

文章编号:1674-2974(2011)09-0011-05

黄浦江水碳酸钙沉淀势的计算与实验分析*

高乃云¹, 黄鑫^{2†}, 蔡云龙³, 梅红², 丁国际²

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;
2. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444; 3. 上海市自来水市南有限公司, 上海 200080)

摘要:使用 phreeqc 软件计算黄浦江水的碳酸钙沉淀势 (Calcium Carbonate Precipitation Potential, CCPP), 首次分析了地表水 CCPP 的理论计算值与实验值的差异原因, 并作黄浦江水 pH 与 CCPP 的统计关联分析. 结果表明: 免费开源的 phreeqc 程序计算 CCPP 的精度同商业软件不相上下. CCPP 计算值与实验值存在较大差距, 主要原因在于计算时水质参数偏少. 统计分析表明, 黄浦江水的 pH 与 CCPP 值有一定关联, 控制计算 CCPP 值为 6~10 mg/L 时, 实际水体 CCPP 值约为 0~4 mg/L, 基本满足水质稳定要求.

关键词:碳酸钙沉淀势; 水质稳定性; 供水系统; 黄浦江

中图分类号: TU991

文献标识码: A

Theoretical Calculation and Experimental Analysis of the Calcium Carbonate Precipitation Potential of Huangpu River Water

GAO Nai-yun¹, HUANG Xin^{2†}, CAI Yun-long³, MEI Hong², DING Guo-ji²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji Univ, Shanghai 200092, China;
2. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai Univ, Shanghai 200444, China;
3. Shanghai Waterworks Shinan Co Ltd, Shanghai 200080, China)

Abstract: Phreeqc was used to calculate the calcium carbonate precipitation potential (CCPP) of Huangpu river water. The possible reasons for the differential between calculated and experimental CCPP were firstly analyzed. Furthermore a statistical analysis was made to study the correlation between pH and CCPP of the raw waters. The results show phreeqc, a free open-source program, has similar high level of calculation accuracy with other commercial software. The difference of CCPP values between experimental and theoretical calculation are considerable, which is mainly due to the lack of water indexes. With a statistical analysis, the correlation between pH and CCPP of Huangpu river water was found. The chemical stability of raw water could be achieved by adjusting the calculated CCPP to be 0~4 mg/L CaCO₃ and the experimental CCPP to be 0~4 mg/L CaCO₃.

Key words: calcium carbonate precipitation potential; water stability; water supply systems; Huangpu river

* 收稿日期: 2010-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50908138, 50878163); 国家科技重大专项资助项目 (2008ZX07421-004); 上海市重点学科三期项目 (S30109)

作者简介: 高乃云 (1950-), 女, 陕西府谷人, 同济大学教授, 博士

† 通讯联系人, E-mail: huangxin_china@163.com

碳酸钙沉淀势(Calcium Carbonate Precipitation Potential, CCPP)是评价自来水对管道的腐蚀倾向的重要指标,指根据水中碳酸钙的平衡计算得到每升水中需要溶解或沉淀的碳酸钙数量(通常以浓度表示 mg/L CaCO_3)^[1]. 由于其概念形象直观,且便于直接指导自来水厂碱性药剂(如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)的投加,因此广泛应用于水厂和管网水质稳定调控^[2].

水中的钙硬度充足时,提高 pH 或碱度将使水中的碳酸钙达到过饱和状态. 而水中钙离子较少时(如遇到软水的情况),则需投加氢氧化钙以增加钙离子浓度,产生碳酸钙微沉淀^[3]. 一般认为如果能产生微沉淀,使其覆盖在管道表面形成保护膜,则能有效防止管网的腐蚀. 这也是供水领域对出厂水进行碱性药剂投加的主要依据. CCPP 控制在何范围以保证调控效果,供水行业并无定论. 目前水厂或购买商业软件计算 CCPP 值,或测定安定性指数(DL/T502.31-2006)以及水厂现场采用 Enflow 指示器^[4]等实验方法得到. 关于计算方法、计算值与实验值的比较,文献中较少报道.

Phreeqc 是一种开源免费的计算多种低温水文地球化学反应的软件,使用有限差分法依据反应方程组计算溶液中各种化学物质的分布进行计算,得到各类饱和指数,以及反应过程的模拟. 因此从理论上说可对 CCPP 进行计算.

本文调查了某黄浦江水源自来水厂工艺流程出水,提出使用免费开源的 phreeqc 软件计算 CCPP 值,同时依据水质情况对实验和软件计算数值的差异进行分析,为自来水厂合理使用 CCPP 值进行水质稳定性调控提供理论和实验依据.

1 材料与方法

1.1 水源水厂工艺流程水质调查

于 2009 年 3 月至 5 月对上海市某黄浦江水源水厂的常规处理与臭氧-活性炭深度处理工艺进行水质调查,并投加碱剂调节水质稳定性. 实验中及时测量水样的温度、pH、电导率、碱度、钙硬度、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等指标,用 phreeqc 软件计算水体的 CCPP.

1.2 水源水厂工艺流程水质调查

CCPP 的实验分析依据安定性实验(DL/T502.31-2006 火力发电厂水汽分析方法). 依据水样通过碳酸钙过滤器前后的碱度或钙硬度产生的变化计算

CCPP.

本文使用 phreeqc 软件计算 CCPP. phreeqc 软件中电导率和 TDS 指标是由输入的各类离子的种类和浓度数据经计算所得. 在无法得到所有数据的情况下对计算作简化:假设水中阴离子除 HCO_3^- 外仅有 Cl^- ,而阳离子除钙外仅有 Na^+ ,即水为 $\text{Cl}-\text{Na}$ 型. 再根据总 TDS 不变和电荷平衡为零的总原则,使用水中 TDS、电导率值、 Ca^{2+} 、碱度等测定指标,求解所需 Cl^- 和 Na^+ 浓度. 计算过程中电荷平衡, TDS 也与表中数据一致. 电导率误差控制在 $\pm 16\%$ 以内,计算结果的相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内. 选择氯离子和钠离子作背景离子是为了尽量避免对 CCPP 计算产生影响. 一些实验也使用氯化钠作为离子强度调节药剂^[5]. 由于实际水样成分复杂,因此 TDS 和电导率二者难以同时达到一致,但模拟中电导率变化对结果影响很小.

1.3 分析方法

pH 和电导率分别使用便携式 pH 计和电导率仪现场测定. 氯离子和碱度使用 Metrohm 809 型自动电位滴定仪测定. 参照水与废水水质监测方法(第 4 版)EDTA 滴定法测定水中的钙硬度. 实验采用 Metrohm 研究级离子色谱仪测定硫酸根离子, A-supp 5 色谱柱, $25 \mu\text{L}$ 进样量,抑制电导检测, $3.2 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3/1.0 \text{ mM NaHCO}_3$ 淋洗液,流速 0.7 mL/min .

2 实验结果和分析

2.1 phreeqc 软件计算 CCPP

phreeqc 计算 CCPP 的原则和参数设定详见上文 1.2. 选取文献[6]中数据,与 phreeqc 软件计算结果作对比,以考查使用软件与设定方法的可行性(表 1).

从计算结果看,对于饱和指数 SI 值(calcite), phreeqc 软件计算结果同其他软件的结果非常接近. 对于 CCPP 值,3 种软件计算出的结果有细小差距,原因可能在于软件的不同内置算法造成. 同时, CCPP 调控的优化目标是某个区间范围(如 $0 \sim 4 \text{ mg/L CaCO}_3$). 因此,使用免费开源的 phreeqc 程序计算 CCPP 和碳酸钙 SI 值,精度上已经能够满足自来水厂生产中的调控需求.

表 1 不同软件计算 SI 和 CCPP 的对比
Tab 1 Comparison of computing SI and CCPP using different software

参数	水质条件						饱和参数 SI			碳酸钙沉淀势 CCPP/(mg·L ⁻¹)		
	水温 T /℃	总溶解固体 TDS/(mg·L ⁻¹)	离子强度 I/(mmol·L ⁻¹)	pH	Ca ²⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	总碱度 Alk/(mg·L ⁻¹ CaCO ₃)	WATEQX	Lotus worksheet	Phreeqc	MINEQL	Lotus worksheet	Phreeqc
1	9.5	97*	2.43	8.01	12.2	61.7	-0.63	-0.62	-0.62	-3.0	-4.2	-4.1
2	15	96	2.4*	8.6	28.1	37	0.17	0.18	0.17	1.0	0.5	0.9
3	15	115	2.88*	9.5	11.2	70	0.79	0.78	0.79	12.3	13.0	14.2
4	24	96	2.4*	8.1	16	60	-0.21	-0.22	-0.21	-2.9	-1.5	-1.5
5	25	55	1.38*	8.8	4	35	-0.34	-0.34	-0.34	-1.2	-2.0	-2.6
6	25	40	1*	8.3	0.8	10	-2.04	-2.04	-2.03	-7.3	-7.7	-8.6

注: *表示计算数据,使用公式 $I(\text{mol/L}) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ TDS}(\text{mg/L})$

2.2 水源水厂工艺流程 CCPP 调查

无论是软件计算和实验分析,CCPP 沿工艺流程的变化规律基本一致(图 1).即原水呈现弱腐蚀

趋向,经过混凝工艺碱度大量消耗,使得 CCPP 较大幅度降低,水体腐蚀性加强.此后沉淀、过滤和消毒 3 个工艺流程的 CCPP 变化都不大,CCPP 变化规律与其他水质指标如 pH、碱度、LSI 和 RSI 等指标的变化趋势一致,篇幅所限数据未给出.在 O₃-BAC 工艺中(图 1(c)),炭池对 CCPP 有一定的回升作用.调查期间 BAC 工艺为运行初期(2~3 个月),新炭上微生物量较小,而且微生物对水体稳定性的作用文献中尚有分歧^[7-9].推测 CCPP 的改善作用主要源于炭表面的离子交换和溶出现象,一定程度上提升了水体的 pH 值、碱度和金属离子的浓度.

2.3 CCPP 软件计算和实验值差异分析

比较图 1 中两种方法得到的 CCPP 数值,除原水差别略小外,实验结果和计算结果存在较大出入.图 1(a)和图 1(b)表明混凝至出水流程 CCPP 平均值,实验和理论计算之差的绝对值分别为 14 和 12 mg/L CaCO₃,实验值明显大于软件计算值.

phreeqc 计算依托其不断充实的数据库,其计算方法和结果在许多文献中得到验证.本文中计算和实验值产生差异的原因主要在于 2 点.

一是水质参数个数偏少.和其他商业软件一样,笔者在计算中只考虑了碱度、pH 等碳酸盐平衡因素,这是基于水中碳酸盐体系为主导缓冲体系的认知.然而黄浦江原水中溶解性杂质较多,如氨氮、有机碳、磷酸盐等等,这些物质对水中的碳酸钙平衡产生不小的影响.在本次调查的自来水管网的混凝剂增加了水中硫酸根离子浓度,但计算中并没有考虑到.

以出厂水为基准水质,将其中的离子按照不同的假设组合进行 CCPP 模拟计算,分析各因素的影响.各组合假设遵循两个原则:1)阴离子和阳离子总量相等,电荷近似为零;2)总溶解固体总量不变(NH₃-N 无此要求,HCO₃⁻对 TDS 的贡献按其浓度的一半计算).按上述原则调整初始离子的种类和

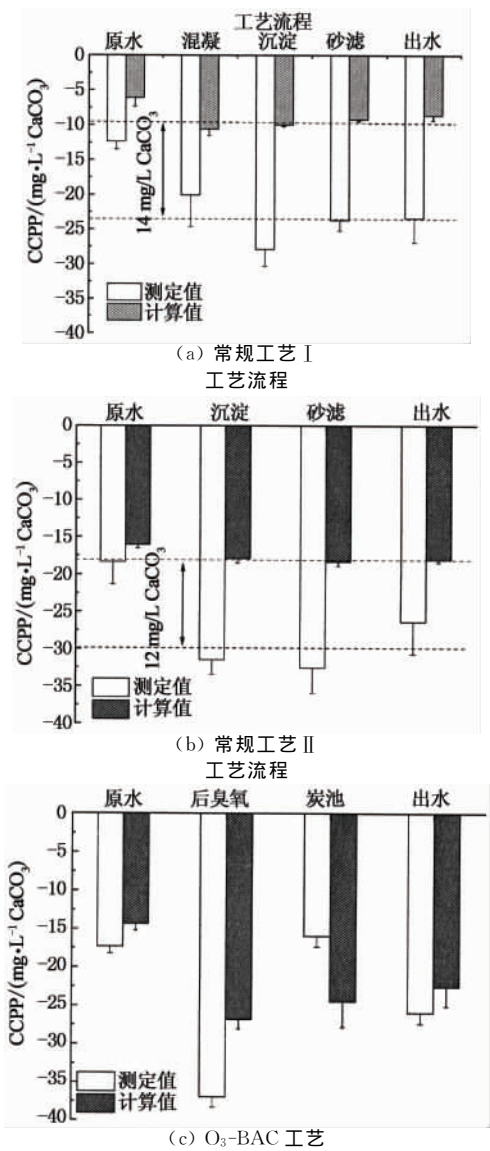


图 1 工艺流程出水实验和软件计算 CCPP 值的变化
Fig. 1 Different of experiments and software calculation CCPP with process change

浓度,误差在 $\pm 1\%$ 以内.图2可见,随着水中 $\text{NH}_3\text{-N}$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 和 Zn^{2+} 浓度的增加,CCPP均呈减少趋势.当 $\text{NH}_3\text{-N}$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 和 Zn^{2+} 浓度由0 mg/L增至1.5,90,1和5 mg/L时,CCPP分别约减少1.9,0.3,0.7和1.7 mg/L CaCO_3 .这说明水中共存离子对CCPP的计算值影响较大.

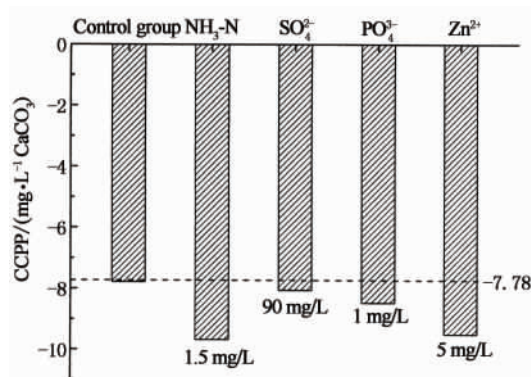


图2 不同离子对软件 phreeqc 计算 CCPP 的影响

Fig. 2 Effect of ions on CCPP calculation using phreeqc

二是水质指标测定值不一定是受测水体的平衡值.各工艺流程中原水 CCPP 计算值和实验值的差距最小,这是因为原水来自地表河流水,水中组分经过长期的稳定.而自来水厂的水力停留时间只有短短几个小时,这当中由于药剂投加以及水处理工艺使得水体缓冲体系发生急剧变化,因此测定及由此计算得到的数据是“暂时态”.而实验测定 CCPP 指标需要稳定 24 h(水质安定性实验),更接近平衡态.

综合以上 2 个原因,自来水厂进行出水 CCPP 调整时,使用软件计算值(不论是 phreeqc 亦或其他商业软件)将使出厂水碱性药剂投加量偏小.

2.4 黄浦江水源水厂出水 CCPP 和 pH 的统计分析

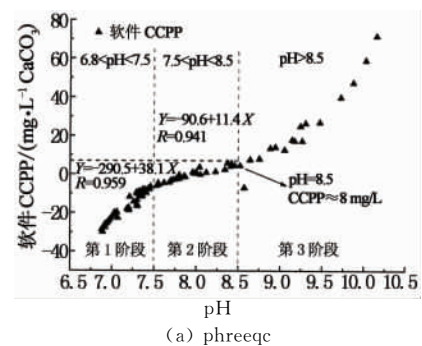
使用软件计算 CCPP 存在一定误差,而水质安定性实验的时间较长(24 h),又不利于实时调控.笔者对黄浦江水源水实验和计算 CCPP 数据($n=97$)进行统计归纳,所有数据对应的水质指标范围见表 2.

统计得到各水质指标与 CCPP 值的关联性.其中,钙硬度与 CCPP 基本无线性关系;碱度与实验和软件 CCPP 的线性关系稍好(R^2 分别为 0.64 和 0.63);而 pH 值与实验和理论计算 CCPP 之间存在明显规律.

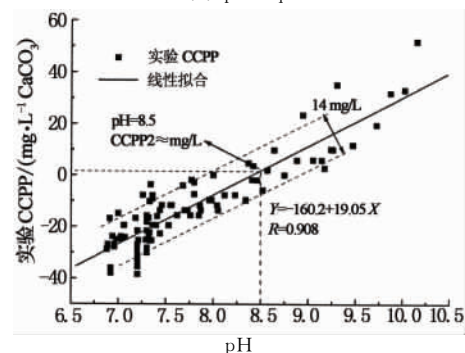
表 2 水质指标范围
Tab 2 Range of water indexes

指标名称	指标范围
$T/^\circ\text{C}$	10~27
pH	6.88~10.15
电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	480~770
碱度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{CaCO}_3)$	50~117.2
钙硬度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{CaCO}_3)$	86~130
$\text{Cl}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{CaCO}_3)$	44~79
$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{CaCO}_3)$	74~135
$\text{NH}_3\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.10~0.98
$\text{DOC}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.2~6.56

从总体趋势看,CCPP 的理论计算值和实验测定值均随 pH 的增加而增加.理论计算 CCPP 与 pH 之间的关系可细分为 3 个阶段:第 1 阶段($6.8 < \text{pH} < 7.5$),此时随着 pH 的升高,CCPP 增加明显,且 pH 和 CCPP 之间存在明显的良好线性关系;第 2 阶段($7.5 < \text{pH} < 8.5$),变化规律与第一阶段一致,不同的是随着 pH 的升高,CCPP 的增幅变缓,线性关系依然存在;第 3 阶段($\text{pH} > 8.5$),随着 pH 的继续增大,CCPP 以二次曲线快速增加.如图 3(b)所示,实验 CCPP 值与 pH 值之间存在较好的线性关系, $R=0.908$.



(a) phreeqc



(b) 安定性实验

图3 pH 与 CCPP 的关系

Fig. 3 Relationship between pH and CCPP

文献[9]表明CCPP控制在4~10 mg/L时,可有效控制管网腐蚀,但将导致pH超过8.5的水质标准(生活饮用水卫生标准GB5749—2006)。因此,一般控制CCPP值处于0~4 mg/L即可。从黄浦江水源水的pH-CCPP关联图中可知,控制实验CCPP在0~4 mg/L时,相对应的计算CCPP值约在6~10 mg/L,基本满足水质稳定要求。

3 结 论

Phreeqc软件可用于地表水和水厂工艺流程出水的计算CCPP(碳酸钙沉淀势)和SI(饱和指数)计算,方法简便可行。水质参数越齐全误差越小。

黄浦江水源水厂工艺流程CCPP调查可知,混凝工艺因消耗了碱度使得CCPP值降低较大,而炭池对CCPP有一定改善作用。

水质参数较少是CCPP计算值和实验值之间差别显著的主要原因。统计分析表明黄浦江水的pH同CCPP存在明显关联,理论计算CCPP值控制在4~10 mg/L时,水体实际CCPP约为0~4 mg/L CaCO_3 ,满足水质稳定调控要求。

参考文献

- [1] 方伟,许仕荣,徐洪福,等.城市供水管网水质化学稳定性研究进展[J].中国给水排水,2006,22(14):10—13.
FANG Wei, XU Shi-rong, XU Hong-fu, *et al.* Research progress of water chemical-stability in urban water distribution system[J]. China Water and Wastewater, 2006,22(14):10—13. (In Chinese)
- [2] SARIN P, SNOEYINK V L, LYTLE D A, *et al.* Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation[J]. Journal of Environmental Engineering, 2004,130(4):364—373.
- [3] STEPHEN J, ROOKLIDGE, LLOYD H, *et al.* Corrosion control enhancement from a dolomite-amended slow sand filter[J]. Water Research, 2002,36:2689—2694.
- [4] LOEWENTHAL R E, MORRISON I, WENTZEL M C. Control of corrosion and aggression in drinking water systems[J]. Water Science and Technology, 2004, 49(2): 9—18.
- [5] LEE D, LEE Y, NAM S. Corrosion control by using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CO_2 in water distribution systems[J]. Asian Journal of Chemistry, 2008, 20(7): 5745—5759.
- [6] THOMAS R Holm, MICHAEL R Schock. Computing SI and CCPP using spreadsheet programs [J]. Journal of American Water Works Association, 1998, 90(7): 80—89.
- [7] EDWARDS M, TRIANTAFYLIDOU S. Chloride-to-sulfate mass ratio and lead leaching to water[J]. Journal American Water Works Association, 2007, 99(7): 96—109.
- [8] CHRISTOPHE D R, PAMELA R, OLIVIER B, *et al.* Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats [J]. Earth-Science Reviews, 2009, 96(2):141—162.
- [9] KIM D H, KIM D Y, HONG S H, *et al.* Development and implementation of a corrosion control algorithm based on calcium carbonate precipitation potential (CCPP) in a drinking water distribution system[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2008,57(7):531—539.