少; 离子膜法发生器的电耗、盐耗相对较低, 运行成本比无隔膜法、隔膜法、商品次氯酸钠溶液分别低46%、56%和81%。由于上述优势, 在村镇供水中采用离子膜电解次氯酸钠发生器消毒具有较好的应用前景。

关键词: 村镇饮用水; 消毒; 离子膜; 次氯酸钠; 有效氯

中图分类号: R123.9

文献标识码: A

doi: 10.13244/j.cnki.jiwhr.2019.02.008

1 研究背景

“十三五”期间, 国家实施农村饮水安全巩固提升工程, 水质提升是其中的重点任务之一。为解决由微生物超标造成的水质不达标问题, 迫切需要研究探索适宜农村供水工程的消毒技术及应用模式^[1]。消毒是生活饮用水处理中不可缺少的工艺组成, 是保障农村饮水安全的必需措施^[2-3]。在各种饮用水消毒方法中, 次氯酸钠是一种高效、广谱的消毒剂, 消毒效果较好, 且具备持续消毒能力^[4-5]。近年来, 随着液氯消毒和二氧化氯消毒因原料及使用安全性问题应用范围受到限制, 次氯酸钠消毒在村镇饮用水处理中的优势逐渐显现出来^[6]。

目前次氯酸钠的获取方式主要分两类: 一类是购买商品次氯酸钠溶液; 另一类是通过电解食盐水的方式现场制取次氯酸钠溶液。商品次氯酸钠溶液为危险品, 不易采购, 运输较麻烦, 同时高浓度的次氯酸钠易衰减, 无法长期贮存。采用现场电解制取次氯酸钠消毒的方式可能是更好的选择, 其原料易采购, 由于采用自来水和食品级的盐, 保证了次氯酸钠的纯度, 且随时制取、随时使用, 同时发生器管理操作简单^[7]; 发生器按照阳极与阴极室间有无隔膜可分为无隔膜电解次氯酸钠发生器和隔膜法电解次氯酸钠发生器两类。常规隔膜法是指在阳极与阴极之间设置隔膜, 把阴、阳极产物隔开, 隔膜材料包括传统材料(如尼龙膜)和新型材料阳离子交换膜^[8]。

为探讨村镇供水工程中适宜的次氯酸钠消毒模式, 本文通过室内试验, 分别研究商品次氯酸钠溶液、无隔膜电解次氯酸钠发生器、隔膜电解次氯酸钠发生器以及离子膜次氯酸钠发生器4种具体的应用模式, 重点从消毒液品质及投入水体后对水质的影响、消毒效果以及运行成本3个方面对比分析, 为进一步研究适宜村镇供水工程特点的实用性次氯酸钠消毒技术和设备奠定基础。

收稿日期: 2018-02-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0408000, 2018YFC0408001); 中国水科院基本科研业务费项目(ID0145B532016);

青海科技成果转化专项(2016-NK-132)

作者简介: 徐万昌(1991-), 硕士生, 主要从事农村水处理研究。E-mail: 837234032@qq.com

2 试验装置与试验方法

2.1 试验装置与试剂材料 本文所选用的无隔膜电解次氯酸钠发生器为自行设计组装,以自制电解槽为核心,如图1(a)所示,由软水器、软水箱、饱和盐水箱、产品桶、电解槽等构成,工作流程为:自来水通过软水器软化后,一部分进入软水箱储存,另一部分进入饱和盐水箱,通过计量泵将软化水与饱和食盐水同时打入电解槽内开始电解反应,电解产生的氢气通过与外部连接的管件排出,产生的氯气与氢氧化钠在电解槽内反应生成次氯酸钠,进入产品桶中储存。

隔膜法电解次氯酸钠发生器(隔膜为尼龙膜)为某品牌进口设备,离子膜法电解次氯酸钠发生器为自主研发,其结构设计如图1(b)(c)所示,二者的主要装置单元都包括饱和盐水箱、电解槽、产品桶、反应桶,工作流程相同之处在于都是自来水和饱和食盐水作为电解槽阴极和阳极进水,阳极产生的氯气与阴极产生的氢氧化钠在反应桶内生成次氯酸钠溶液,最终进入产品桶中储存。但二者在膜材料、电解液循环方式、次氯酸钠吸收方式等方面存在不同。

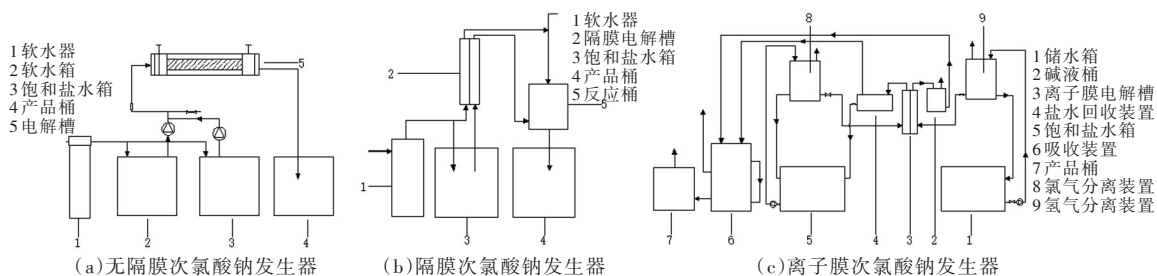


图1 3种电解次氯酸钠发生器结构

原料及试剂:食盐为市售无碘盐,其中氯化钠含量大于98.5%;

试验中采用的商品次氯酸钠溶液的活性氯含量等主要指标与文献[9]中自来水厂用于出厂水消毒的次氯酸钠溶液接近。

2.2 试验方法

(1)比较3种次氯酸钠发生器电解产生的次氯酸钠溶液和商品次氯酸钠溶液的品质,测定发生器有效氯的浓度随运行时间的变化情况。4种应用模式下的消毒剂均按2 mg/L有效氯投加,测定30 min后水体的pH值、TDS、 Na^+ 、 Cl^- 浓度的变化,对比水质指标变化情况。

(2)以粪便污染普遍采用的指示菌大肠杆菌8099菌株作为代表,考察不同4种次氯酸钠消毒应用模式的消毒效果。均按1 mg/L投加量投入同一水体中,迅速搅拌均匀并计时,分别作用1、3、5、7、10、20和30 min,取水样加入装有中和剂的三角烧瓶中,中和10 min后分别取100、10和1 mL各2份进行滤膜抽滤,置37℃培养24 h计数结果。同时,测定30 min后消毒副产物三卤甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸的生成情况。

(3)测定并计算3种电解装置连续运行6 h的盐耗、电耗变化情况,同时将其与投加商品次氯酸钠的消毒的运行成本进行对比分析。

2.3 指标测定与计算方法 有效氯浓度采用便携式快速测氯仪测定(0~10 mg/L),试验中次氯酸钠溶液有效氯浓度多在10 g/L以上,因此需要将次氯酸钠溶液稀释后测量。试验中,电解装置运行稳定后,每隔1 h进行取样,测定有效氯浓度。

氯酸根和亚氯酸根采用离子色谱法检测,每组样品测量3次,取3个样品的平均值作为检测结果。

pH与TDS采用pH计测量,每组样品测量3次,取3个样品的平均值作为检测结果。

Na^+ 、 Cl^- 采用离子计测量,每组样品测量3次,取3个样品的平均值作为检测结果。

大肠杆菌8099菌株来源于中国疾病预防控制中心,其检验方法参照《消毒技术规范》(卫生部,

2002年版)、《生活饮用水标准检验方法》(GB/T5750-2006)。

单位时间内的盐耗根据电解前后盐水中氯离子的浓度变化情况计算;单位有效氯的盐耗、电耗计算参照《次氯酸钠发生器》(GB12176-1990)中的指标计算方法计算。运行成本根据市场电单价和盐单价进行计算,单位为元/kg,计算公式为:运行成本=电耗×电单价+盐耗×盐单价。其中,电耗,kW·h/kg;盐耗,kg/kg。

3 结果与分析

3.1 消毒液品质及对水质的影响 有效氯浓度不仅可以反映次氯酸钠溶液的氧化能力,而且还可以比较发生器的优劣性能。如图2(a)所示,无隔膜和隔膜法电解次氯酸钠发生器电解产生的次氯酸钠溶液有效氯浓度随运行时间延长一直较为稳定,离子膜法电解次氯酸钠发生器电解产生的次氯酸钠溶液浓度随运行时间延长缓慢上升,5 h后趋于稳定;离子膜电解次氯酸钠发生器所产生次氯酸钠溶液的平均有效氯浓度为80.51 g/L,约是无隔膜电解次氯酸钠发生器(7.51 g/L)10.75倍,是隔膜电解次氯酸钠发生器(17.86 g/L)的4.51倍,是商品次氯酸钠溶液的1.41倍。由图2(b)可知,3种次氯酸钠发生器电解所产生次氯酸钠溶液中的氯酸盐浓度随运行时间变化不大,离子膜法电解次氯酸钠发生器所产生次氯酸钠溶液中的氯酸盐平均浓度仅是隔膜法电解发生器的34.57%,但略高于无隔膜法电解次氯酸钠发生器;但就亚氯酸盐来说,如表1所示,3种次氯酸钠溶液中的亚氯酸盐含量都较低。离子膜电解次氯酸钠发生器由于电解槽采用只允许钠离子通过的阳离子交换膜,阻止氯离子迁移到阴极、氢氧根离子迁移到阳极,避免了无隔膜法电解槽中可能发生的副反应,这是造成离子膜电解法中的有效氯浓度远高于无隔膜法和常规隔膜法的原因。

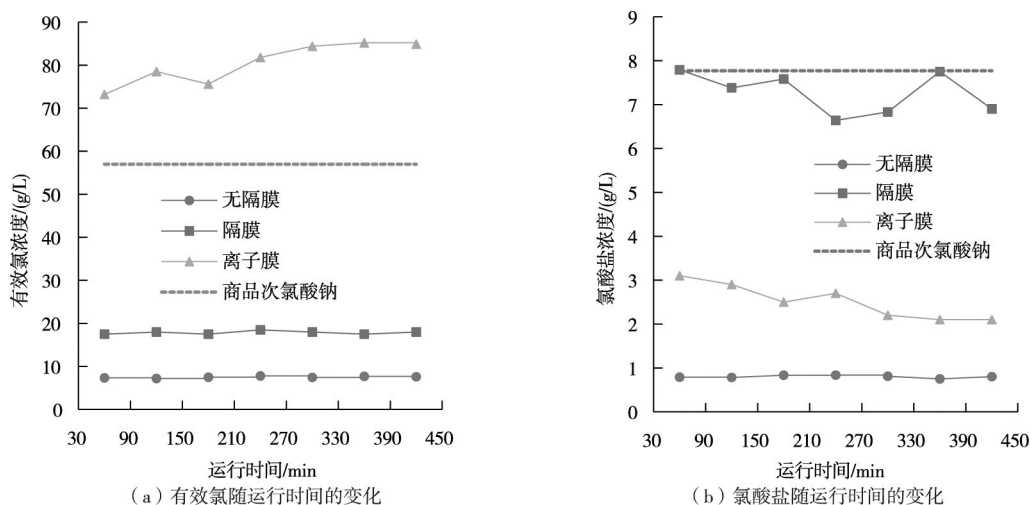


图2 3种电解次氯酸钠发生器的有效氯与氯酸盐随时间的变化

消毒后的水质指标的变化量如表3所示,其中pH、TDS相对于原水变化较小的是投加离子膜电解发生器的次氯酸钠溶液,变化较大是投加商品次氯酸钠溶液。pH、TDS变化量可能与次氯酸钠溶液的初始pH、TDS有关,离子膜电解发生器产生的次氯酸钠溶液pH、TDS相对于其他3种较小,从而导致消毒后的水体pH、TDS相对原水变化不明显,商品次氯酸钠溶液也表现出相同的效果。钠离子、氯离子的含量相对于原水都有明显的升高,其中投加无隔膜电解发生器的次氯酸钠溶液后,变化幅度较大,可能由于无隔膜生产的次氯酸钠溶液中含有未被电解的氯化钠或其它含钠离子、氯离子的副产物导致。

3.2 消毒效果及消毒副产物 大肠杆菌是粪便污染普遍采用的指示菌,也是我国生活饮用水卫生标准要求指示菌。本文通过对大肠杆菌的消毒效果试验来探讨不同次氯酸钠溶液的消毒能力。杀菌效果如表4所示,其中3种次氯酸钠电解发生器产生的次氯酸钠杀菌效果相当,7 min后杀菌率均达到

表1 4种次氯酸钠溶液的水质指标

指标	pH	TDS/(mg/L)	ClO ₂ ⁻ /(mg/L)	ClO ₃ ⁻ /(g/L)
无隔膜	8.71±0.03	69145.73±600	<0.24	0.80±0.04
隔膜	8.68±0.02	82088.52±540	<0.24	7.27±0.60
离子膜	7.55±0.04	39850.63±500	<0.24	2.55±0.20
商品次氯酸钠	13.56±0.03	144845.73±500	<0.24	7.77±0.04

表2 原水水质指标

水质指标	pH	TDS/(mg/L)	钠离子/(mg/L)	氯离子/(mg/L)	浊度/(NTU)	COD/(mg/L)	TOC/(mg/L)	需氧量/(mg/L)
原水	7.85±0.07	267.1±0.5	47±0.3	10.8±0.9	<0.5	0.66±0.02	<0.5	0.15

表3 消毒后相对于原水水质指标变化值

水质指标	pH	TDS/(mg/L)	钠离子/(mg/L)	氯离子/(mg/L)
无隔膜	0.05	26.4	11.8	14.6
隔膜	0.08	16.2	7.4	9
离子膜	0.03	0.1	3.3	3.8
商品次氯酸钠	0.16	65.7	3.6	2.1

表4 不同种类次氯酸钠消毒剂对大肠杆菌 8099 的消毒效果

消毒剂种类	作用不同时间(min)时的平均杀菌率/%							平均阳性对照/(cfu/100ml)
	1	3	5	7	10	20	30	
商品次氯酸钠溶液	90.37	97.52	99.24	99.86	100	100	100	1.1×10 ³
无隔膜	92.63	98.11	99.85	100	100	100	100	1.5×10 ³
隔膜	91.35	97.46	99.10	100	100	100	100	9.8×10 ²
离子膜	92.58	98.23	99.89	100	100	100	100	1.7×10 ³

100%，高于商品次氯酸钠溶液。

消毒副产物生成情况如表5所示，投加4种次氯酸钠溶液消毒后，消毒副产物中三卤甲烷的含量从大到小依次为商品次氯酸钠、隔膜、无隔膜、离子膜。仝重臣等研究表明^[10]，采用氯消毒时，三卤甲烷的生成量与加氯量、氯化反应时间、pH、反应温度等因素有关，而在本试验中，加氯量均按2 mg/L的有效氯，反应时间均为30 min，反应温度也均在常温下进行，所以次氯酸钠溶液的初始pH对于三卤甲烷的生成关系较大。另有文献报道^[11-13]，加氯量与反应时间相同时，三卤甲烷在碱性和中性条件下的生成量比酸性条件要多，并且随着pH升高，生成量增加，如表1所示，本试验商品次氯酸钠溶液的初始pH为13.56±0.03，远高于另外3种，并且消毒之后的pH与原水相差较大，从而导致消毒后三卤甲烷的生成量较高。

表5 消毒副产物的生成情况

消毒副产物	三卤甲烷
无隔膜	0.131±0.01
隔膜	0.159±0.04
离子膜	0.117±0.03
商品次氯酸钠	0.369±0.07

3.3 运行效果 3种电解次氯酸钠发生器的交流电耗如图3(a)所示，3种次氯酸钠发生器的交流电耗随运行时间的进行都趋于稳定值；其中离子膜电解次氯酸钠发生器的平均交流电耗为4.67 kW·h/kg；比无隔膜电解发生器(6.80 kW·h/kg)低30%，比隔膜电解发生器(5.6 kW·h/kg)低17%；盐耗如图3(b)所示，其中离子膜电解次氯酸钠发生器的平均盐耗为1.91 kg/kg，比无隔膜电解发生器(4.68 kg/kg)低60%，比隔膜电解发生器(7.51 kg/kg)低75%。无论是电耗还是盐耗，离子膜电解次氯酸钠发生器都有较大优势。

3种发生器及商品次氯酸钠的运行成本比较如图4所示。由图4可知，每处理1 m³水，离子膜的

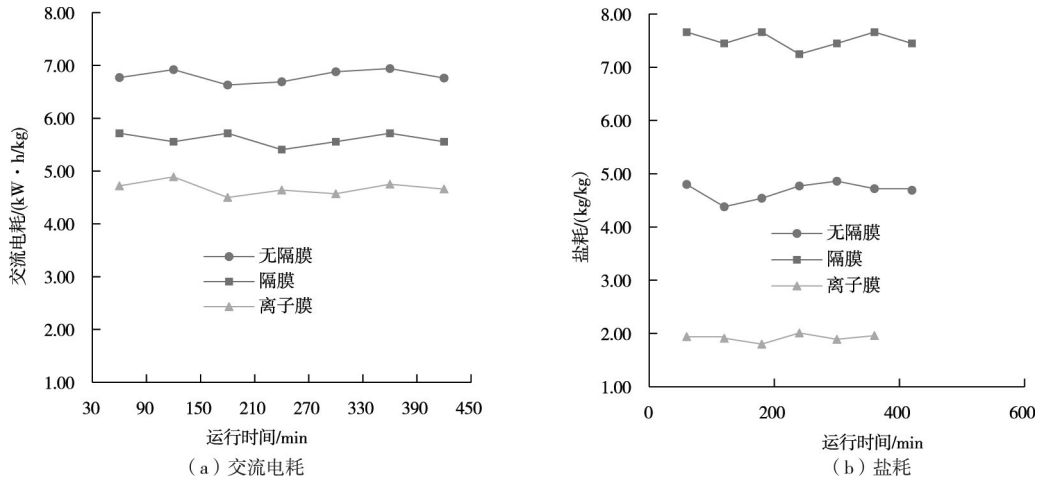


图3 3种次氯酸钠发生器的交流电耗及盐耗变化情况

平均运行成本为 0.0078 元/m³，比无隔膜电解发生器(0.0144 元/m³)低 46%，比隔膜电解发生器(0.0177 元/m³)低 56%，商品次氯酸钠溶液的运行成本最高，达到 0.0420 元/m³，离子膜法的运行成本比其低 81%。综上，无论是电耗、盐耗还是运行成本，离子膜电解次氯酸钠发生器的优势较为显著。

4 结论

本文通过对无隔膜、隔膜、离子膜法电解次氯酸钠发生器现场制备以及商品次氯酸钠溶液 4 种模式的次氯酸钠溶液的消毒液品质及其对水质的影响、消毒效果以及运行成本进行对比分析，得出结论如下：

(1) 3 种电解次氯酸钠发生器电解相同的饱和食盐水时，离子膜电解发生器的有效氯浓度分别是无隔膜法、常规隔膜法电解发生器和商品次氯酸钠的 10.75、4.51 和 1.41 倍；3 种生成次氯酸钠溶液中，亚氯酸盐浓度并无差别，但商品次氯酸钠溶液的氯酸盐浓度相对较高。将投加次氯酸钠溶液按同一有效氯浓度投入水体后，离子膜电解发生器的次氯酸钠溶液对原水水质的影响最小。(2) 以大肠杆菌作为次氯酸钠溶液的消毒能力指标，3 种电解发生器的次氯酸钠溶液杀菌效果相当，杀菌速率较商品次氯酸钠溶液有一定优势；同时，投加离子膜电解发生器的次氯酸钠溶液后，消毒副产物三卤甲烷生成量最少。(3) 离子膜电解次氯酸钠发生器的电耗、盐耗相对较低，平均运行成本仅为 0.0078 元/m³，远远低于另外 3 种模式。(4) 离子膜次氯酸钠发生器与其他 3 种次氯酸钠消毒模式相比，有效氯浓度最高、对原水水质影响最小、消毒效果好、副产物生成量最少、运行成本最低，因此它是一种适宜的村镇供水采用的次氯酸钠消毒技术模式。

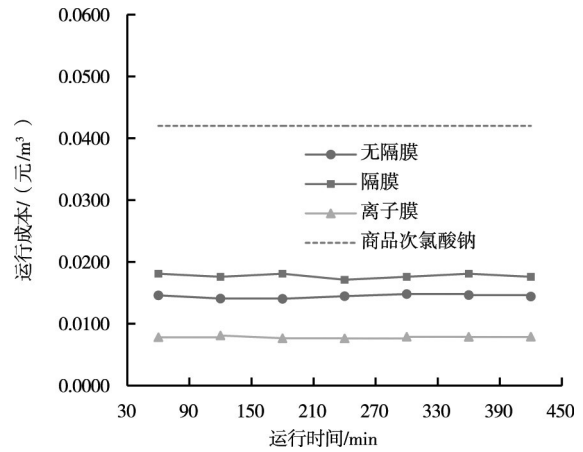


图4 4种次氯酸钠消毒应用模式的运行成本比较

参 考 文 献：

[1] 李连香, 刘文朝, 宋实, 等. 间歇式次氯酸钠发生器的运行试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2015(12): 97-100.

[2] 高占义, 胡孟. 农村安全供水工程技术与模式[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2013.

[3] 刘文朝. 农村供(饮)水发展及关键技术的思考[J]. 中国水利, 2009(1): 39-41.

- [4] 刘珂. 次氯酸钠发生器技术的研究与应用[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [5] 贾燕南, 杨继富, 赵翠, 等. 农村供水消毒技术及设备选择方法与标准[J]. 中国水利, 2014(13): 47-50.
- [6] 贾燕南, 邬晓梅, 李晓琴, 等. 次氯酸钠与液氯消毒在农村供水中的应用效果对比研究[J]. 水利水电技术. 2017, 48(11): 194-198, 205.
- [7] 廖建锋, 李有朵, 周祥雷. 现场次氯酸钠发生器在水厂供水消毒中的应用[J]. 中国给水排水, 2015(15): 57-59.
- [8] 贾燕南, 鄢元波, 丁昆仑, 等. 离子膜法电解次氯酸钠发生方法运行效果试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2016(7): 20-24.
- [9] 崔红军, 吴东升, 宋思怡, 等. 自来水厂采用次氯酸钠替代液氯消毒的可行性研究[J]. 中国给水排水, 2016(9): 58-61.
- [10] 全重臣. 饮用水氯消毒副产物三卤甲烷生成影响因素研究[D]. 天津: 天津城市建设学院, 2012.
- [11] 厉智成, 吴珊, 靳伟伟. 次氯酸钠消毒再生水的效果和副产物生成量研究[J]. 给水排水, 2014(S1): 148-150.
- [12] 张文芸. 氯化条件对三卤甲烷生成量的影响[J]. 水处理技术, 2004(9): 219-220.
- [13] 于海波, 王启山, 朱文姝. 滤后加氯不同因素对生成三卤甲烷的影响[J]. 给水排水, 2009, 35(5): 143-145.

Comparative study on different sodium hypochlorite disinfection patterns of Rural Drinking Water

XU Wanchang^{1, 2}, JIA Yannan^{1, 2}, WU Xiaomei^{1, 2},
CHEN Zheng^{1, 2}, QIAO Shuyue^{1, 2}, LIAO Lisha¹

(1. China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100048, China;

2. National Center for Efficient Irrigation Engineering and Technology Research-Beijing, Beijing 100048, China)

Abstract: In order to study the suitable application patterns in rural water supply projects, laboratory tests were done to make comparative analysis of different application patterns in the following three aspects: the quality of the disinfectant and its influence on water quality, the disinfection effect and the operation cost. The results indicate that the concentration of available chlorine produced by ion-exchange membrane electrolytic sodium hypochlorite generator is the highest, which is 10.75 times, 4.51 times and 1.41 times that of the non-diaphragm generator, diaphragm generator and commercial sodium hypochlorite solution, respectively. The concentrations of chlorate and chlorite in the sodium hypochlorite solution produced by ion-exchange membrane generator are extremely low, which has the least influence on water quality. *Escherichia coli* can be effectively sterilized by four kinds of sodium hypochlorite disinfection application patterns within 10 minutes, while the concentration of the trihalomethanes disinfection by-product generated during disinfection process with ion-exchange membrane generator is the lowest. The operating cost of using ion-exchange membrane generator is 46%, 56% and 81% lower than the other three application patterns respectively, which also possesses the lowest power and salt consumptions. All the advantages mentioned above make the application of ion-exchange membrane electrolytic sodium hypochlorite generator attractive for rural drinking water disinfection.

Keywords: rural drinking water; disinfection; ion-exchange membrane; sodium hypochlorite; available chlorine

(责任编辑: 耿庆斋)