

管材和水力条件对三卤甲烷形成的影响

袁一星^{1,2}, 钟丹^{1,2}, 吴晨光^{1,2}, 吴艳³, 邱微^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, zhongdan2001@163.com;
2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 3. 宁波市城建设计研究院有限公司, 315012 浙江 宁波)

摘要: 针对管材和水力条件对氯消毒副产物(Disinfection By-Products, DBPs)产生过程的影响,研究了管材和水力条件对供水管网中典型的消毒副产物——三卤甲烷(Trihalomethanes, THMs)形成的影响情况,其中,管材对THMs生成的影响研究采用静态管段反应器来完成,水力条件对THMs生成的影响研究采用供水管网动态模拟装置来完成.静态试验的研究结果表明:在不同管材中,余氯衰减速率排序为球墨铸铁>PVC>不锈钢,而THMs的生成量排序为:PVC管>球墨铸铁管>不锈钢管.供水管网动态模拟试验结果表明:THMs的生成量与流速成正比,但相对于余氯的衰减速度,THMs的增加并不显著;当停留时间和流速同时对THMs的生成量产生影响时,THMs的变化取决于二者影响程度的大小;管径与THMs的生成量成正比;余氯、管材、流速和停留时间都是THMs形成的重要影响因素.

关键词: 三卤甲烷;管材;水力条件

中图分类号: TU991.21 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2011)10-0024-05

Effects of pipe materials and hydraulic conditions on the formation of trihalomethanes

YUAN Yi-xing^{1,2}, ZHONG Dan^{1,2}, WU Chen-guang^{1,2}, WU Yan³, QIU Wei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, zhongdan2001@163.com; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China; 3. Ningbo Urban Construction Design & Research Institute Co., Ltd, 315012 Ningbo, Zhejiang, China)

Abstract: The effects of different pipe materials and hydraulic conditions on the formation of trihalomethanes (THMs) were investigated. Pipe section reactor was used for the research of pipe materials and dynamic simulation equipment of water distribution network was used for the research of hydraulic conditions. The results of pipe section reactor showed that the ranking of chlorine decay velocity in different pipe materials was ductile cast iron > PVC > stainless steel, while the ranking of THMs concentration was PVC > ductile cast iron > stainless steel. The results of dynamic simulation showed that a higher flow velocity of water caused higher THMs concentration, but it was not distinct compared with the decay of chlorine. When retention time and flow velocity affected the formation of THMs simultaneously, THMs concentration was dependent on the effect degree of the two factors. THMs concentration increased as pipe diameter was increased. Chlorine residual, pipe materials, flow velocity and retention time are all important effects for the THMs formation.

Key words: trihalomethanes; pipe material; hydraulic condition

收稿日期: 2011-07-05.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(青年)(51108123);城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2010TS02);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(HIT.NSRIF.201191);水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-001).

作者简介: 袁一星(1957—),男,教授,博士生导师.

在消毒杀灭水中病原微生物的同时,氯会与水体中的富里酸和腐殖酸等有机物发生反应,产生一系列的DBPs^[1].在众多的DBPs中,THMs以其独特的化学特性、毒性和对人类健康的危害性,一直是国内外研究的热点^[2].Villanueva等^[3]的研究结果表明:不同水源的THMs和卤乙酸

(Haloacetic acids, HAAs) 质量浓度变化很大;特定种类的 HAAs 与特定种类的 THMs 密切相关,总 HAAs 及特定种类的 HAAs 可以由 THM 质量浓度来预测. Jean - B 等^[4-5]的研究结果表明:在加拿大南魁北克地区的 3 个主要水厂中,饮用水 THMs 质量浓度的主要影响因素是温度和 DBPs 前体物质量浓度. 此外,通过测定出厂水的 THMs 质量浓度,可以较好地预测管网中 THMs 的质量浓度. H. Pourmoghaddas 等^[6]的研究结果表明:水中总有机卤化物 (Total Organic Halogens, TOX) 随着溴离子质量浓度和 pH 值升高而升高. 陈萍萍等^[7]对 THMs 和 HAAs 生成影响因素的研究结果表明:TOC 和 UV - 254 与 THMs 前体物的相关性较差;在 pH5 ~ 10 的范围内,THMs 总量随 pH 值的增高而增大;THMs 的生成量与投氯量、氯化时间、温度 (常温) 均呈正相关. 商丹红等^[8]研究了反应时间、水中有机物质量浓度、反应温度、pH、氨氮质量浓度和溴离子等对 THMs 产生的影响,结果表明:除氨氮对 THM 的生成有抑制作用外,其他的影响因素都会促进 THMs 的生成. 近年来,韩畅等^[9]讨论了有关分析技术的发展过程,从 DBPs 的前处理技术、分析技术等角度,介绍了 DBPs 研究领域近期所取得的进展,并展望了今后研究的发展方向. 吴维等^[10]考察了天津市城市供水系统中卤乙酸的质量浓度及其变化规律. 赵建莉等^[11]介绍了饮用水中消毒副产物的产生及其危害,论述和比较了饮用水中消毒副产物的各种去除途径及进展,并指出了去除副产物过程中存在的问题. 陈颖敏等^[12]介绍了饮用水氯消毒的现状,分析了氯消毒副产物的形成机理,简要论述了其控制方法,提出了今后研究工作的方向. 郑晓波等^[13]论述了饮用水卤代消毒副产物 (三卤甲烷和卤乙酸) 的研究现状,分析了其对人类健康的危害,介绍了去除副产物的各种有效途径,并展望了今后的研究方向.

综上所述,以往的研究结果多集中在 THMs 生成量的预测、水处理工艺中 THMs 生成量的影响因素、THMs 质量浓度变化规律等方面. 而对供水管网中 THMs 的生成机理及其变化规律的研究成果较少,仍处于起步阶段. 有关管材和水利条件模拟试验研究的报道还不多见,而该模拟试验研究对实际管网中 DBPs 的研究以及水质模型的建立具有重要意义. 本文通过静态管壁试验和动态供水系统模拟试验,研究了管材及水力条件对 THMs 生成量的影响,以为供水管网 DBPs 水质模型的建立奠定理论基础.

1 实验

1.1 试验装置

1.1.1 静态管壁试验

通过静态管壁试验研究消毒剂与管壁沉淀、生物膜物质、腐蚀瘤和管材本身发生的反应,以及生成 THMs 的影响因素. 从实际供水管网中截取不同管材、管龄的管段,管材包括球墨铸铁管、不锈钢管、PVC 管,各管段管龄不同,内部形成不同程度的腐蚀,对各管段进行密封保存,将其加工制作成静态管段反应器,将水质状况相同的试验用水分别注入各静态管段反应器中,分别研究各管材的管道内壁对水中 THMs 生成量的影响,反应器管材是 DN80 的未做防腐处理的球墨铸铁管、不锈钢管、PVC 管,反应器内设有挂片. 试验装置如图 1 所示.

1.1.2 实验室供水管网动态模拟试验

本研究所采用的反应装置是供水管网模拟装置,如图 2 所示.



图 1 静态管段反应器

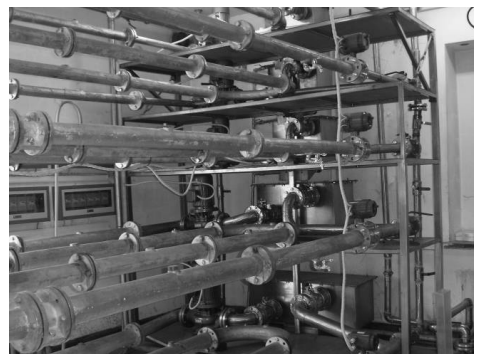


图 2 供水管网模拟装置实景图

模拟装置由 5 层环状管网反应器组成,该模拟装置的示意图如图 3 所示. 供水管网模拟装置自下而上,管径分别为 100、80、50、50、50 mm. 每层管道均由 17.5 m 长的未衬里普通铸铁管构成,这些管道在实际管网中已使用多年,内壁已形成明显腐蚀瘤和生物膜. 该装置可根据具体实验要求,改变管道长度,实现不同管径管段的混合.

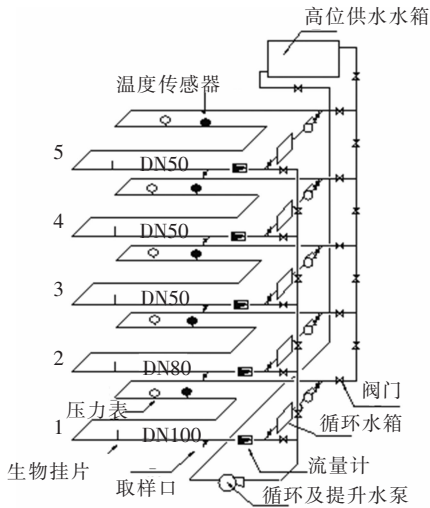


图 3 模拟装置示意图

1.2 试验方法

1.2.1 静态管壁试验

静态管壁试验的用水取自某地表水处理厂的滤后水(未加氯),测定水样的 TOC 为 3.16 mg/L, pH 值为 6.57.

向水样中加入适量次氯酸钠溶液调整 pH 值,使之处于 7.3 ± 0.3 范围内,静置 2 h,将水样注入球墨铸铁管、不锈钢管和 PVC 管 3 种管材的静态管段反应器中,密封,保持室温,每隔 2 h 取水样测定各时刻的余氯质量浓度和 THMs 生成量,观测时间持续 24 h.

1.2.2 供水管网动态模拟试验

动态模拟试验由于耗水量大,以管网水作为试验用水,测定该管网水的 TOC 值为 5.20 mg/L, pH 值为 6.5. 试验前先将水敞口放置 24 h,以除去水中的大部分余氯.

1) 管径和停留时间相同、流速不同条件下, THMs 生成规律. 在模拟装置的供水水箱内(水样 500 L)投加 30 mL 次氯酸钠溶液,运行大变频调速泵进行管道水的大循环,从而使余氯均匀分布,而后静置 2 h. 水样进入管网前,余氯质量浓度为 1.41 mg/L, pH 值为 7.33. 将水样注入模拟装置下面 3 层 DN50 的管道中,调节各层管道的变频调速泵,使各层流速自下而上分别为 0.3、0.6、0.9 m/s;各层定时同步取样测定余氯和 THMs 质量浓度,并同时烧杯平行试验.

2) 流经距离相同、流速和管径不同条件下, THMs 生成规律. 在管网动态模拟试验中,设流经距离为 3 500 m,在初始投氯量为 1.41 mg/L、pH 值为 7.23 的条件下,当水样流经时间分别为 3 h 14 min 27 s (0.3 m/s)、1 h 37 min 13 s (0.6 m/s)、1 h 4 min 9 s (0.9 m/s) 时,测定 THMs 的生成量.

1.3 分析指标及方法

试验中常规指标分析均按国家标准方法测定^[14],余氯的测定方法采用 DPD(N,N-二乙基-1,4-苯二胺)比色法,THMs 的检测方法采用液-液萃取法和带电子捕获检测器的气相色谱法.

2 结果与讨论

2.1 管材

从试验结果可知,3 种管材的余氯衰减速率由大到小依次为:球墨铸铁、PVC、不锈钢,且反应的前 12 h 余氯的衰减较快,12 h 后余氯衰减趋于缓慢,如图 4 所示.

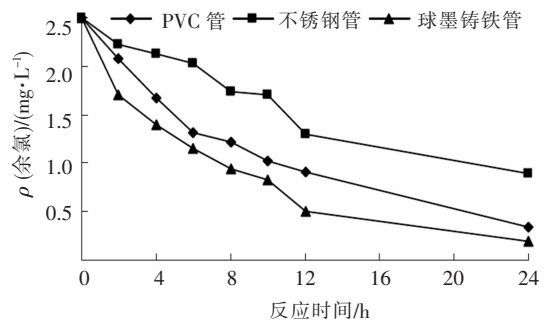


图 4 不同管材对余氯衰减的影响

不同管材对氯仿生成的影响如图 5 所示,前 12 h 水样中氯仿生成速率较快,12~24 h 生成速率则趋于平缓,这一变化趋势与余氯的衰减趋势相符.3 种管段反应器内氯仿的生成量由大到小依次为:PVC 管、球墨铸铁管、不锈钢管.

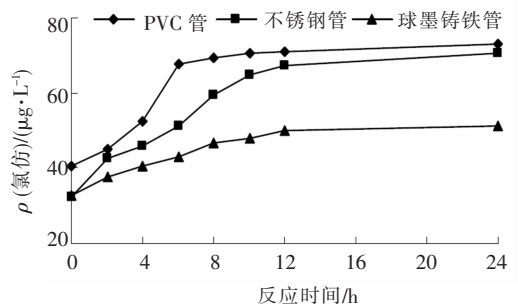


图 5 不同管材对氯仿生成的影响

分析原因可能是:球墨铸铁管由于其自身成分的原因,管内壁存在腐蚀微电池,使管道内部腐蚀较为严重,对余氯的消耗最大,由于大部分余氯是与球墨铸铁管内壁的腐蚀瘤等发生反应,与主体水中消毒副产物发生反应的量很少,生成的 THMs 量最少. PVC 管与不锈钢管相比,不锈钢管内壁不存在腐蚀,且管壁平滑不易聚集吸附沉淀物,所以,对余氯的消耗最小,大部分余氯与主体水中的物质发生反应,THMs 生成量比球墨铸铁

管多. PVC 管内壁比不锈钢管内壁粗糙,会聚集更多的细菌和微生物,因此,对氯的消耗量大于不锈钢管,但 PVC 管内壁聚集的物质会向水中提供消毒副产物的前体物质,所以,生成的 THMs 量在 3 种管材中最大.

2.2 水力条件

2.2.1 相同管径和停留时间、不同流速条件下, THMs 的生成规律

不同流速下余氯衰减变化如图 6 所示,通过烧杯试验与动态模拟试验的比较可以看出,相同的停留时间内,动态模拟试验中余氯衰减速率远大于烧杯试验中余氯衰减速率,且流速越大,耗氯量越大,余氯衰减越快. 这是由于管道内水的流速增大会增加管壁上氧的补给量,促进管壁腐蚀,从而增加耗氯量.

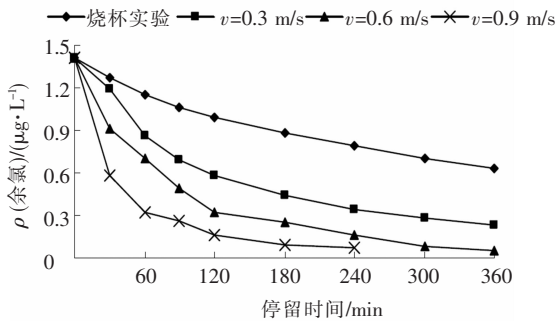


图 6 不同流速下余氯衰减的变化

不同流速下 THMs 生成的变化如图 7 所示,可以看出,在相同的停留时间内,模拟装置和烧杯试验中 THMs 的生成量变化规律总体上一致,模拟装置中 THMs 的生成量略大于烧杯试验中的生成量,远不如余氯的衰减明显(如图 6). 这是由于在动态模拟试验中,管壁上形成的水垢、锈瘤和生物膜中所含的 THMs 前体物,随着水体流动释放到了水中,促进了 THMs 生成,从而减小了与烧杯试验中 THMs 生成量之间的差距. 但由于大量的氯被管壁所消耗,减少了 THMs 的生成. 因此,流速的增大虽然使余氯的衰减速率大幅提高,但却没有对 THMs 的生成产生显著影响.

可见,余氯是 THMs 形成较为重要的影响因素,但并非唯一条件,实际管网中 THMs 的生成量取决于管内卫生状况等多种因素.

2.2.2 相同流经距离、不同流速和管径条件下, THMs 的生成规律

由图 7 可见,流速为 0.3 m/s 时管道内 THMs 的生成量最大. 流经距离相同时,水体在管网中的停留时间和 THMs 的生成量成正比. 同时,由 2.2.1 的分析可知,流速与 THMs 的生成量成正

比,且对其影响并不十分明显. 这时,与流速相比,停留时间对 THMs 生成的影响更为明显. 对于流速为 0.6 m/s 的水体,其停留时间仅略大于流速为 0.9 m/s 的水体,停留时间和流速对 THMs 的影响基本上相互抵消,从图 7 可以看出,两种情况下 THMs 的生成量较为接近. 可见,当停留时间和流速同时对 THMs 的生成量产生影响时,THMs 变化要取决于两种因素影响程度的大小.

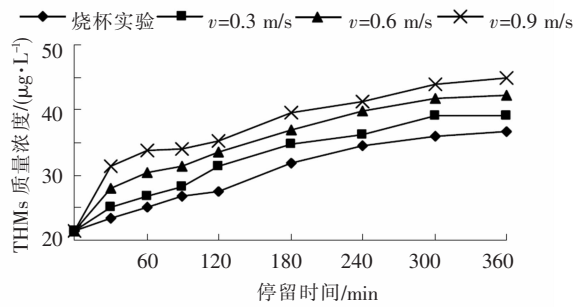


图 7 不同流速下 THMs 生成的变化

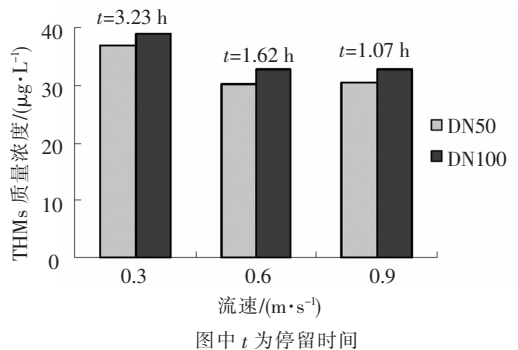
为了解释管径对 THMs 生成量的影响,先介绍一下接触率的概念. 若将管道中单位体积的水与管壁的接触面积称为接触率,那么接触率与管道直径成反比,即

$$R = \frac{2\pi r l}{\pi r^2 l} = \frac{4}{d}. \quad (1)$$

式中: R 为接触率; d 为管道直径; r 为管道半径; l 为管道长度.

由式(1)可知,管径愈小,接触率愈大. 水与管壁的接触率越大,余氯衰减速度就越快,耗氯量也越大.

由图 8 可见,对于 DN50 和 DN100 的管道而言,THMs 生成量随着管径增大而增加. 这是由于管径增大,接触率减小,管壁耗氯量减少,大部分余氯与水中消毒副产物前体物反应,生成的 THMs 也相对较多.



图中 t 为停留时间

图 8 流经距离相同、流速不同情况下 THMs 的生成

3 结论

1) 投氯量相同,3 种管材的反应器中 THMs

生成量从大到小依次为: PVC 管 > 球墨铸铁管 > 不锈钢管。

2) 在相同的管径和停留时间内, 模拟装置和烧杯试验中 THMs 的生成量变化规律总体上一致, 模拟装置中 THMs 的生成量仅略大于烧杯试验, 远不如余氯的衰减明显。随着管网流速的增大, THMs 的生成量也有所增多, 但相对于氯的衰减量, THMs 的增加并不显著。

3) 在相同流经距离、不同流速和管径条件下, 当停留时间和流速同时对 THMs 的生成量产生影响时, THMs 的变化要取决于两种因素影响程度的大小。

4) 在相同流经距离、不同流速条件下, 对于不同管径的管段, 管径越大, 水中 THMs 的生成量越大。

5) 余氯、管材、流速和停留时间都是 THMs 形成的重要影响因素, 实际管网中 THMs 的生成量取决于多种因素的综合作用。

参考文献:

- [1] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters [J]. *Water Treat Exam*, 1974, 23: 234 - 243.
- [2] AGGAZZOTTI G. Chlorination by-products (CBPs) in drinking water and adverse pregnancy outcomes in Italy [J]. *Journal of Water and Health*, 2004, 2(4): 233 - 247.
- [3] VILLANUEVA C M, KOGEVINAS M, GRIMALT J O. Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogeneous sources [J]. *Water Research*, 2003, 37: 953 - 958.
- [4] SÉRODES J B, RODRIGUEZ M J, LI Hanmei, *et al.* Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada) [J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 253 - 263.
- [5] RODRIGUEZ M J, SÉRODES J B. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems [J]. *Wat Res*, 2001, 35(6): 1572 - 1586.
- [6] POURMOGHADDAS H, STEVENS A A. Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chlorination [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2002, 2(5/6): 509 - 514.
- [7] 陈萍萍, 张建英, 金坚袁. 饮用水中卤乙酸和三卤甲烷的形成及影响因素研究 [J]. *环境化学*, 2005, 24(4): 434 - 437.
- [8] 商丹红, 王正萍, 张志生. 饮用水中三卤甲烷生成影响因素的研究 [J]. *华东船舶工业学院学报: 自然科学版*, 2005, 19(3): 91 - 93.
- [9] 韩畅, 刘绍刚, 仇雁翎, 等. 饮用水消毒副产物分析及相关研究进展 [J]. *环境保护科学*, 2009, 35(1): 12 - 16.
- [10] 吴维, 刘旭, 吕宝和, 等. 天津城市供水系统中卤乙酸含量的研究 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25(3): 92 - 94.
- [11] 赵建莉, 王龙. 饮用水消毒副产物的危害及去除途径 [J]. *水科学与工程*, 2008(1): 51 - 54.
- [12] 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.
- [13] 郑晓波, 王增长. 饮用水卤代消毒副产物及其控制技术研究 [J]. *科技情报开发与经济*, 2007, 17(1): 142 - 143.
- [14] 国家环保总局. 水与废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

(编辑 刘 彤)