

供水管网中三卤甲烷变化研究

宁冉 袁一星 邓涛

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要 供水管网是一个埋在地下的巨大反应器,水在其中的各种反应变化都是不可忽视的。由加氯消毒产生的三卤甲烷所带来的健康问题日益引起了人们的关注。通过研究供水管网中三卤甲烷的变化规律及影响因素,对三卤甲烷的预测模型进行了进一步探讨,并提出相应的控制措施。

关键词 供水管网 三卤甲烷 水质模型

Research on the Transformation of Trihalomethanes in Water Distribution System

Ning Ran Yuan Yixing Deng Tao

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract The water distribution system is a great underground reactor, in which the kinds of transformation of water can't be neglectable. The byproducts of the chlorination, such as trihalomethanes, may harm the people's health, and more and more concerns were focused on the problem. The paper discusses on the prediction model by studying on the transformation roles and affecting factors of the trihalomethanes, at last brings forward the control measures.

Keywords water distribution system trihalomethanes water quality model

液氯消毒由于具有成本低廉,消毒效果好,且易于操作等优点一直被世界上大多数国家在制水中广泛采用。但是出厂水中的余氯在进入管网后会继续与水中的天然有机物(如腐殖酸和富里酸)反应,产生对人体有毒且致癌的消毒副产物,最常见的是三卤甲烷(Trihalomethanes,简称 THMs)。人体吸入或摄入后会引发肝或肾的伤害。随后,各国学者对其进行了大量的研究,目前美国和日本在饮用水消毒副产物的研究方面处于世界前列。

由于三卤甲烷的高致癌风险,人们对其越来越重视,世界卫生组织将其列入饮用水中优先控制的污染物黑名单,各国对饮用水中三卤甲烷最高允许浓度的控制日益严格。世界卫生组织规定不大于 30 $\mu\text{g/L}$,美国、英国、日本等国的水质标准中三卤甲烷的指标为 100 $\mu\text{g/L}$,我国水质标准中三卤甲烷为 60 $\mu\text{g/L}$ ^[1]。本文主要介绍了三卤甲烷在管网中的变化规律、生成预测模型,及降低管网中三卤甲烷量的措施。

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目(项目编号: 2002AA601120)

1 供水管网中三卤甲烷的变化规律

影响管网中三卤甲烷变化的因素很多,主要有季节变化、温度、原水水质、余氯浓度、水在管网中的停留时间、可同化有机碳(Assimilable Organic Carbon,简称 AOC)含量等因素,三卤甲烷浓度的变化是这些因素综合作用的结果。

1.1 原水水质、温度、季节变化的影响

由于管网中三卤甲烷的量随着管网水中有机物浓度特别是消毒副产物前驱物质(如腐殖酸等芳香族有机物)的浓度的上升而上升,而原水经净水构筑物处理并不能完全去除原水中的这些有机物,所以原水水质的不同使得管网水中三卤甲烷的浓度有显著差异^[2]。如管网中的水以地表水为水源就比以地下水为水源时所含的三卤甲烷量要高,这就是由于地表水中所含的消毒副产物前驱物质的量要高于地下水。

温度对管网水中三卤甲烷的浓度有着较大的影响,温度升高,其含量明显增大,见图 1 所示。大量研究证明,氯与管网水中的消毒副产物前驱物质反应是

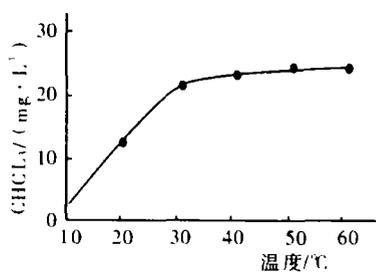


图1 三卤甲烷产生量与温度的关系

Fig.1 Relationship between Temperature and the Quantity of Trihalomethanes

吸热反应,三卤甲烷的生成速率随温度的升高而显著加快。所以,温度是控制其浓度的一个重要参数。

季节的变化通过原水水质与温度的变化两个方面来影响管网水中的三卤甲烷含量^[9]。一方面,季节间温度的差异使得三卤甲烷的生成速度不同,如夏季高温时管网水中三卤甲烷的量明显高于冬季管网水,春秋季节次之;另一方面,水质存在季节性差异,夏、秋两季原水中所含的总有机碳(Total Organic Carbon,简称TOC)较高,所以春季管网水中的三卤甲烷含量也较高。

1.2 加氯量和余氯浓度的影响

理论上,如果出厂水中不含氨等干扰物质,余氯量与加氯量是呈线性关系,即加氯量越大则余氯量就越高。然而水中的各种化学物质与余氯发生反应使得余氯量只是随加氯量的增加而有平缓上升趋势,而并非简单的线性增加的关系,如图2所示。

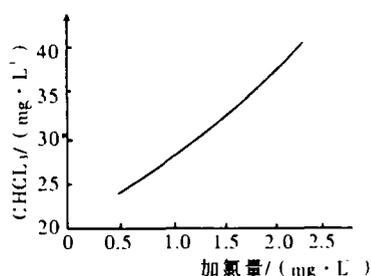


图2 三卤甲烷产生量与加氯量的关系

Fig.2 Relationship between the Quantity of the Added Chlorine and the Quantity of Trihalomethanes

试验表明^[4,5],出厂水中三卤甲烷生成量随加氯量的增加而增加。当水进入管网后,前驱物质继续与余氯反应,且三卤甲烷为难降解有机物,余氯量则成为影响管网水中三卤甲烷生成的决定性因素^[6]。余氯量越大,三卤甲烷的生成能力越大。所以,控制管网中的余氯量对控制管网中的三卤甲烷量将起到至

关重要的作用。

1.3 水在管网中停留时间的影响

由于水中的有机物与余氯反应需要较长的时间,所以出厂水在进入管网后,水中的有机物特别是腐殖酸等前驱物质将继续与余氯反应,生成三卤甲烷,使三卤甲烷的含量在管网中呈上升趋势。有研究表明^[7],水中的前驱物质与余氯反应时,在前五天三卤甲烷浓度上升显著。也就是说管网中的水停留的时间越长,该反应进行得也就越充分,水中的三卤甲烷含量也就越高。学者们对各地管网中的三卤甲烷变化的研究表明^[8,9],随着水在管网中停留时间的增加,水中三卤甲烷的含量逐渐增加,但是随着管线距离增加,反应的进行,水中前驱物质与余氯的浓度逐渐降低,反应速率下降,三卤甲烷的增加趋势逐渐变缓。同时由于三卤甲烷是难降解有机物,最后在管网末梢达到一个相对稳定的值。所以,缩短管网中水的停留时间可降低三卤甲烷的浓度。

1.4 生物稳定性的影响

由于腐殖酸和富里酸是三卤甲烷的前体物,而这些物质有可能被水中的微生物利用,所以水的生物稳定性(以AOC为指标)会影响消毒后产生的三卤甲烷量。它们之间的关系如下图所示:

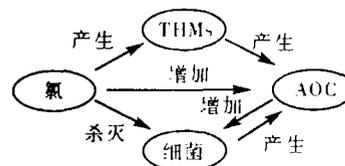


图3 饮用水氯消毒,三卤甲烷和AOC的关系

Fig.3 Relationship between Chlorination, Trihalomethanes and AOC in Drinking Water

有研究表明^[10],AOC含量的多少与加氯后产生的三卤甲烷量成正相关,即随着AOC含量的逐渐减少,水样加氯后生成的三卤甲烷也随之下降。也就是说,控制进入管网中的AOC含量可以降低管网中三卤甲烷的量。从管网中三卤甲烷和AOC的变化情况来看,AOC在管网中的变化趋势是先由于余氯的作用升高,后因细菌的利用而降低;而三卤甲烷是微生物不能降解的有机物,所以,管网中三卤甲烷的浓度随距离的增加而增加。

目前,管网水中AOC与三卤甲烷含量之间的定量关系还有待进一步研究。

2 供水管网中三卤甲烷水质模型

饮用水安全要求的不断提高,管网水中三卤甲烷含量控制的日益严格,促进了三卤甲烷水质模型的形成和迅速发展。人们期望通过建立模型来对管网中三卤甲烷的形成进行预测控制。三卤甲烷组分不同,对人体健康造成的危害也是不同的,所以分别规定饮用水中三卤甲烷不同组分的最大量也是必然趋势。这将要求模拟管网中的各种三卤甲烷组分并由此决定各种三卤甲烷组分的反应速率动力学常数,及它们随环境参数的变化。前人为了描述三卤甲烷的组成及动力学提出了许多经验模型^[1]。这些经验反应动力学模型通常以多参数幂函数来表示,它源自线性或非线性多元回归分析。这些参数包括总有机碳、紫外线吸光度、温度、氯的用量、溴的浓度、反应时间及加氯后的 pH 值。在一些动态水质研究中,把管网中的三卤甲烷作为保守物质或把其动力学近似为一级、生长受限制反应速率表达式。1993 年, Montgomery Watson 给出了不同三卤甲烷组分的普遍模型:

$$THM_i = K \cdot (TOC)^a (pH)^b \cdot (TEMP)^c (Cl_2 DOSE)^d \cdot (Br)^e \cdot (TIME)^f \quad (2-1)$$

其中 K, a, b, c, d, e, f 均为对应于每种三卤甲烷组分 (THM1 为 CHCl₃, THM2 为 CHCl₂Br, THM3 为 CHClBr₂, THM4 为 CHBr₃) 的经验常数,且假设这些参数(经验常数)在考虑的时间内是不变的。

但是,对于多水源系统,由于各水源都有其不同的 THM 组成,前面的简单模型就不再适用。1995 年, Clark 等人提出受余氯影响的三卤甲烷模型^[2]:

$$DBP = \beta_0 H^{\beta_1} p^{\beta_2} e^{\beta_3 Br} [1 - e^{-(\tau_0 - \tau_1 p)}] \quad (2-2)$$

其中 DBP 为消毒副产物 (THMs) 的浓度 (μg/L); H 为 Br 或 Cl₂ 的浓度 (mg/L);

$P = Cl_2 / (Cl_2 + Br^-)$, Br⁻ 为溴的浓度 (mg/L), Cl₂ 为氯的浓度 (mg/L);

$\tau_0, \tau_1, \beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ 均为对应于上式各参数的经验常数。

1998 年, Clark 又提出一个将三卤甲烷的组成作为需氯量的函数并以二级反应动力学为基础的模型^[3]:

TTHM (总三卤甲烷) 与氯消耗量之间的关系可表达为:

$$[TTHM_t] = [TTHM_0] + F \cdot Cl_0 (1 - \exp(-K_c t)) \quad (2-3)$$

式中 [TTHM_t] 与 [TTHM₀] 分别为 TTHM 在 t 时刻与 0 时刻的摩尔浓度; Cl₀ 为 0 时刻氯的浓度;

F 为 TTHM 余氯的衰减之间的线性比例常数;

K_c 为氯的反应速率系数。

随后,李欣博士以前驱物质腐殖酸为研究对象,确定了饮用水氯化消毒生成三卤甲烷反应的级数为二级,并引入了三卤甲烷生成能 (THMFP) 的概念,提出了三卤甲烷在管网中变化的水质模型,填补了这方面的国内空白。李欣博士提出的模型可表达为^[4]:

$$[THM] = [THMFP] - [THMFP - THM_0] \exp\{-Kt[Cl_2]\} \quad (2-4)$$

式中 Cl₂ 为余氯浓度, mg/L; THMFP 为三卤甲烷生成能, μg/L; t 为反应时间, h;

THM₀ 为 t=0 时的三卤甲烷浓度, mg/L; K 为反应速率常数, L·mg⁻¹·h⁻¹。

同期, Windsor Sung 等通过研究也提出了三卤甲烷形成模型^[5]:

$$TTHMs = a[OH^-]^j \{C_0[1 - \exp(-k\tau)]\}^m (UV_{254})^n (algae)^p \quad (2-5)$$

式中 C₀[1 - exp(-kτ)] 为从氯投加点到取样点之间的耗氯量; τ 为传输时间;

algae 为藻类浓度; a, j, m, n, p 为指数系数。

最近, W. A. Elshorbagy 在其文章中提出了应用非线性最优化理论来表达并建立不同三卤甲烷组分在典型最不利条件下的模型, 该最不利条件结合了温度、加氯量及氯化物的含量等参数^[6]。该方法适用于动态水力条件下的管网水质模型。

3 供水管网中三卤甲烷的控制措施

随着对管网中三卤甲烷研究的不断深入, 也引起了对管网中三卤甲烷的控制措施的讨论, 为降低管网内三卤甲烷的形成量, 可采取以下措施^[7]:

- ① 提高净水厂出厂水质。如果原水水源受到微污染, 可引入深度净化的水处理工艺, 如采用粉末炭、粒状炭等, 保证出水水质;
- ② 采用非氯消毒剂, 如氯胺、二氧化氯等;
- ③ 改善管道内的卫生状况, 清除管壁积垢, 对旧管道进行更新、涂衬;
- ④ 缩短从净水厂到用户的水流路径, 减少流经时间, 缩短与氯的接触时间;
- ⑤ 在管网中布设加氯站, 实施中间加氯, 控制管网中的余氯量。

4 结语

1) 供水管网中三卤甲烷的变化受到季节变化、温度、原水水质、余氯浓度、水在管网中的停留时间、AOC 含量等因素综合作用影响, 其中温度、水在管网中的停留时间、余氯浓度是控制管网中三卤甲烷

(下转第 29 页)

(3)冷却水电导率低且稳定,约为 0.1~0.2 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

(4)含铜量控制在 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下,系统腐蚀明显得到减缓。

(5)系统改造后实现了“闭式循环”,补水量大大降低,补水量接近“零”。

(6)系统安装了树脂捕捉器,有效防止了树脂泄漏进入发电机。

(7)系统的补水水位恒定为自动补水,有效的防止了水箱水位波动超限和溢流浪费。

4 结论

采用发电机内冷水超净化装置以后,#2 发电机定子内冷水水质明显提高,且运行稳定。弥补了内冷

水箱后加小混床,其出水水质 pH 偏低,系统腐蚀严重的不足;同时也避免了添加防腐剂造成内冷水导电度明显增大的缺点。对 #1、#3、#4 发电机也加装内冷水超净化处理装置,同样运行稳定,效果良好。

参考文献

- 1 张警声. 发电机冷却介质[M]. 水利电力出版社,1998.37~38
- 2 中华人民共和国国家标准 GB/T12145-1999. 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量[S]. 1999
- 3 宝鸡第二发电公司. 化学监督规程[M]. 2002.13~14
- 4 西北电力试验研究院. 发电机内冷水超净化处理系统技术资料汇编[M]. 2002.17~21

收稿日期:2005-10-17

第一作者简介:程芳婷(1971-),女,江苏联合职业技术学院连云港中医药分院,讲师。电话(0518)-2112793

(上接第7页)

浓度的主要参数。然而,人为控制温度、水在管网中的停留时间非常困难,因此余氯量成为控制管网中三卤甲烷浓度的关键。

2)建立更加完善的三卤甲烷各组分预测模型及可操作性更强的以余氯为基础的三卤甲烷动态预测模型,成为管网中三卤甲烷浓度预测模型发展的趋势。

3)水处理过程中三卤甲烷的形成机理、影响因素等前人已经作了大量研究,但是三卤甲烷在供水管网中的变化规律及其模型的建立还有待今后进一步的研究完善。

参考文献

- 1 梁相钦主编. 饮用水水质准则[M]. 北京:人民卫生出版社,2003, 569~570
- 2 刘 星. 输配水系统消毒副产物的预测与控制[D]. 天津大学, 2003
- 3 Manuel J. Rodriguez, Jean-B. Serodes, Patrick Levallois. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system [J]. Water Research, 2004, 4368(38): 4367~4382
- 4 李建渠,李灵芝. 饮用水中卤代消毒副产物的产生和影响因素的研究[J]. 重庆环境科学, 1998, 20(3): 55~57
- 5 黄晓东,王占生. 氯化反应条件对三卤甲烷生成量的影响[J]. 中国给水排水, 2002, 18 (6): 14~17
- 6 王丽花,周 鸿,张晓健等. 供水管网中 AOC、消毒副产物的变

- 化规律[J]. 中国给水排水, 2001, 17(6): 1~3
- 7 哈尔滨工业大学, 深圳经济特区供水管网水质模型研究第一阶段验收报告
- 8 尤作亮,徐洪福,曲志军. 配水管网中水质变化规律及主要影响因素分析[J]. 给水排水, 2005, 31(1): 21~26
- 9 王丽花,周 鸿,张晓健等. 供水管网中 AOC、消毒副产物的变化规律[J]. 中国给水排水, 2001, 17(6): 1~3
- 10 刘文君. 饮用水中可生物降解有机物和消毒副产物特性研究[D]. 清华大学, 1999
- 11 Amy, G.L., Chadik, Z. K., and Chowdhury, Z. L.. "Developing models for predicting trihalomethane formation potential kinetics." [J]. AWWA, 1987, 79(7): 89
- 12 Robert M. Clark, Lewis A. Rossman, Larry J. Wymer. Modeling distribution system water quality: regulatory implications. Journal of Water Resources Planning and Management, 1995, 121 (6): 423~428
- 13 Clark, R. M.. "Chlorine demand and THM formation kinetics: A second-order model." [J]. Envir. Engrg, ASCE, 1998, 124(1), 16~24
- 14 李 欣,张继良,王郁萍等. 配水管网水质变化研究(一)[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33(2): 58~61
- 15 Windsor Sung, Betsy Reilley-Matthews, O'Day D Kelly, et al. Modeling DBP formation [J]. J AWWA, 2000, 92(5): 53~63
- 16 W. A. Elshorbagy. Kinetics of THM Species in Finished Drinking Water[J]. Journal of Water Resources Planning and Management, 2000, 126(1): 21~28
- 17 赵洪宾. 供水管网系统理论与分析[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2003, 380~381

收稿日期:2005-9-19

第一作者简介: 宁 冉, (1983-), 女, 工学硕士。研究方向: 城市供水管网建模及事故状态工况分析。电话: 0451-82339576, Email: ningran11@163.com