

传统给水处理厂氯消毒模型的开发与应用

孙傅, 陈吉宁, 佟庆远, 曾思育

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:以建立给水处理过程的风险分析方法为目标, 提出了适用于传统给水处理工艺的氯消毒概率机理模型. 模型既考虑氯消毒过程中有机物、余氯、氨氮、溴离子之间化学反应, 又考虑水厂混凝、沉淀和过滤工艺过程中的物理和生物作用. 典型水厂的现场监测数据表明, 该模型能够较好地模拟水厂中高锰酸盐指数、氨氮以及 4 种三卤甲烷的浓度概率分布. Monte Carlo 模拟的结果表明, 与我国城市供水水质标准相比, 该水厂高锰酸盐指数和单种三卤甲烷的超标概率极低, 但总三卤甲烷的超标概率略高, 约为 2.3%.

关键词:氯消毒; 概率机理模型; 三卤甲烷; 超标概率

中图分类号: R123 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0152-04

Development and Application of a Chlorine Disinfection Model for a Conventional Waterworks

SUN Fu, CHEN Ji-ning, TONG Qing-yuan, ZENG Si-yu

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Aiming at a method of risk analysis for drinking water treatment, a statistical conceptual model was developed to simulate the chlorination disinfection processes in a conventional waterworks. The model involved the chemical reactions among organic matter, chlorine residuals, ammonia nitrogen and bromide as well as the physical and biological mechanisms in the coagulation-flocculation, sedimentation and post-chlorination processes. Field data from a typical waterworks demonstrated that the model could well predict the probability distribution of the concentration of permanganate index, ammonia nitrogen and four kinds of trihalomethanes (THMs). A Monte Carlo simulation showed that the violation probability of permanganate index and each THM of the effluent of the waterworks is extremely low as compared with the water quality standards for urban water supply in China, however that of the total THMs is relatively higher and about 2.3%.

Key words: chlorination disinfection; statistical conceptual model; trihalomethanes; violation probability

氯消毒是传统给水处理中运用最为广泛的消毒技术, 根据氯在水厂中投加位置的不同, 氯消毒可采用滤前消毒和滤后消毒 2 种工艺形式^[1]. 在我国, 由于水源水质恶化现象普遍, 很多水厂采用了滤前和滤后 2 次氯消毒的处理工艺. 但是, 当原水中有有机物含量较高时, 2 次氯化延长了氯与有机物的反应时间, 可能导致水厂出水中出现较高浓度的、具有致癌作用的消毒副产物 (disinfection byproducts, DBPs)^[2,3], 从而威胁饮用水的安全性. 建立数学模型, 模拟传统给水处理厂中 DBPs 的产生规律, 并定量分析其影响因素, 可为饮用水水质风险管理以及水厂氯消毒工艺改进提供决策支持.

1 研究方法

文献[4]综述了 1950 年以来氯消毒模型的研究进展, 指出了现有模型在建模基础和运用范围方面的不足, 例如模型机理中很少考虑氨氮的影响, 现有模型很少以水厂现场监测数据为基础等^[5]. 在总结现有氯消毒反应机理和模型研究成果的基础上, 文

献[5]提出了综合考虑余氯、氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$)、溴离子 (Br^-) 和有机物之间相互关系的预氯化工艺概率机理模型, 模型对高锰酸盐指数、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 以及 CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 等 4 种三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 的模拟结果较好地符合了水厂现场监测数据.

本研究以建立给水处理过程的风险分析方法为目标, 以文献[5]的预氯化工艺模型为基础, 以系统内在机理为依据, 运用概率统计方法, 模拟高锰酸盐指数、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、THMs 等在水厂预氯化、混凝、沉淀、过滤、消毒等整个处理过程中的变化规律, 并以水厂现场监测数据率定和验证模型.

1.1 模型概化

1.1.1 模拟对象

以传统给水处理工艺为研究对象, 将水处理流程概化为预氯化、混凝-沉淀、过滤、消毒等 4 个模拟

收稿日期: 2006-02-11; 修订日期: 2006-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50238020)

作者简介: 孙傅 (1981 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境系统分析方法, E-mail: sunfu98@mails.tsinghua.edu.cn

单元,并且模型认为高锰酸盐指数、NH₃-N、余氯、Br⁻、THMs 等在 4 个单元中经历相似的物理、化学和生物反应过程.这样的概化方法可以使各模拟单元的反应速率方程和物料平衡方程具有一致的表达形式,而对于单元中实际不存在的反应过程,只需令其反应速率常数为 0 即可.

1.1.2 模型概化

文献[5]把预氯化阶段的化学反应概化为氯水解、氯胺生成、氯胺转化、次溴酸(HOBr)生成、THMs 生成等 5 个过程,并且发现氯胺转化及其生成 THMs 的过程可以忽略.考虑到预氯化之后的单元中,余氯浓度降低,氯胺对 THMs 的生成过程可能产生显著影响,因此本研究仅忽略氯胺转化过程.限于篇幅,其它 4 个化学反应过程的概化方法不再赘述.

文献[5]中的预氯化工艺模型仅模拟了氯消毒过程中的化学反应过程,而不能模拟混凝-沉淀和过滤过程中的物理和生物过程,例如高锰酸盐指数在混凝-沉淀过程中随颗粒沉降的去除,高锰酸盐指数和 NH₃-N 在过滤过程中被微生物降解,余氯在混凝-沉淀过程中的挥发以及在过滤过程中被微生物消耗,等等.简化起见,模型认为高锰酸盐指数、NH₃-N 及余氯的上述物理和生物去除过程均符合一级反应动力学.

由此,得到含有 12 个参数的表达高锰酸盐指数、NH₃-N、余氯、Br⁻、THMs 以及相关中间产物物料平衡的 15 个常微分方程,模型参数符号、单位和含义如表 1 所示,其中下标 *U* 表示模拟单元的序号.限于篇幅,这里只列出高锰酸盐指数的物料平衡方程,如式(1)所示,其余从略.

$$\frac{d[\text{COD}_{\text{Mn}}]_U}{dt} =$$
$$\frac{Q_U}{V_U}([\text{COD}_{\text{Mn}}]_{U_i} - [\text{COD}_{\text{Mn}}]_U) - k_{U,1}[\text{COD}_{\text{Mn}}]_U$$
$$- y \cdot k_{U,6}[\text{HOCl}]_U[\text{COD}_{\text{Mn}}]_U$$
$$- y \cdot k_{U,6} \cdot k_{U,9}[\text{NH}_{3-x}\text{Cl}_x]_U[\text{COD}_{\text{Mn}}]_U$$
$$- y \cdot k_{U,6} \cdot k_{U,10}[\text{HOBr}]_U[\text{COD}_{\text{Mn}}]_U \quad (1)$$

式中,[COD_{Mn}]_{U_i}和[COD_{Mn}]_U分别表示第 *U* 个单元进水和出水中的高锰酸盐指数浓度(mol/L),*t* 表示时间(s),*Q_U*和 *V_U* 分别表示第 *U* 个单元的进水流量(m³/s)和容积(m³),其它表达式含义类推.由此常微分方程组可以求解各单元中高锰酸盐指数、NH₃-N、THMs 等水质指标的浓度变化.

1.2 参数率定

表 1 模型参数符号及含义

Table 1 Symbols and meanings of model parameters

参数	含义
$k_{U,1}/\text{s}^{-1}$	高锰酸盐指数的物理和生物去除速率
$k_{U,2}/\text{s}^{-1}$	NH ₃ -N 的物理和生物去除速率
$k_{U,3}/\text{s}^{-1}$	余氯的物理和生物去除速率
$k_{U,4}/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	氯胺生成速率
$k_{U,5}/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	HOBr 生成速率
$k_{U,6}/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	余氯的一卤代反应速率
$k_{U,7}/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	余氯的二卤代反应速率
$k_{U,8}/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	余氯的三卤代反应速率
$k_{U,9}/\text{无量纲}$	氯胺与余氯的卤代反应速率比
$k_{U,10}/\text{无量纲}$	HOBr 与余氯的卤代反应速率比
$x_U/\text{无量纲}$	氯胺生成反应中余氯的化学计量系数
$y_U/\text{无量纲}$	卤代反应中高锰酸盐指数的化学计量系数

本研究的实测数据来自我国南方某城市的给水处理厂,该厂采用传统的“预氯化-混凝-沉淀-过滤-消毒”处理工艺,日供水量 13.5 万 t.现场监测时间为 2004-04-22 ~ 04-26,采样点为预氯化、混凝-沉淀、过滤和消毒 4 个单元的出水,监测指标包括 pH、温度、高锰酸盐指数、NH₃-N、余氯以及 4 种 THMs 等.

与文献[5]相同,本研究选取 Kolmogorov-Smirnov 检验(K-S 检验)的统计量 *KS* 作为参数优化的目标函数,以判断变量的模拟值与实测值是否服从相同的概率分布.由于参数率定时目标函数不单一,本研究以高锰酸盐指数、NH₃-N 以及 4 种 THMs 的 *KS* 值之和为目标函数进行多目标优化,如式(2).同时,由于预氯化、混凝-沉淀、过滤和消毒 4 个单元的反应速率不同,每个单元的模型参数需要单独率定.

$$\text{Min} \quad (KS_{\text{COD}_{\text{Mn}}} + KS_{\text{NH}_3\text{-N}}$$
$$k_{U,1}, k_{U,2}, \dots, k_{U,10}, x_U, y_U$$
$$+ KS_{\text{CHCl}_3} + KS_{\text{CHBrCl}_2} + KS_{\text{CHBr}_2\text{Cl}} + KS_{\text{CHBr}_3}) \quad (2)$$

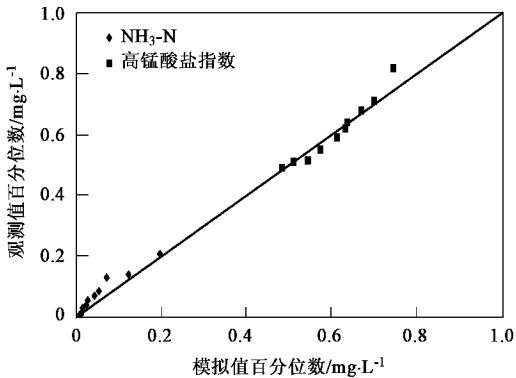
1.3 模型应用

我国卫生部 2001 年颁布的《生活饮用水水质卫生规范》中规定了高锰酸盐指数、4 种 THMs 以及总 THMs 的浓度限值,建设部 2005 年发布的《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005)中也规定了高锰酸盐指数、CHCl₃ 以及总 THMs 的浓度限值.本研究应用给水处理厂氯消毒模型,以水厂原水水质和运行参数的经验分布为输入条件,采用 Monte Carlo 模拟,计算水厂出水中高锰酸盐指数、4 种 THMs 以及总 THMs 的概率分布,并与上述标准相比较,从而评价水厂水质的安全性.模拟中,原水水质考虑高锰酸盐指数、NH₃-N 和 Br⁻ 浓度,水厂运行参数考虑进水流量、预氯化 and 消毒的投氯量,模型参数取率定得到的最优参数.

2 结果与讨论

2.1 参数率定

当式(2)所示的目标函数取得最优值时,预氯化、混凝-沉淀、过滤和消毒 4 个模拟单元中各种模拟变量的 KS 值如表 2 所示.取显著性水平 $\alpha = 0.05$,根据 K-S 检验临界值计算公式^[6],得到临界值 $KS_{0.05} = 0.392$.对比表 2 可以看出,4 个单元中每个模拟变量的 KS 值都小于此临界值,因此高锰酸盐指数、 NH_3-N 以及 4 种 THMs 的模拟值与实测值服从相同的概率分布.图 1 对比了水厂出水中 6 个水质指标的模拟值和实测值的不同百分位数(10% ~ 95%),其中的数据点与参考直线($y = x$)总体上符合较好,这也证明模型能够较好地模拟水厂出水



水质的统计特性.由于水厂现场监测中干扰因素较多,因此基于现场监测数据建立的模型的拟合优度(goodness-of-fit)通常低于基于实验室数据建立的模型^[5].表 2 和图 1 的结果表明,本模型的误差与 Golfinopoulos 等^[7]基于水厂实测数据建立的模型相当,处于可接受的水平.

表 2 参数率定时目标函数的 KS 值

Table 2 KS values of the objective functions in model calibration						
模拟变量	高锰酸盐指数	NH_3-N	$CHCl_3$	$CHBrCl_2$	$CHBr_2Cl$	$CHBr_3$
预氯化单元	0.083	0.375	0.275	0.188	0.187	0.185
混凝-沉淀单元	0.208	0.125	0.364	0.212	0.163	0.165
过滤单元	0.125	0.208	0.201	0.158	0.123	0.082
消毒单元	0.083	0.250	0.208	0.141	0.125	0.190

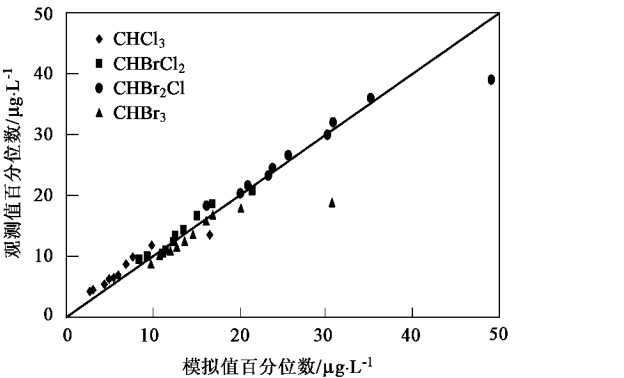


图 1 水厂出厂水水质模拟值和观测值的不同百分位数对比

Fig.1 Comparison of different percentiles between simulated and observed water quality of the effluent of the waterworks

2.2 水质安全评价

对原水水质和水厂运行参数的 6 个输入条件进行 5 万次 Monte Carlo 采样,模拟得到水厂出水水质的概率分布如图 2 所示.同时,将出水水质的模拟值与《生活饮用水水质卫生规范》和《城市供水水质标准》相比较,得到各水质指标的超标概率如表 3 所示,各水质指标的标准值亦列于表中.

该水厂进水的高锰酸盐指数较低,通常低于 2 mg/L,因此,在现状水源条件下出厂水的高锰酸盐指数一定可以达标.从图 2 可以看出, $CHCl_3$ 、 $CHBrCl_2$ 、 $CHBr_2Cl$ 和 $CHBr_3$ 的概率密度曲线的峰值分别出现在约 2、10、18 和 12 $\mu g/L$ 处,表明总 THMs 的峰值约出现在 40 $\mu g/L$ 处,表明总 THMs 中溴代组分较多.这是由于现场监测期间进水中 Br^- 浓度较高,约为 0.3 ~ 0.4 mg/L,并且 HOBr 的卤代能力强于余氯^[8,9],这既使得总 THMs 中溴代组分增多,也导致 THMs 的总量增多.而导致 THMs 总量增多的另一个重要原因是,该水厂预氯化投氯量较大,约为 2

mg/L,相当于消毒投氯量的 2 倍多,并且预氯化使得 THMs 生成反应贯穿整个水处理流程.尽管如此,与《生活饮用水水质卫生规范》和《城市供水水质标准》相比,该水厂在现状水源条件和运行状况下仍然能够以 99.9% 以上的保证率确保单种 THM 不超标,如表 3 所示.但该水厂总 THMs 的超标概率略高,与《生活饮用水水质卫生规范》相比约为 6.3%,与《城市供水水质标准》相比约为 2.3%.从对总 THMs 指标的定义来看,前者比后者更为严格,因此计算超标概率时,前者的结果高于后者.在原水 Br^- 浓度较高的情况下,该水厂只有改进氯消毒操作,如调整预氯化 and 消毒的投氯量分配,才能从总体上进一步降低单种 THM 和总 THMs 的超标概率.

2.3 应用展望

开发的氯消毒模型可进一步用于模拟原水水质和运行参数对给水处理厂出水水质的影响,并可结合灵敏度分析的方法,评价水厂水质风险管理的关键控制指标和参数.同时,该模型还可应用于评价不

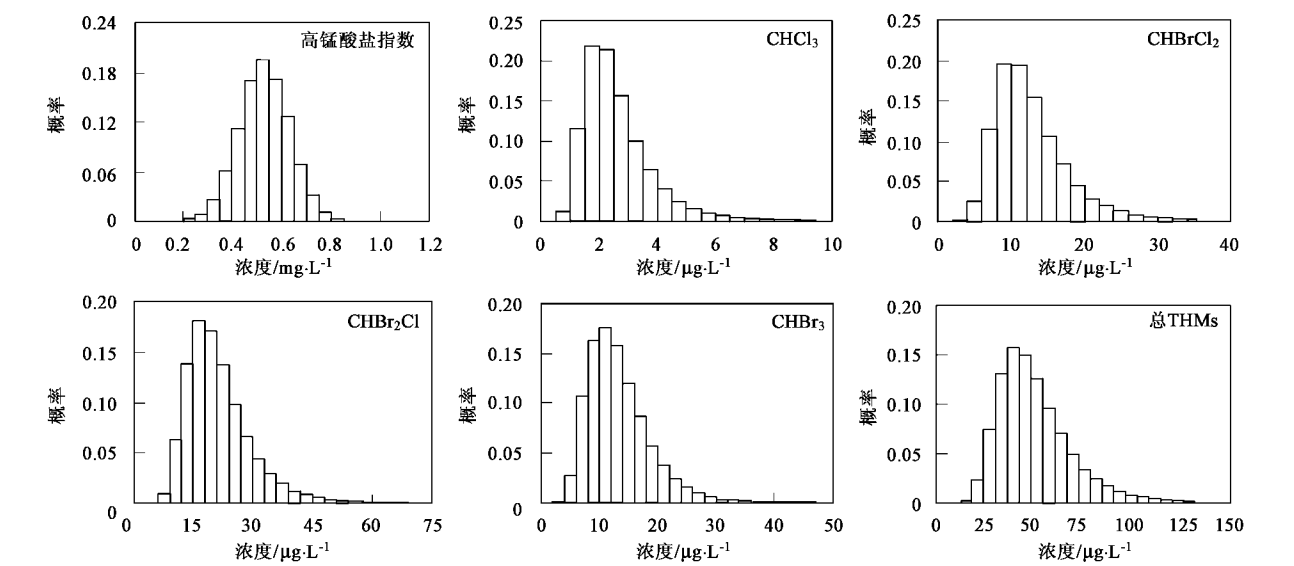


图2 水厂出厂水中高锰酸盐指数和 THMs 模拟值的概率分布

Fig.2 Probability distribution of COD_{Mn} and THMs of the effluent of the waterworks

表3 高锰酸盐指数和 THMs 的标准值和超标概率

Table 3 Guideline values of COD_{Mn} and THMs and the predicted violation probabilities

水质指标	生活饮用水水质卫生规范		城市供水水质标准	
	标准值	超标概率/%	标准值	超标概率/%
	/mg·L ⁻¹		/mg·L ⁻¹	
高锰酸盐指数	3.0	0.000	3.0	0.000
CHCl ₃	0.06	0.000	0.06	0.000
CHBrCl ₂	0.06	0.050	—	—
CHBr ₂ Cl	0.1	0.014	—	—
CHBr ₃	0.1	0.000	—	—
总 THMs	< 1 ¹⁾	6.298	0.1	2.332

1)该类化合物中每种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不得超过1

同运行状况下的水质风险,从而为水厂氯消毒工艺改进和优化提供决策支持.由于本研究开发的概率机理模型是以水厂现场监测数据为基础的,因此今后应加强水厂氯消毒过程的现场监测,积累更多基础数据,以更好地模拟系统的统计规律.

3 结论

(1)在预氯化工艺模型的基础上,提出了适用于传统给水处理工艺的氯消毒概率机理模型.该模型既考虑了氯消毒过程中有机物、余氯、氨氮、溴离子之间化学反应,又考虑了水厂混凝、沉淀和过滤工艺过程中的物理和生物作用.典型水厂的现场监测数据表明,该模型能够较好地模拟水厂中高锰酸盐指数、NH₃-N 以及 4 种 THMs 浓度的概率分布,因而可应用于给水处理厂水质安全评价以及饮用水对人体

健康的风险评价等.

(2)采用 Monte Carlo 模拟,计算了现状原水水质和运行状况下水厂出水水质的概率分布,并对照《生活饮用水水质卫生规范》和《城市供水水质标准》评价了水质的安全性.模拟结果表明,与我国《城市供水水质标准》相比,该水厂高锰酸盐指数和单种 THM 的超标概率极低,但总 THMs 的超标概率略高,约为 2.3%.

参考文献:

[1] 严煦世,范瑾初. 给水工程[M]. (第四版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 360~363.

[2] 王丽花, 张晓健. 成都市饮用水中消毒副产物的变化研究[J]. 中国给水排水, 2003, 19(11): 8~11.

[3] 王丽花, 周鸿, 张晓健, 等. 常规工艺对消毒副产物及前体物的去除[J]. 给水排水, 2001, 27(4): 35~37.

[4] 孙傅, 陈吉宁, 佟庆远, 等. 给水处理厂氯消毒模型研究进展[J]. 中国给水排水, 2005, 21(5): 22~25.

[5] 孙傅, 陈吉宁, 佟庆远, 等. 给水处理厂预氯化工艺概率机理模型研究[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 665~668.

[6] 中国科学院数学研究所概率统计室. 常用数理统计表[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 30~31.

[7] Golfinopoulos S K, Arhonditsis G B. Quantitative assessment of trihalomethane formation using simulations of reaction kinetics[J]. Water Research, 2002, 36(11): 2856~2868.

[8] Ichihashi K, Teranishi K, Ichimura A. Brominated trihalomethane formation in halogenation of humic acid in the coexistence of hypochlorite and hypobromite ions[J]. Water Research, 1999, 33(2): 477~483.

[9] Nokes C J, Fenton E, Randall C J. Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters[J]. Water Research, 1999, 33(17): 3557~3568.