

黄浦江水用化合氯消毒生成 DBPs 的规律及数学模型研究

伍海辉^{1,2}, 高乃云², 乐林生¹

(1.上海市自来水市北有限公司, 上海 200086; 2.同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 通过对黄浦江原水化合氯消毒过程生成的消毒副产物进行监测, 并采用均匀试验研究黄浦江原水中氯消毒过程中 DBPs 生成模型。试验表明, 黄浦江原水经过化合氯消毒生成的三卤甲烷和卤乙酸类消毒副产物最高浓度主要出现在温度较高的夏季, 测得三卤甲烷、卤乙酸的最低值和最高值, 三氯甲烷、二氯乙溴甲烷、一氯二溴甲烷的最高值; UV_{254} 与三卤甲烷生成量的相关性最好, 相关系数在 0.7 以上, 卤乙酸与有机物参数线性相关性较低, 相关系数 R^2 均在 0.2 以下; 常规工艺对三卤甲烷和卤乙酸平均去除率在 20% 左右; 最后建立了黄浦江原水消毒过程中三卤甲烷和卤乙酸类消毒副产物生成模型。

关键词 黄浦江原水 消毒 消毒副产物 生成规律 模型

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2008)02-0015-05

Study on the Rule and the Mathematic Model of DBPs Production in Treatment of Huangpu River Water with Combined Chlorine Disinfection

WU Hai-hui^{1,2}, GAO Nai-yun², LE Lin-sheng¹

(1. Shanghai Waterworks Shibe Co.Ltd, Shanghai 200086,China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092,China)

Abstract By monitoring the by-product generated in the process of combined chlorine disinfection for raw water from Huangpu River and taking homogeneity, generation model of DBPs in chlorine disinfection for raw water was to be studied. The experiment result indicated that the highest concentration of trihalomethane and haloacetic acids generated in the process of combined chlorine disinfection for raw water from Huangpu River mainly accrued in summer, when the temperature is relatively high. And in one year, the lowest and highest concentration of trihalomethane and haloacetic acids was measured. The correlation of generation between UV_{254} and trihalomethane was high and the coefficient was more than 0.7. The correlation of generation between haloacetic acids and substitute parameter of organic matter was lower and the coefficient was less than 0.2. The average removal efficiency of trihalomethane and haloacetic acids was about 20%. And last, the generation model of trihalomethane and haloacetic acids generated in the process of combined chlorine disinfection for raw water from Huangpu River.

Key Words raw water from Huangpu river disinfection disinfection by-product producing character model

上海市饮用水原水 70% 取自黄浦江。黄浦江上游原水在生物预处理后, 经过数十公里的管道输送到目标水厂, 常规水质参数随季节变化明显, 水质波动大, 浊度在 20-100 NTU 以上, COD_{Mn} 为 4-9 mg/L 以上, 并且生产过程中, 绝大部分水厂使用氯消毒, 将对消毒副产物的生成有重要影响。本研究从黄浦江水源水质特征出发, 针对上海市某自来水厂出厂水中消毒副产物进行近一年的监测, 研究自来水实

际生产过程中消毒副产物生成规律及氯消毒过程中三卤甲烷和卤乙酸生成模型。

1 试验方法

取以黄浦江水为原水的上海某水厂常规处理工艺不同单元出水, 分析各处理单元中的常规水质参数及消毒副产物生成情况, 探索消毒副产物之间、消毒副产物与有机物之间的关系; 该水厂采用平流式沉淀池和普通快滤池组合的常规处理工艺, 在加氯预氧化的同时, 补充一定量的氨氮, 使得进水氨氮浓度约为 0.7 mg/L, 形成部分化合氯, 降低水中自由氯的含量; 卤乙酸的的分析方法是根据美国 EPA 的卤乙

[收稿日期] 2007-07-10

[作者简介] 任海辉 (1978-), 男, 博士, 从事给水处理技术与理论研究。电话: 021-55217700-209; E-mail: whh_2003@eyou.com

酸的测定方法建立起来的, 即微量萃取衍生化毛细管气相色谱法^[1], 三卤甲烷采用二氯乙烷进行液液萃取, 萃取液用气相色谱(ECDs 检测器) 分析检测。

2 结果与讨论

2.1 黄浦江原水经常规工艺处理后消毒副产物生成与变化规律研究

对黄浦江原水中的消毒副产物进行为期一年的跟踪检测, 在黄浦江原水经常规工艺处理后分别测试出三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸、二溴乙酸七种三卤甲烷和卤乙酸类物质, 三溴甲烷、二溴乙酸在少数几个月中出现, 且浓度低, 仅 1-5 $\mu\text{g/L}$, 在此不作讨论, 而一氯乙酸、一溴乙酸在水样中未检测到, 消毒副产物随季节的变化规律如图 1-图 6 所示。

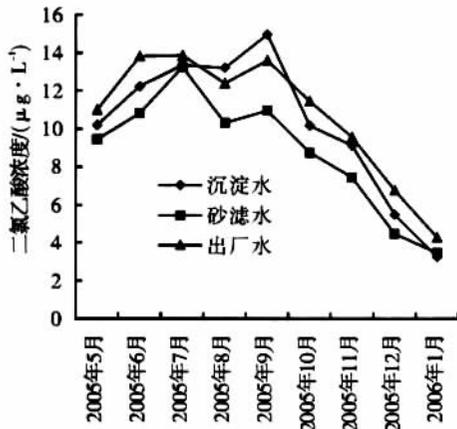


图 1 二氯乙酸随季节的变化

Fig.1 The variation of dichloroacetic acid versus season

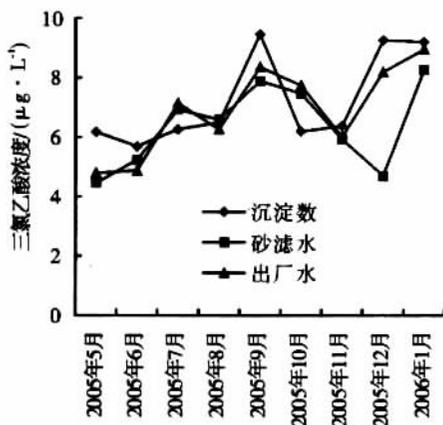


图 2 三氯乙酸随季节的变化

Fig.2 The variation of trichloroacetic acid versus season

图 1 为黄浦江原水经过沉淀、砂滤后出水中二氯乙酸随季节的变化, 从图中可见, 一年当中以 6 月至 9 月二氯乙酸浓度偏高, 其它月份逐渐下降, 分析

认为由于在 6 月至 9 月水中的耗氧量、浑浊度、水温均高于其它月份, 在水质的综合因素影响下, 水中有有机物与氯反应生成的二氯乙酸副产物增加, 此外在 1 月, 水中的 COD_{Mn} 耗氧量也较高, 但是其所形成的二氯乙酸偏低, 所以二氯乙酸消毒副产物的生成与温度存在着很重要的关系; 此外从图中可见, 在出厂水中, 二氯乙酸最高浓度达到 13.87 $\mu\text{g/L}$, 最低浓度为 4.28 $\mu\text{g/L}$, 这是由于在自来水出厂前, 进行了二次加氯, 使得出厂水中的二氯乙酸浓度基本上高于砂滤后水, 甚至高于前面的沉淀水, 之所以出现这种情况, 分析认为是由于有机物与氯反应生成二氯乙酸在沉淀过程中还未反应完全, 且所生成的二氯乙酸在砂滤过程中仅得到部分去除, 同时二次加氯也使得氯进一步与有机物反应, 导致二氯乙酸副产物进一步增加, 甚至高于沉淀出水中二氯乙酸含量。

图 2 为黄浦江原水生产过程中所形成的三氯乙酸随季节的变化, 从图中可见, 三氯乙酸随季节的变化不如二氯乙酸那样明显, 其变化幅度较小, 最高浓度为 8.95 $\mu\text{g/L}$, 最低浓度为 4.79 $\mu\text{g/L}$, 出厂水中三氯乙酸浓度偏高的月份出现在 7-9 月。而 12 月和 1 月三氯乙酸浓度仍然较高, 可以说明三氯乙酸生成受温度影响较小, 而与有机物浓度关系较大。

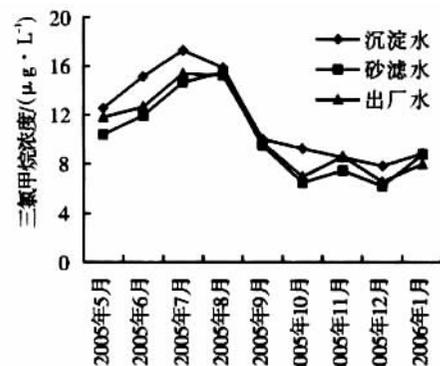


图 3 三氯甲烷随季节的变化

Fig.3 The variation of chloroform versus season

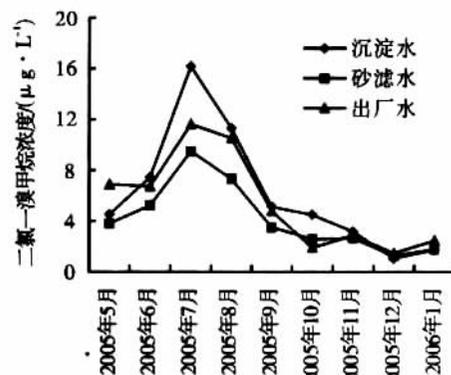


图 4 二氯一溴甲烷随季节的变化

Fig.4 The variation of dibromochloromethane versus season

图3为黄浦江原水经过常规工艺处理后三氯甲烷随季节的变化,三氯甲烷是饮用水中常见的消毒副产物,从图中可见,出厂水中三氯甲烷最高浓度出现在7月和8月,9月份以后变化幅度比较小,最高浓度为15.39 μg/L,最低浓度为6.57 μg/L。

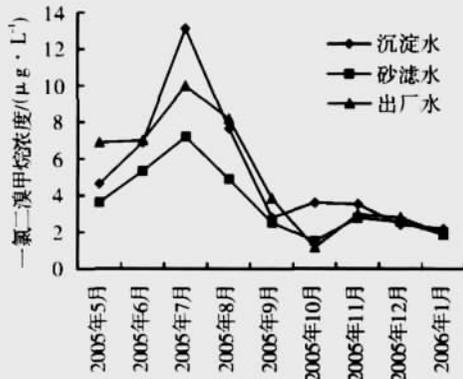


图5 一氯二溴甲烷随季节的变化

Fig.5 The variation of dibromochloromethane versus season

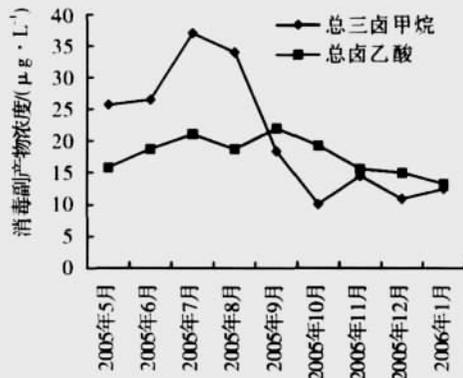


图6 TTHMs 和 THAAs 随季节的变化

Fig.6 The variation of TTHMs, THAA, versus season

图4和图5为黄浦江原水经过预氯化 and 常规工艺处理后一氯二溴甲烷和二氯一溴甲烷随季节的变化,图中可见,二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷的变化规律与三氯甲烷的变化规律相类似,最高浓度出现在温度最高和水质最差的6、7、8月,在9月以后变化幅度比较小,最高浓度分别为11.63和9.96 μg/L。

另外从图1-图5中可知,对比沉淀水、砂滤水、出厂水中消毒副产物的浓度,基本上呈现一定的规律性,其大小顺序为沉淀水>出厂水>砂滤水,出厂水中的消毒副产物的增加与砂滤后水在进入清水库前进行二次加氯有关,该水厂由于黄浦江原水水质的原因,为保证出厂水中含氯(以化合性氯)在1.5 mg/L以上,在砂滤水进入清水库的管道中补充大约0.2-0.4 mg/L的自由氯,由于混凝沉淀、砂滤工艺处理对消毒副产物前体物去除有限,加入的自由氯会继续与砂滤后水中消毒副产物前体物反应,生成

三卤甲烷和卤乙酸类物质,导致出厂水中消毒副产物反而增加,但增加幅度不大,一般在1-4 μg/L左右。

从图6中可见,总三卤甲烷随季节变化明显,7月和8月总三卤甲烷浓度明显高于其它月份,一年中最低为10 μg/L,最高达到37 μg/L,符合我国生活饮用水水质标准;卤乙酸生成量随季节变化不如三卤甲烷明显,但也基本上是以7、8和9月卤乙酸浓度偏高,一年中最低为13 μg/L,最高达到22 μg/L,符合我国生活饮用水水质标准。

2.2 常规工艺对黄浦江原水的预氯化后消毒副产物的去除

以沉淀水、砂滤水和二次加氯后出厂水中的三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸的年平均浓度变化作图讨论常规工艺的去除效果,如图7和图8所示。

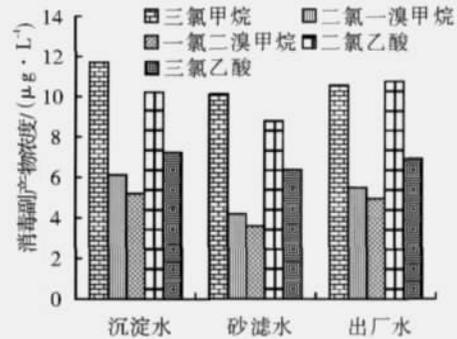


图7 黄浦江原水常规工艺处理单元出水中不同消毒副产物变化

Fig.7 Variation of by-product for disinfection with conventional process for raw water of Huangpu River

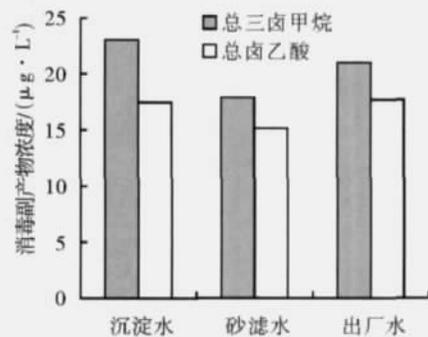


图8 黄浦江原水常规工艺处理单元出水中总三卤甲烷和总卤乙酸的变化

Fig.8 Variation of trihalomethane and haloacetic with conventional process for raw water of Huangpu River

图7为沉淀水、砂滤水、出厂水中5种消毒副产物的年平均的变化,从图中可见,原水在混凝沉淀前加氯,在混凝沉淀后即生成三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸,年平均浓度分别为11.72、6.14、5.20、10.22和7.24 μg/L,该浓度

的消毒副产物在进入砂滤池后有一定程度的降低, 浓度分别降至 10.11、4.20、3.59、8.77 和 6.39 $\mu\text{g/L}$, 平均去除率仅为 20%左右。从图 8 中可见, 原水加氯和氨氮后经混凝沉淀过程形成总三卤甲烷和总卤乙酸, 年平均值分别为 23.05 和 17.46 $\mu\text{g/L}$, 在经过砂滤池后, 其浓度出现进一步的降低, 卤乙酸是可生物降解的, 在砂滤池中, 石英砂表面形成的微生物, 有降解卤乙酸的可能性, 同时部分卤乙酸和三卤甲烷也可能随着混凝沉淀池带出的微小絮体在静电作用下一同被砂滤池截留, 而且石英砂表面本身也是带有负电荷, 且具有一定的吸附作用, 水中的三卤甲烷、卤乙酸在水力和压力推动过程中, 可以在与石英砂接触过程中被吸附, 使得部分三卤甲烷和卤乙酸被去除, 最终导致三卤甲烷和卤乙酸浓度下降。

2.3 消毒副产物的生成与有机物的关系研究

消毒副产物是有机物与氯反应而生成的物质, 因此有机物的多少直接影响到消毒副产物的生成量, 图 9 和图 10 为出厂水中三卤甲烷和卤乙酸与原水中有机物替代参数值 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、 TOC 之间的关系。

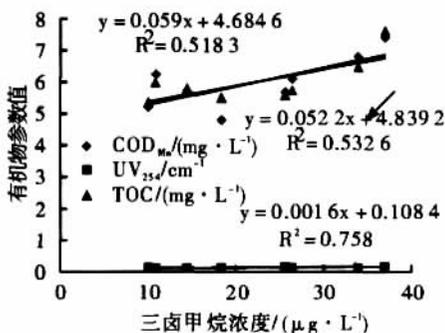


图 9 三卤甲烷浓度与有机物替代参数的关系

Fig.9 Relation of concentration of trihalomethane and organic matter parameter

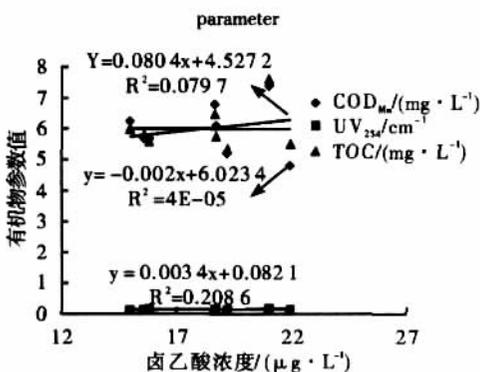


图 10 卤乙酸浓度与有机物替代参数的关系

Fig.10 Relation of concentration of haloacetic acid and organic matter parameter

图 9 和图 10 为以黄浦江水为原水的出厂水中每个月的三卤甲烷和卤乙酸浓度与相应的有机物参

数 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、 TOC 之间的关系, 从图 9 中可知三卤甲烷与 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、 TOC 的线性相关系数 R^2 分别为 0.518 3、0.758 和 0.532 6, 可见 UV_{254} 与三卤甲烷生成量的相关性最好, 而 UV_{254} 代表在紫外光范围内容易被吸收的一些含共轭双键或苯环的有机物, 说明三卤甲烷的生成也可能与苯环类物质有关, 这与有关研究结果是一致的^[2]。图 10 为卤乙酸与有机物参数线性相关性, 相关系数 R^2 均在 0.2 以下, 可见黄浦江水常规工艺处理后, 出厂水中卤乙酸与原水中有机物浓度相关性较差。

2.4 三卤甲烷与卤乙酸的关系

三卤甲烷和卤乙酸均为自由氯与有机物反应生成的, 为考察黄浦江原水加氯、加氨后经过常规处理工艺各单元出水中及二次加氯后生成的总卤乙酸和总三卤甲烷的关系, 将为期 12 个月监测的各单元出水的总三卤甲烷和总卤乙酸进行线性关系拟合, 如图 11 所示。

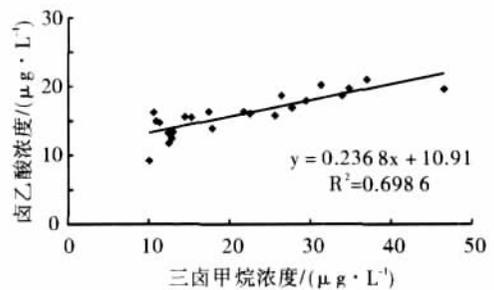


图 11 黄浦江原水中生成的三卤甲烷与卤乙酸的关系

Fig.11 Relation of haloacetic acid and trihalomethane generated from raw water of Huangpu River

从图 11 可知, 黄浦江原水在常规处理工艺中生成的三卤甲烷和生成的卤乙酸有一定的相关性, 但不是很好, 相关系数 R^2 为 0.698 6, 黄浦江原水在经过加氯氨消毒过程中, 会使三卤甲烷和卤乙酸同时生成, 且符合以下关系式: $\text{THHAs} = 0.2368\text{TTHMs} + 10.91$ 。

2.5 黄浦江原水常规处理工艺中消毒副产物生成的数学模型

为进一步探讨黄浦江水在氯预氧化过程中生成的消毒副产物与加氯量、氨氮和 pH 值之间的关系, 本试验根据均匀试验表 $U_5(5^4)$, 如表 1 所示, 对黄浦江水进行不同工况条件下小试试验, 摸索黄浦江水生成消毒副产物的数学模型。

根据表 1 所设计的均匀试验工况, 分别对黄浦江原水和长江原水进行了试验工况设计, 试验结果如表 2 所示。

(下转第 46 页)

1842.
[3] 张书军,冯晓西.磷酸铵镁沉淀法脱氮机理、应用及沉淀剂循环[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(7):128-132.
[4] Schulze-Rettmer R.The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate[J].Wat.Sci.Tech., 1991, 23: 659-667.
[5] 张希衡.废水厌氧生物处理工程[M].北京:中国环境科学出版社,

1996.
[6] 胡纪萃,周孟津,左剑恶,等.废水厌氧生物处理理论与技术[M].北京:中国建筑工业出版社, 2004.
[7] R.E.斯皮思.工业废水的厌氧生物技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2001. 287-291.
[8] 张自杰.废水处理理论与设计[M].北京:中国建筑工业出版社, 2003.

(上接第 18 页)

表 1 黄浦江原水均匀试验工况设计表

Tab.1 Design of even experiment for raw water of Huangpu River

| 试验号 | 加氯量/(mg·L ⁻¹) | pH值 | UV ₂₅₄ /cm ⁻¹ | 加氨氮量/(mg·L ⁻¹) |
|-----|---------------------------|-----|-------------------------------------|----------------------------|
| 1 | 1 | 5 | 0.048 | 0.11 |
| 2 | 2.5 | 9 | 0.016 | 0.21 |
| 3 | 4 | 3 | 0.068 | 0.31 |
| 4 | 5.5 | 7 | 0.028 | 0.41 |
| 5 | 7 | 11 | 0.089 | 0.01 |

表 2 黄浦江原水和长江原水在均匀试验工况条件下消毒副产物生成量

Tab.2 Quantity of disinfected by-product under even experimental condition of raw water from Huangpu River & Yangzi River

| 试验号 | 黄浦江原水 | |
|-----|----------------------------|---------------------------|
| | 三卤甲烷/(μg·L ⁻¹) | 卤乙酸/(μg·L ⁻¹) |
| 1 | 9.11 | 8.65 |
| 2 | 10.50 | 2.84 |
| 3 | 8.52 | 5.94 |
| 4 | 9.69 | 1.72 |
| 5 | 43.86 | 17.17 |

根据上述试验数据,采用 Matlab 进行非线性拟合,建立黄浦江原水生成消毒副产物数学模型。先假设消毒副产物生成模型与水中 UV₂₅₄、pH 值、初始氨氮浓度、和氯投加量符合模型(1)。

$$C_{DBPs}=[UV_{254}]^{a_1} \times [pH]^{a_2} \times [NH_3-N]^{a_3} \times [Cl_2]^{a_4} \quad (1)$$

根据上述模型,使用 Matlab 软件利用上述数据求解,置信度在 95%以上所计算的各模型的参数值如表 3 所示。

表 3 黄浦江原水消毒副产物生成模型参数值

Tab.3 Model parameter of disinfected by-product of raw water from Huangpu River

| 参数值 | a ₁ | a ₂ | a ₃ | a ₄ | R ₂ |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 卤乙酸 | -1.052 9 | -2.428 7 | -1.297 6 | 0.074 4 | 0.932 1 |
| 三卤甲烷 | -0.498 8 | -0.452 8 | -0.610 3 | 0.486 7 | 0.964 |

根据表 3 中模型参数值,代入到所建立的模型

中,可以得出黄浦江原水消毒副产物生成模型方程,详见方程式 2 和方程式 3:

$$C_{THAAs}=[UV]^{-1.052\ 9} \times [pH]^{-2.428\ 7} \times [NH_3-N]^{-1.297\ 6} \times [Cl_2]^{0.074\ 4} \quad (2)$$

$$C_{THMs}=[UV]^{-0.498\ 8} \times [pH]^{-0.452\ 8} \times [NH_3-N]^{-0.610\ 3} \times [Cl_2]^{0.486\ 7} \quad (3)$$

3 结论

黄浦江原水采用常规处理工艺,经过化合氯消毒生成卤乙酸及三卤甲烷类消毒副产物,主要为二氯乙酸、三氯乙酸、三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷,其中二氯乙酸最高可达 13.87 μg/L,三氯乙酸最高可达 9.5 μg/L,三氯甲烷最高可达 15.39 μg/L,二氯一溴甲烷最高可达 11.63 μg/L,一氯二溴甲烷最高可达 9.96 μg/L;

在常规处理工艺中,化合氯消毒后出厂水中三卤甲烷浓度随季节变化明显,最高出现在 7、8 月,最高可达 37 μg/L,卤乙酸随季节变化不如三卤甲烷明显,最高浓度出现在 7、8、9 月,最高可达 22 μg/L;

黄浦江原水有机物替代参数中 UV₂₅₄ 与常规处理工艺中化合氯消毒生成的总三卤甲烷相关性优于 TOC 和 COD_{Mn},而总卤乙酸与原水有机物替代参数相关性较差;

黄浦江原水经过化合氯消毒过程中生成的三卤甲烷和卤乙酸相关性方程式: THHAs=0.236 8TTHMs +10.91,相关系数为 R²=0.698 6。

参考文献

[1] Standard Methods for the examination of water and wastewater [G]. 19th edition. AWWA, 1995 :667-675.
[2] Harrington G.W., Bruchet A., Rybacki D.. Characterization of natural organic matter and its reactivity with chlorine. In: Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control [J]. R.A.Minear and G.L.Amy, ACS Symposium Series 649, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C.,1996: 138 ~158.