

供水管网中溶解性有机卤化物形成影响因素

高金良^{1,2}, 王 慧¹, 侯秀琴², 袁一星^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, gjl@hit.edu.cn; 2. 哈尔滨工业大学
城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘 要: 为研究供水管网中的溶解性有机卤化物(DOX)的形成,采用配水管网模拟装置及静态试验管段进行模拟研究. 通过研究消毒过程和模拟管网运行,研究各因素对 DOX 形成的影响. 结果表明,加氯消毒过程中,DOX 的生成量随 UV₂₅₄ 和 Br⁻ 质量浓度的增加而增加,随氨氮质量浓度的增加而减小. 在静态试验管段中,在 20 ℃、pH=8.6 时,腐蚀产物可使 DOX 的生成量降低 7.5%,初步分析是由 pH 值的不稳定性引起的. 而管材对 DOX 生成量的影响从大到小顺序为:PVC 管 > 不锈钢管 > 球墨铸铁管. 相同流经距离或相同停留时间下,流速为 0.6 m/s 时 DOX 的生成量最小.

关键词: 模拟管网;消毒副产物;溶解性有机卤化物

中图分类号: X507 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2010)08-1264-05

Influencing factors on dissolved organic halide in urban water supply

GAO Jin-liang^{1,2}, WANG Hui¹, HOU Xiu-qin¹, YUAN Yi-xing^{1,2}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, gjl@hit.edu.cn;
2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Simulation on water distribution network system and static pipe section reactor was carried out to study the formation of dissolved organic halide in water supply pipes. And the effect factors were studied. The results show that DOX increases with UV₂₅₄ and Br⁻, but decreases with the increase of ammonia nitrogen. Static pipe wall experiments show that, when the temperature is 20 ℃ and pH is 8.6, corrosion products inhibit the formation of DOX and make it reduced by 7.5%. This may be caused by the unstable pH value. The impact of pipe material on DOX is as follows: PVC pipe > stainless steel pipe > ductile cast iron pipe. Under the same distance or the same retention time, the generation of DOX is the lowest at the velocity of 0.6 m/s.

Key words: simulated pipe networks; chlorination disinfection by-products; DOX

我国饮用水水源的微污染问题使供水管网水中有机成分越来越复杂,产生的消毒副产物也越来越复杂. 这些消毒副产物大部分为持久溶解性有机卤化物,具有致畸、致癌和致突变性^[1]. 而且这些消毒副产物分子量分布范围广泛,很难用一种方法同时测定. 建立一种像 COD、BOD 这样的综合指标来评价饮用水的消毒副产物已十分必要. 因此,提出用总有机卤化物(TOX)、溶解性有

机卤化物(DOX)和可萃取性有机卤化物(EOX)^[2]来表征饮用水的总消毒副产物的水平,其中 DOX 已受到国外相关研究领域的重视. 目前国外对这一指标的研究主要集中在产生原理和危害、检测方法、包含的种类、毒理作用及与主要消毒副产物之间的相关关系等^[3-5]. 本试验所做关于 DOX 的相关研究力图跟上国际研究步调,填补国内这方面的空白,为城市供水水质指标的进一步完善打下基础.

1 试 验

1.1 试验装置

动态模拟试验采用的反应器是哈尔滨工业大

收稿日期: 2008-09-02.

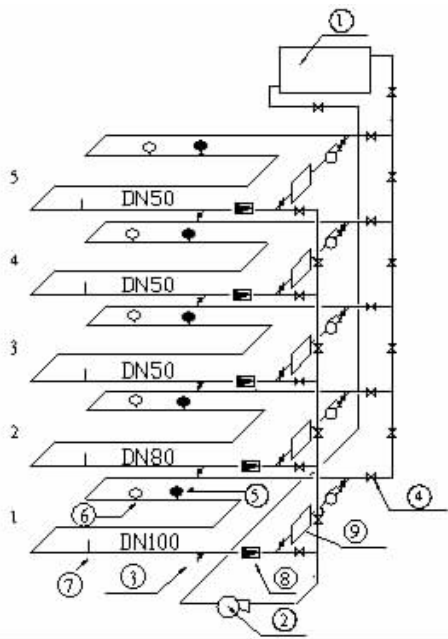
基金项目: 国家科技支撑计划课题(2006BAJ08B03); 黑龙江省青年基金资助项目(QC06C038).

作者简介: 高金良(1971—),男,博士;

袁一星(1957—),男,教授,博士生导师.

学给排水系统研究所设计的配水管网模拟装置,如图1,该配水管网模拟装置属于循环式环状管网反应器,是国内仅有的动态模拟管网水质的试验装置,与美国环保署在辛辛那提建立的模拟装置^[6]相比,在操作运行上更加灵活,为给水行业提供先进的水质科研平台。

供水管网管壁试验所用静态试验管段装置,分别是无衬里未做防腐处理的球墨铸铁管、不锈钢管和聚氯乙烯(PVC)管。



①高位供水水箱;②循环及提升水泵;③取样口;④阀门;
⑤温度传感器;⑥压力表;⑦生物挂片;⑧流量计;⑨循环水箱。

图1 配水管网模拟装置示意图

1.2 试验用水

试验中,测定 UV_{254} 对 DOX 的影响时需要配制不同的 UV_{254} 浓度,因而采用的是松花江水源水,其他试验均采用水厂滤后水,以减小试验条件与实际条件的差距,增加试验的准确性。两种试验用水的水质参数如表1,2所示。

表1 松花江水源水水质参数

TOC $mg \cdot L^{-1}$	UV_{254} cm^{-1}	COD_{Mn} $mg \cdot L^{-1}$	$\rho(\text{氨氮})$ $mg \cdot L^{-1}$	pH 值	浊度 NTU
11.9	0.285	8.53	1.35	7.51	28

表2 水厂滤后水水质参数

TOC $mg \cdot L^{-1}$	UV_{254} cm^{-1}	COD_{Mn} $mg \cdot L^{-1}$	$\rho(\text{氨氮})$ $mg \cdot L^{-1}$	pH 值	浊度 NTU
4.2	0.113	3.91	0.82	6.57	0.43

1.3 DOX 的测定方法

测定 DOX 的标准方法一般是燃烧氧化和库仑滴定法,但库仑法精确度较低。本文参考国外的测定方法并结合实验室的实际状况,对测定方法

进行了改进,采用燃烧氧化耦合离子色谱法对有机卤化物进行测定。具体方法是用活性炭吸附水样中的有机卤化物,然后将活性炭放入高温炉中燃烧分解,转化为卤化氢,再经碱性水溶液吸收,最后用离子色谱法分离测定。

2 结果与讨论

2.1 加氯消毒过程影响因素与 DOX 生成规律的关系

2.1.1 前体有机物 UV_{254} 的影响

据研究表明 UV_{254} 可以作为 TOC、DOC 以及三卤甲烷前驱物等的替代参数^[7-8]。故本试验选用 UV_{254} 作为 DOX 前体物的替代参数。取松花江水源水为试验用水,配成6组有机物质量浓度不同的水样,比较 DOX 的生成量。试验结果如图2所示。可以看出,氯足够时,DOX 生成量随着 UV_{254} 浓度的增加而增加,且二者具有很好的相关性,相关系数为 0.972 4。由此可知, UV_{254} 可以作为 DOX 前体物的很好替代参数,水厂可通过替代参数对 DOX 进行检测。

据以往研究表明,三卤甲烷和 UV_{254} 的相关关系是线性^[9]的,而本研究中 DOX 和 UV_{254} 是非线性相关的。这说明与单独应用一个指标相比,DOX 这一消毒副产物综合指标更能起到保障管网水中水质安全的预示作用。

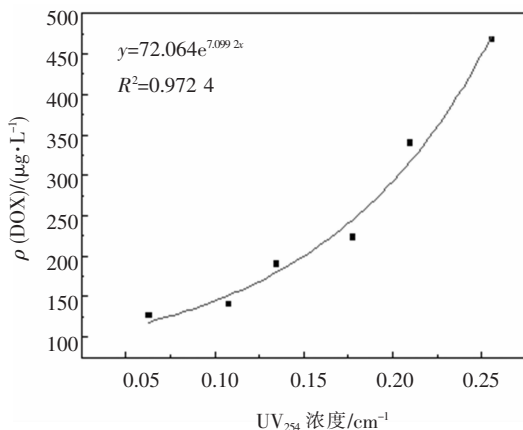


图2 UV_{254} 对 DOX 的影响

2.1.2 溴化物的影响

取水厂滤后水作为试验用水,用溴化钾溶液分别配制不同溴离子质量浓度。投加相同剂量的氯,在恒温箱中避光反应 24 h 后对 DOX 进行测定,试验结果由图3所示。结果表明,DOX 和三卤甲烷随溴离子质量浓度的增加而增加。 Br^- 质量浓度在 1.2 mg/L 时,DOX 的生成量为不含 Br^- 时的 6.5 倍。这主要是因为溴离子生成的次溴酸可以像次氯酸一样参加反应,生成溴代消毒

副产物. 而且它的取代能力比次氯酸还强, 生成的溴代消毒副产物也比氯代消毒副产物的致癌风险高^[10-12]. 有报道称水中 Br⁻ 质量浓度在大于 0.1 mg/L 时就可产生溴代副产物, 而在 Br⁻ 质量浓度为 1.0 mg/L 时, THMs 的总量为不含 Br⁻ 时的 2.7 倍. 因此, Br⁻ 质量浓度也是影响 DOX 生成的重要指标.

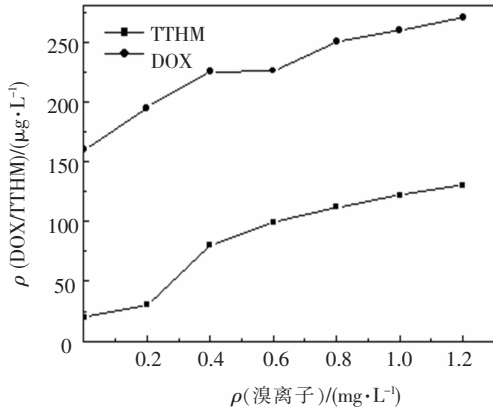


图 3 溴离子质量浓度对 DOX 的影响

2.1.3 氨氮质量浓度的影响

由于地表水污染的日益加剧, 有些水体中的氨氮已超过 2 mg/L. 氨氮是指导给水生产和评价水源水质优劣的重要指标, 对消毒副产物的形成有重要影响. 取水厂滤后水, 用 100 mg/L 的氯化铵溶液调节氨氮的质量浓度分别为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.4, 1.8, 2.2, 2.6 mg/L, 投加相同量的氯 6 mg/L, 测定水中的 DOX. 试验结果如图 4 所示.

结果表明, 氨氮质量浓度与 DOX 的生成量呈负相关关系, 对 DOX 的生成具有明显的抑制作用. 这主要是因为水中含有氨氮, N—H 上的氢原子反应活性大于 C—H 上的氢原子^[13], 因此, 游离性氯会先取代氨上的氢原子生成氯胺, 而氯胺

等化合性氯不能和水中的有机物生成 DOX. 当 $\rho(\text{Cl}_2)/\rho(\text{NH}_3 - \text{N}) > 6/1$, 即氨氮质量浓度小于 1 mg/L 时, 水中仍有游离氯存在, 随着氨氮质量浓度的升高, DOX 的生成量迅速降低. 当 $\rho(\text{Cl}_2)/\rho(\text{NH}_3 - \text{N}) < 6/1$, 即氨氮质量浓度大于 1 mg/L 时, 水中的氯几乎都以化合态形式存在, DOX 的生成量趋于平缓, 并达到最低水平. 因此, 保持一定的氨氮量是控制水中消毒副产物生成的有效措施之一.

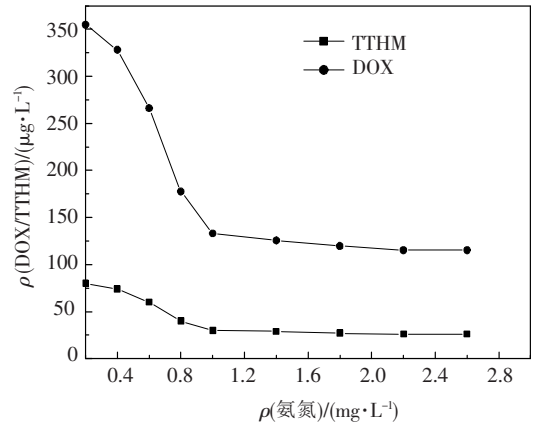


图 4 氨氮质量浓度对 DOX 的影响

2.2 模拟管网中影响因素与 DOX 生成规律的关系

2.2.1 腐蚀产物的影响

把从铸铁管中取下的“生长环”在马弗炉中 70 °C 烘干, 测定无腐蚀产物和加入 2 g 灼烧过的腐蚀产物情况下水中的 DOX 值. 试验分 8 种情况进行, 分别是: 4 °C, pH = 7.2, 无腐蚀产物; 4 °C, pH = 7.2, 有腐蚀产物; 4 °C, pH = 8.6, 无腐蚀产物; 4 °C, pH = 8.6, 有腐蚀产物; 20 °C, pH = 7.2, 无腐蚀产物; 20 °C, pH = 7.2, 有腐蚀产物; 20 °C, pH = 8.6, 无腐蚀产物和 20 °C, pH = 8.6, 有腐蚀产物. 依次编号为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. 试验结果如表 3 所示.

表 3 腐蚀产物对 DOX 的影响

编号	时刻							
	0	1:00	3:00	6:00	9:00	12:00	16:00	20:00
1	52.3	52.6	53.5	54.0	51.6	49.3	47.2	45.3
2	52.3	52.2	53.6	53.7	50.9	49.1	47.3	45.2
3	50.5	50.7	51.4	51.8	47.0	44.0	41.6	36.5
4	50.5	50.6	51.2	51.8	46.3	43.9	41.8	36.2
5	50.0	50.6	51.6	52.2	49.0	48.7	46.5	44.8
6	50.2	50.7	51.9	51.9	49.1	48.8	46.8	44.6
7	43.2	44.8	48.8	50.0	47.0	44.0	42.0	40.0
8	43.2	43.9	45.9	47.0	43.5	40.0	37.5	35.0

从表 3 可以看出, 4 °C 下 pH 值为 7.2 和 8.6

时和 20 °C 下 pH 值为 7.2 时, 有腐蚀和无腐蚀产

物存在对 DOX 几乎没有影响. 而在 20 ℃, pH 值为 8.6 时, 有腐蚀产物的试样中 DOX 生成速率较慢且生成量比无腐蚀产物的试样减少 7.5%. 这一现象可能是由于较高温度下 pH 值的不稳定性引起的. 因为在进行管网动态模拟试验时, 对不同时刻的 pH 值进行了测定, 发现高温时 pH 值变化较快.

2.2.2 管材的影响

试验选取不锈钢管、PVC 管和球墨铸铁管 3 种管段作为静态模拟反应器. 把水样注入 3 种静态反应器中, 在不同反应时间测定 DOX 的生成量. 结果如 5 所示.

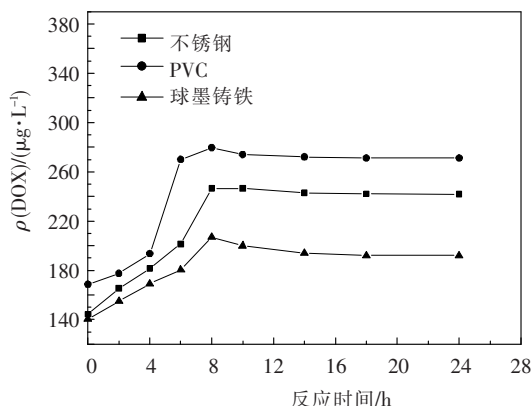


图5 管材对 DOX 质量浓度的影响

试验结果说明, 水样在 8 h 之前 DOX 生成速率较快, 8 ~ 24 h 生成速率则趋于缓慢. 3 个反应器中 DOX 的生成量大小为: PVC 管 > 不锈钢管 > 球墨铸铁管. 其中, PVC 管中 DOX 的生成量是不锈钢管中的 1.14 倍, 是球墨铸铁管中的 1.34 倍.

2.2.3 管内流速的影响

试验用动态模拟管网对流速对 DOX 的影响进行了模拟. 在供水水箱 500 L 试验用水中加入 34 mL 次氯酸钠使用溶液, 运行大循环水泵利用钢管立管的循环流动使水样中的余氯充分混合、扩散, 静置 2 h 模拟清水池停留时间后, 当水样进入管网之前自由余氯值为 1.6 mg/L, pH = 7.23. 水样注入各层管径为 50 mm 的循环管网中, 调节不同的流速, $v = 0.3, 0.6, 0.9$ m/s.

1) 相同流经距离、不同流速情况下 DOX 的变化规律

设定一定的流经距离 $L = 5400$ m, 取流速分别为 $v = 0.3, 0.6, 0.9$ m/s, 水样流经该距离所需时间依次为 5, 2.5, 1.67 h. 在这些时刻测定水中 DOX 的质量浓度. 如图 6 所示.

试验结果表明, 当流速很低为 $v = 0.3$ m/s 时, 水在管网中的停留时间明显大于 $v = 0.6$ 和

0.9 m/s 时的停留时间, 与流速对消毒副产物生成的影响相比停留时间占主导地位, 所以, 流速为 0.3 m/s 时 DOX 的生成量明显大于流速为 0.6 和 0.9 m/s 时. 而 $v = 0.9$ m/s 时, 水的停留时间略大于 0.6 m/s 时, 停留时间、流速及管壁生物膜对 DOX 综合作用, 从图中可以看到这种情况下 DOX 的生成量在 0.6 m/s 时最低.

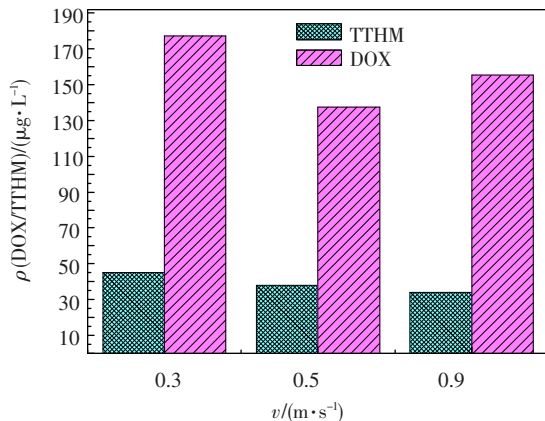


图6 相同流经距离下流速对 DOX 质量浓度的影响

2) 相同停留时间、不同流速情况下 DOX 的变化规律

设定相同停留时间, 从取样口接取水样测定 DOX 的质量浓度, 同时做主体水的平行试验. 试验结果如图 7 所示.

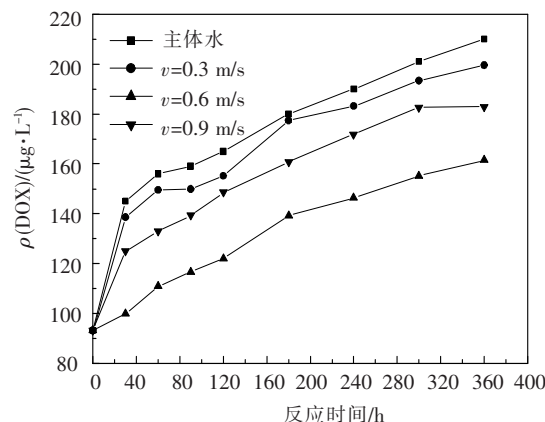


图7 相同停留时间下流速对 DOX 质量浓度的影响

从图 7 可以看出, DOX 在主体水中要比动态模拟管网中的值大, 且 $v = 0.6$ m/s 时, DOX 的值最小. DOX 生成的影响应从多个角度进行考虑, 流速既对 DOX 生成有一定的影响, 又对 DOX 的减少有影响. 流速大小适中时, 管壁对余氯的消耗起作用, 但又不至于把管壁上的一些腐蚀产物释放到水体中. 在一定的流速下, 可能生物膜对某些消毒副产物有一定的吸附和富集作用.

3 结论

1) 在加氯消毒过程中, DOX 随 UV_{254} 及溴离

子质量浓度的增加而增加. DOX 与 UV_{254} 的相关系数为 0.972 4; Br^- 质量浓度在 1.2 mg/L 时, DOX 的生成量为不含 Br^- 时的 6.5 倍.

2) 氨氮对 DOX 的生成具有抑制作用. 当 $\rho(Cl_2)/\rho(NH_3-N) > 6/1$, 即氨氮质量浓度小于 1 mg/L 时, 随着氨氮质量浓度的升高, DOX 的生成量迅速降低. 当 $\rho(Cl_2)/\rho(NH_3-N) < 6/1$, 即氨氮质量浓度大于 1 mg/L 时, 水中的氯几乎都以化合态存在, DOX 的生成量趋于平缓, 并达到最低水平.

3) 腐蚀产物对 DOX 生成的影响在一定条件下才表现得很明显. 试验结果表明, 20 °C、pH 值为 8.6 时, 腐蚀产物使 DOX 的生成速率减缓, 生成量也减少了 7.5%.

4) 管材不同, 其管壁性质不同, 对 DOX 生成的影响也就不同. 它们对 DOX 生成量大小的影响依次为 PVC 管 > 不锈钢管 > 球墨铸铁管. 其中, PVC 管中的生成量是不锈钢管中的 1.14 倍, 是球墨铸铁管中的 1.34 倍. 旧管网进行改造时, 要选用合适的管材, 以达到改善管网水质的长远目标.

5) DOX 的生成量随管内流速变化而变化, 试验验证不论是相同流经距离还是相同停留时间, DOX 的生成量最低点在 0.6 m/s 处. 管网水力工况对水质影响较大, 在管网的运行调度中, 应考虑对水质问题的影响.

参考文献:

- [1] GIESKES J M, MAHN C. Halide systematics in interstitial waters of ocean drilling sediment cores [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22: 515 - 533.
- [2] 胡雄星, 张文英. 水中可吸附有机卤化物的测定方法研究[J]. *中国环境监测*, 2006, 22 (3): 15 - 17.
- [3] OLIVIERI V P, KRASNER S W, KOLLER L D. The

occurrence of DOX in US drinking water [J]. *AWWA*, 2002, 81(8): 41 - 53.

- [4] CHEN W J, CHANG S D. The occurrence of DOX concentration in water distribution system of Florida [J]. *Water Works Assoc*, 2000, 92 (6): 76 - 90.
- [5] SINGER P, PETER R J, DELEER E W. The occurrence of DOX concentration halogenated acid and trihalometanes in water distribution system [J]. *Water Research*, 2001, 25(6): 12 - 35.
- [6] ROSSMAN L A, BROWN R A, SINGER P C, *et al.* DBP formation kinetics in a simulated distribution system [J]. *Water Research*, 2001, 35 (14): 3483 - 3489.
- [7] DEANGELO A B, MCMILLAN L P. Correlation between TOC and DOX in chlorinated water [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 265: 32 - 35.
- [8] SERODES J B, RODRIGUEZ M J, LI H, *et al.* Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City Area [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(6): 253 - 263.
- [9] 林细萍, 卢益新, 张德明, 等. THMFP 及 HAAFP 的测定方法 [J]. *中国给水排水*, 2003, 19(10): 98 - 100.
- [10] 陈颖敏, 左俊利. 饮用水中氯消毒副产物的污染与控制 [J]. *工业安全与环保*, 2007, 33(3): 17 - 18.
- [11] 胡浩平. THMs 在生活饮用水消毒中形成机理及去除方法 [J]. *民营科技*, 2008, 6: 42 - 43.
- [12] 朱志良, 王静, 葛元新, 等. Fe^{3+} 和 Br^- 对饮用水氯消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响 [J]. *环境科学*, 2007, 28(6): 1264 - 1267.
- [13] 马蓉, 吕锡武, 窦月芹. 氯胺消毒对管网中消毒副产物的控制 [J]. *水处理技术*, 2006, 32(7): 67 - 69.

(编辑 刘 彤)