

① 水原. 三卤甲烷. 预氯化. 消毒. 原水

23-26

原水氯化过程中三卤甲烷 (THMs) 的形成

上海同济大学 孙友勋 范瑾初

Tu 99/11

摘要 本研究的目的在于评价以河水为水源的原水预氯化过程中, 接触时间、氯投加量和温度对三卤甲烷 (THMs) 形成的影响。THM 和总有机卤化物 (TTHMs) 随接触时间的延长 (从 30 分钟至 240 分钟) 而增加, 在氯过量的情况下, 形成三卤甲烷的反应可认为是伪一级反应。CHCl₃、CHCl₂Br 和 TTHMs 的反应速度常数 (K) 值互相接近, 而 CHClBr₂ 的 K 值较高。THMs 并不随氯投加量的增大而增加, 温度升高对 THMs 的形成影响与其它研究者的结果相比较而言不是很大。

关键词 三卤甲烷 (THMs) 卤仿动力学 预氯化 消毒

一、简述

在传统的地表水处理中, 预氯化是常用的抑制细菌和藻类生长的方法, 氯还可以氧化稳定某些有机物。前人的研究揭示了在饮用水氯化过程中会产生三卤甲烷 (THMs), (Symons 等人, 1975), THMs 被世界卫生组织确认为具有致癌性质, 危害公众健康, 因此, 近年来这个问题引起了国内外的普遍关注。

以尼罗河水为水源的水厂作研究对象, 评价接触时间、pH 值、氯的投加量和水温对形成三卤甲烷的作用。

下备用, 原水的性质如表一:

水样的分析是依据美国公共卫生协会 1989 年制订的标准检测法测定的, 色度采用分光光度法测定, COD 采用重铬酸盐法。

2. 氯化和 THMs 的测定

先准备浓度为 20mg/L 的氯的水溶液 (用纯净的 Cl₂ 通入洁净的水中制备)。氯水溶液的浓度用碘量法测定, 所需氯量加入反应瓶中, 余氯的浓度可用 DPD 法测定 (美国标准检测法, 1989)。氯化过程在下述条件下进行: 在特制的 250mL 不透光的反应瓶中, 赶尽空气, 达到反应时间后加入 0.2 克硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃)。

各类试验方法均重复三次并记录反应形成的 THMs 浓度, 反应条件, 如氯的投加量, pH 值和水温也作相应的记录, 测定 THMs 可用液-液萃取来富集, 然后用气液色谱仪做定性及定量分析, 所用色谱仪型号为: Perkin Elmer GLC, 8320 型。

二、方法

1. 采样与分析方法

表一 混合水样水质

项目	单位	数值	项目	单位	数值
浊度	NTU	15	总碱度	CaCO ₃ mg/L	112
pH		7.8	总硬度	CaCO ₃ mg/L	110
总固体	mg/L	270	氯化物	mg/L	27
总菌数	计数/ml, 22℃	3500	硫化物	mg/L	46
色度	mg/L	47	COD	mgO ₂ /L	20

在尼罗河上游随机取三个水样 (每个取原水 4 升), 然后混合在一起贮于 4℃ 条件

三、动力学过程

反应速度被定义为:

$$V = \pm dc / dt$$

V: 反应速度

原水氯化过程中三卤甲烷(THMs)的形成

C: 反应物或生成物的浓度

t: 反应时间

单一组分的一级化学反应动力学方程可表示为:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

$$\text{或: } K = \frac{2.303}{t} \cdot \log \frac{C_0}{C}$$

K: 反应速度常数

C₀: 时间为 0 时的反应物浓度

C: 时间为 t 时的反应物浓度

氯与前体物质形成 THMs 是经过复杂的反应过程的。但在氯过量的条件下, 形成 THMs 的反应可认为是伪一级反应, 因此, 反应速度常数可用下式来计算:

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_\infty}{C_\infty - C_t}$$

C_∞: 反应接触时间为 5 小时的 THMs 浓度

C_t: 反应时间为 t 小时的 THMs 浓度

形成一半的 THMs 所用时间:

$$t_{0.5} = 0.693 / K$$

形成 99% 的 THMs 所用的时间:

$$t_{0.99} = 4.606 / K$$

四、结果与讨论

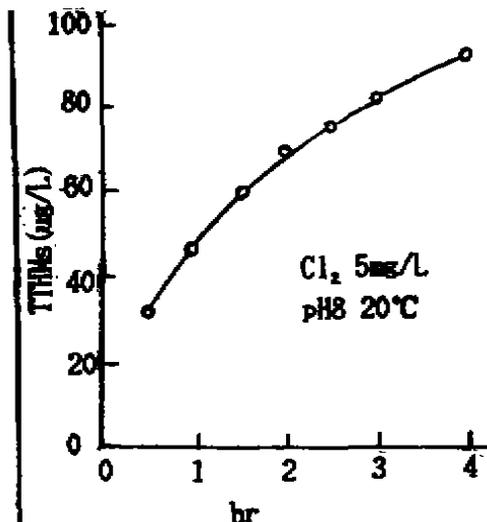


图 1 接触时间对形成 THMs 的影响

1. 接触时间的影响

不同反应接触时间下原水氯化过程中产生的 THMs 浓度见图 1。THMs 的种类和总有机卤化物的浓度随接触时间由 0.5 小时延长到 4 小时而急剧增加。图 2 到图 4 揭示了本实验中 THMs 浓度随 pH 值、氯投加量和温度改变而变化的关系。

由于水的氯化过程通常在氯过量的条件下进行。对实验数据的机理分析表明形成 THMs 的反应为伪一级反应。表 2 列出了计算所得各种物质的反应速度常数 K。

表 2 THMs 同系物的反应动力学参数

项 目	化合物名称			
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	TTHMs
K(min ⁻¹)	0.011	0.010	0.015	0.012
T _{0.5} (min)	63.0	69.3	46.2	57.8
T _{0.99} (hr)	6.9	7.7	5.1	6.4

注:在 20℃ 时 pH 8, Cl₂ 5mg/L

由表 2 看出, 在相同的实验条件下, CHCl₃、CHCl₂Br 和 TTHMs 的反应速度常数 K 值相互之间比较接近, 而 CHClBr₂ 的 K 值较高(0.015min⁻¹)。如果要预测较长接触时间下可能生成 TTHMs 的量, 则 t_{0.5} 将是一个很有用的参数。如果不同的卤仿类物质对人体的危害不同于 CHCl₃, 那么测定它们各自的反应速度也非常重要。被自由余氯置换出的溴比氯能更有效地破坏有机物。因此, 在一定的氯投加量下, TTHMs 的最终产量会因溴化物的存在而增加。

2. pH 的影响

被处理水的 pH 值对形成 THMs 有很大的影响。如图 2 所示, TTHMs 浓度随 pH 值的增加而迅速增大。实验结果列于表 3。形成 THMs 的反应速率随水的 pH 值由 6 升高到 9 而增大。如果把 pH 从 9 降到 7, 则可使 TTHMs 的生成量减少 50%。从上面的结果可以得出结论: 为了抑制

THMs 的形成, 我们可以把氯化过程控制在较低的 pH 条件下, 然后再加 NH_3 将 pH 调整到正常范围(7.5-8.5), 这种情况下形成的氯胺既可保证消毒剂剩余值, 又减少了 THMs 的形成。然而, 三卤甲烷的反应过程包括一些中间氯化有机物, 这些物质即使

在缺氯的条件下一旦升高 pH 值也会转变成三卤甲烷。

3. 氯的投加量的影响

氯的投加量增加时, 生成的 THMs 浓度也随之增大。但形成的 THMs 的反应并不直接与氯投量成正比。表 3 的结果表明, 形成 THMs 的反应与 THMs 成伪一级反应。根据 Trussell(1978)的研究, 形成 THMs 的反应与 Cl_2 成一级反应而与前体物质成三级反应。动力学常数略有变化可解释如下: 并非所有原水中的有机物都是 THMs 前体物质, 氯化过程中除产生 THMs 外还产生其它氯化有机物。在低的氯投量下, 主要生成氯代有机物。在高的氯投量下, 则大部分为氧化和裂化产物, 包括 THMs。

4. 温度的影响

本实验的结果(如图 4 所示)及过去的研究都表明, 温度的升高可导致 THMs 产量的增加。Umphress 等人在 1981 年的研究结果显示, 在 0~30℃ 之间, 温度每增加 10℃, 反应速度常数 K 增加一倍。本实验的结果表明, 升高温度对形成 THMs 的影响不太大, 这很可能是由于原水中 THMs 前体物质之间的性质差别所引起的。

五、结论

本实验研究表明, 在过量氯存在的条件下, 形成 THMs 的反应为伪一级反应。实验所得 CHCl_3 , CHCl_2Br 和 TTHMs 的反应速度常数很接近, 而 CHClBr_2 的 K 值较高(0.015min^{-1})。形成 THMs 的反应速度在 pH6 到 9 之间, 随 pH 增加而迅速增大。THMs 浓度随氯投量增加而升高, 但形成的 THMs 并不直接与氯投量成正比。在本实验中, 温度对 THMs 的影响并不显著, 这是由于原水中前体物质的性质所致的。

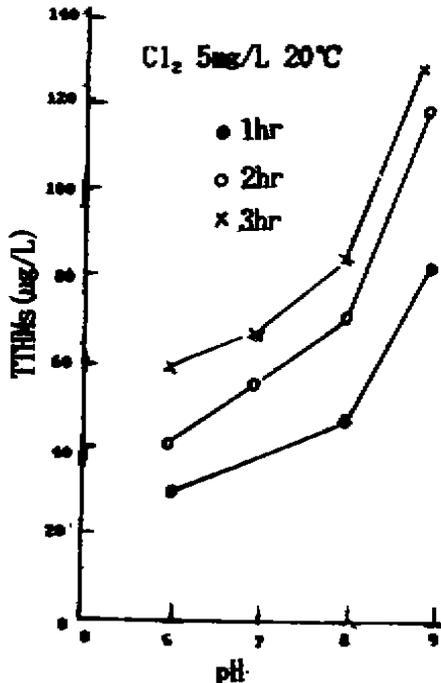


图 2 pH 对形成 THMs 的影响

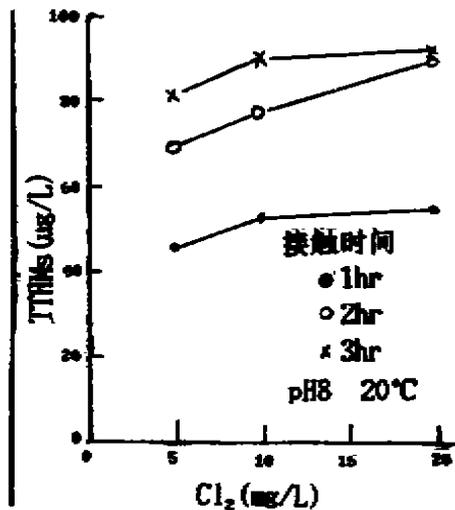


图 3 Cl_2 投量对形成 THMs 的影响

⑧ 给水装置 · 减压阀 · 管道 · 流速 · 设计

减压阀的设计

孔口 · 设计

26-28

减压阀的设计

山东省建筑设计研究院 李向东 王慧

摘要 选择减压阀尺寸应综合考虑管径、流量、压差等因素，而不能仅凭管径大小。同时本文指出减压阀应用中存在的气蚀问题及其避免方法，并对减压阀安装所需的配件进行了详尽的阐述。

关键词 管道流速 孔口流量 气蚀

减压阀作为一种简单有效的给水装置，正越来越受到设计人员的重视，设计中的一些问题也不断有人阐述，但笔者在实践中发现，仍有些问题没有得到设计同行的重视，故在此不惜班门弄斧，对若干问题再作些澄清和探讨。

一、关于减压阀尺寸选择

现行的《建筑给水排水设计手册》对减压阀论述甚少，对供水减压阀选择只给出Y110型的一个选型图表，在“选择注意事项”中有“可先按设计流速选取所需减压阀前后管道直径，再按阀前管道直径选取公称直

径相同的减压阀”的阐述，这句话易给人一种误解，似乎选取同管径减压阀便可达到设计要求，有些人因此便舍弃必要的计算步骤而仅按管径选取减压阀尺寸，不再去从概念上弄清楚。根据水力学原理，通过某管路的流速

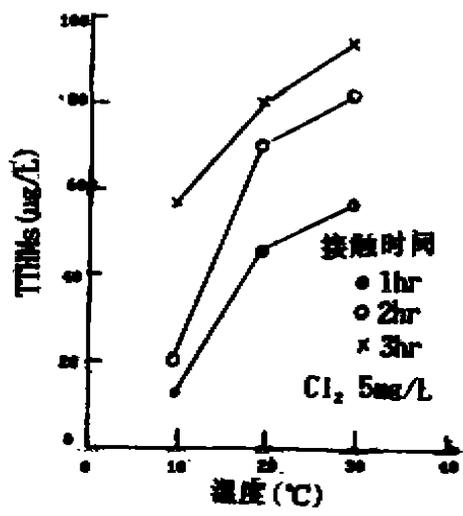


图4 温度对形成 THMs 的影响

表3 不同 pH, 氯投量, 水温下形成 THMs 的动力学参数

项目	数值		
	K(min ⁻¹)	t _{0.5} (min)	t _{0.99} (hr)
pH a			
6	0.01	69.3	7.6
7	0.011	63.0	6.9
8	0.012	57.8	6.4
9	0.015	46.2	5.1
Cl ₂ 投量 b			
5mg/L	0.012	57.8	6.4
10mg/L	0.014	49.5	5.5
20mg/L	0.015	46.2	5.1
水温 c			
10°C	0.010	69.3	7.6
20°C	0.012	57.8	6.4
30°C	0.014	49.5	5.5

注:a Cl₂ 5mg/L, 20°C
b pH 8, 20°C
c pH8, Cl₂ 5mg/L