

述评与讨论

给水处理厂氯消毒模型研究进展

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: 回顾了模拟给水处理厂氯消毒过程的八类余氯模型和三类消毒副产物模型, 分别介绍其建模方法、基本方程、主要参数等。近 30 年来, 氯消毒模型在建模方法、计算需求、反应级数、反应组分等方面的复杂性明显上升。今后我国应加强氯消毒技术的基础研究, 建立实用的氯消毒模型, 同时开展模型的不确定性分析。

关键词: 氯消毒; 消毒副产物; 模型

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2005)05-0022-04

Progress in Modeling Chlorine Disinfection Process in Water Works

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

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

Abstract: The existing chlorine disinfection processes in water works were reviewed, including eight kinds of chlorine residuals model and three kinds of disinfection by-products model. Modeling methods, basic equations and key parameters were introduced. In the past thirty years, chlorine disinfection models have become more and more complicated in the aspects of modeling methods, computational demands, reaction orders, and reaction composition. In the future, fundamental research should be strengthened, practical chlorine disinfection model be set up, and meanwhile uncertainty analysis be carried out in China.

Key words: chlorine disinfection; disinfection by-products; model

早在 1950 年以前, 就有学者开始研究氯消毒过程中氯的衰减模型。目前, 在饮用水、污水、电厂冷却水等消毒过程模拟方面已经积累了大量的研究成果, 模型模拟的主要水质指标包括余氯和消毒副产物(Disinfection byproducts, DBPs)等。

1 余氯模型研究进展

1.1 经验模型

Feben 和 Taras 在 1951 年时较早提出了氯消耗经验模型:

$$D_t = D_1 t^n \quad (1)$$

式中 D_t —— t (h)时刻消耗的氯

D_1 ——1 h 时消耗的氯

n ——水样的特征常数

20 世纪 90 年代以来, 人工神经网络(Artificial Neural Networks, ANN)技术在给水处理领域得到运用。Serodes 等选择水厂清水池的进水流量、投氯量、出口余氯浓度、水温的 3 551 组监测数据, 运用 ANN 技术模拟和预测了清水池中的余氯浓度^[1]。

1.2 一级反应模型

Jonhson 用一级反应动力学模拟氯的长期衰减^[2]:

$$Cl_t=Cl_0e^{-kt}$$

(2)

式中 Cl_t —— t (h)时刻氯的浓度
 Cl_0 ——氯的初始浓度
 k ——一级反应速率常数, h^{-1}

一级反应动力学模型形式简单,得到了非常广泛的运用,但是它不能够反映消毒初始阶段氯的快速衰减以及长时间后氯的缓慢衰减^[2]。

1.3 二级反应模型

Clark 根据一个假想的不可逆反应建立了双组分二级反应模型^[3]:



Clark 假设式(3)的反应对 A 和 B 均为一级反应,总反应为二级反应,即:

$$\frac{dC_A}{dt}=-k_AC_AC_B,\frac{dC_B}{dt}=-k_BC_AC_B$$

(4)

式中 C 、 k ——分别表示反应物浓度和反应速率常数

1.4 混合级数反应模型

Hua 等假设了余氯的反应方程,衰减速率符合二级反应方程^[4]:



$$\frac{dC}{dt}=-k_0C[X]$$

(6)

式中 C ——氯的浓度
 X ——所有与氯发生反应的物质
 k_0 ——反应速率常数

据此,按照反应计量关系推导得到:

$$\frac{dC}{dt}=k_1C-k_2C^2$$

(7)

式中 k_1 、 k_2 ——待率定的参数

氯衰减过程同时具有一级反应和二级反应的特征,可能是个混合级数的反应。

1.5 平行一级反应模型

Haas 等在研究污水氯化消毒时,利用实测数据对比了多种模型的模拟结果,认为平行一级反应能较好地与数据吻合^[5]:

$$C(t)=C_0[x\cdot e^{-k_Rt}+(1-x)\cdot e^{-k_St}]$$

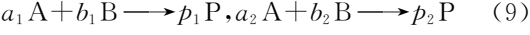
(8)

式中 $C(t)$ ——任意 t (h)时刻的氯浓度, mg/L
 C_0 ——初始投氯量, mg/L
 x ——快速反应消耗的氯在总需氯量中的比例

k_R 、 k_S ——分别表示快速反应和慢速反应的速率常数, h^{-1}

1.6 平行二级反应模型

在二级反应模型的基础上,Clark 等用两个平行的二级反应分别表示氯与快速反应组分以及慢速反应组分的反应^[2]:



推导后得到解析解:

$$Cl(t)=\frac{Cl_0Z(1-R_1)}{1-R_1e^{-(1-R_1)k_1t}}+\frac{Cl_0(1-Z)(1-R_2)}{1-R_2e^{-(1-R_2)k_2t}}$$

式中 Cl_0 ——余氯的初始浓度
 $Cl(t)$ —— t (h)时刻余氯浓度
 Z 、 k_1 、 k_2 、 R_1 、 R_2 ——未知参数

1.7 平行混合级数反应模型

McClellan 等根据消毒过程中氯与酮、酮酸、间苯二酚等的反应机理,将天然有机物(NOM)的反应部位分成 S_1 和 S_2 两类。其中, S_1 与氯直接发生反应且遵循二级反应规律,而 S_2 先发生水解,并遵循一级反应规律,其水解产物与 HOCl 发生二级反应。他们按此框架建立了含有 20 个参数的反应动力学方程组,同时考虑了温度对反应速率的影响^[6]。模拟结果与实测数据符合较好,优于 Amy 等的经验方程以及 Clark 的二级反应方程^[3]。

1.8 分段反应模型

许多试验数据表明,初始阶段氯的衰减速率比一级反应更快,并且衰减速率常数与氯的初始浓度相关^[4,7]。为了在模型中充分体现试验观察到的现象,众多研究者建议使用不同的反应动力学方程分别模拟氯衰减的不同阶段,表 1 中列举了部分研究成果。

表 1 余氯分段反应模型研究成果

Tab. 1 Multi-phase reaction models of chlorine residuals

文献来源	第一阶段	第二阶段	第三阶段	反应方程或级数
Qualls 等 ^[8]	1 min 内	1 min 后		$-\frac{dCl}{dt}=k_1[Cl][F_1]+k_2[Cl][F_2]$
Jadas-Hecart 等 ^[9]	4 h 内	4 h 后		$-\frac{dx}{dt}=k(a-x)^a$ $(b-\frac{x}{n})^\beta$
美国 EPA ^[7]	5 min 内	5 min ~ 5 h	5 h 后	三个阶段分别遵循零级、二级和一级反应规律
Gallard 等 ^[10]	3 h 内	3 h 后		第二阶段遵循二级反应规律

2 DBPs 模型研究进展

2.1 经验模型

大量的研究表明,在氯消毒技术中影响 DBPs 产量和产生速率的因素包括前体物的类型及浓度、投氯量、温度、pH 值、溴化物和氨的浓度以及反应时间等。众多研究者提出了模拟 DBPs 的经验模型(见表 2)。

表 2 消毒副产物经验模型研究成果
Tab.2 Empirical models of disinfection by-products

文献来源	经验公式
Kohei 等 ^[11]	$[THM]=8.2\times10^{-4}(pH-2.8)[TOC][Cl_2]_0^{0.25}t^{0.36}$
Golfiopoulos 等 ^[12]	$TTHM=13.54\ln[Chla]-14.47pH+230.25[Br]-139.62[Br]^2-25.28S+110.55Sp-6.59(T\times Sp)+1.48(T\times [Cl])$
Nikolaou 等 ^[13]	$\log THM=-0.44pH+7.53\log pH-1.10[Cl]+0.20[Cl]^2$
Rathbun ^[14]	$THM=14.6(pH-3.8)^{1.01}(Cl)^{0.206}(UV_{254})^{0.849}(t)^{0.306}$

Milot 等根据原水和管网水质的监测数据,运用逻辑回归分析的方法,建立了一个形式简单的概率模型,它能够根据水源类型、水处理工艺类型、地理位置、季节特征、水源水质等参数的不同取值,预测系统中 THMs 浓度超标的概率^[15]:

$$\ln(\frac{P}{1-P})=b_0+b_1X_1+b_2X_2+\cdots+b_nX_n$$

(10)

式中 P ——某个事件(THMs 浓度超标)发生的概率

$X_1、X_2、\cdots、X_n$ ——解释变量(如水源类型、水处理工艺类型等)

$b_0、b_1、\cdots、b_n$ ——回归系数

2.2 概率模型

Cowman 等根据试验结果推断出消毒副产物 HAAs 中氯取代和溴取代组分的百分含量是 HOBr 与 HOCl 反应活性比(γ)的函数^[16]。由此,根据概率理论推导出 HAAs 中 4 种组分质量分数的表达式。Chang 等^[17]将这种方法运用于 THMs,建立了类似的表达式。

2.3 机理模型

Adin 等根据试验数据推断 THMs 的产生过程是一个多步反应,首先是氯与前体物质快速反应生成氯化中间体,然后中间体慢速生成 THMs 及其他副产物^[18]。由此,运用反应动力学方程推导出

THMs 浓度的表达式为:

$$[THM]=S\cdot k_1k_2\{\frac{1}{(k_1+k_3)(k_2+k_4)}+\frac{1}{k_1+k_3-k_2-k_4}[\frac{1}{k_1+k_3}e^{-(k_1+k_3)t}-\frac{1}{k_2+k_4}e^{-(k_2+k_4)t}]\}$$

(11)

Nokes 等综合考虑了氯和溴与 NOM 的作用过程,认为 THMs 的生成经历一卤代、二卤代和三卤代三个阶段,其中涉及的 12 步反应均遵循二级反应规律,由此建立反应动力学模型^[19]。他们用 12 个反应速率常数、HClO 浓度和 HBrO 浓度等参数表达了 4 种 THMs 浓度的解析解。Golfiopoulos 等则把整个水处理厂视作一个混合反应器,用氯、溴与有机物反应的总方程预测 THM 产量,同时考虑挥发、絮凝、混凝、沉淀对反应的影响^[20]。

3 结论

给水处理厂氯消毒过程模拟仍然是当今给水处理领域的一个研究热点,从建模方法看,由简单的经验模型发展到复杂的半机理或机理模型;从计算需求看,由简单的指数、多项式运算发展到复杂的微分方程组运算、ANN 算法等;从反应级数看,由低级数的反应动力学模型发展到高级数以及复杂的反应动力学模型;从反应组分看,由模拟单一组分发展到综合考虑有机物、氨氮、溴离子等组分。

由于氯消毒反应过程十分复杂,涉及到水解、氧化、还原、取代等多种反应类型的多种反应物,因此基于数据的模型(Data-based Model, DBM)和基于理论的模型(Theory-based Model, TBM)是同步发展的。DBM 以大量数据为基础,可以达到很好的模拟效果,但是往往无法解释模拟结果。TBM 以已知理论为基础,能够从理论上合理解释模拟结果,但是往往模拟效果不够理想。模拟过程的细致化和模型结构的复杂化在一定程度上可以改进 TBM 的模拟效果,但随之而来的通常是模型结构和参数的可识别性下降,不确定性增大。因此,在氯消毒模型中,有研究者将两种模型结合起来,用 TBM 表述消毒过程,而用 DBM 确定模型参数。

另外,当前很多氯消毒模型研究使用的是实验室数据,而不是现场数据,这种研究方法对于分析和识别氯消毒过程的影响因素非常有效,但由此建立的氯消毒模型可能无法满足实际需求。

参考文献:

- [1] Serodes J B, Rodriguez M J, Ponton A. Chlorcast: a methodology for developing decision-making tools for chlorine disinfection control[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2001, 16(1): 53—62.
- [2] Clark R M, Sivaganesan M. Predicting chlorine residuals in drinking water: Second order model[J]. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 2002, 128(2): 152—161.
- [3] Clark R M. Chlorine demand and TTHM formation kinetics: A second-order model[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1998, 124(1): 16—24.
- [4] Hua F, West J R, Barker R A, *et al.* Modelling of chlorine decay in municipal water supplies[J]. *Water Research*, 1999, 33(12): 2735—2746.
- [5] Haas C N, Karra S B. Kinetics of wastewater chlorine demand exertion[J]. *Journal of Water Pollution Control Federal*, 1984, 56(2): 170—173.
- [6] McClellan J N, Reckhow D A, Tobiason J E, *et al.* A comprehensive kinetic model for chlorine decay and chlorination byproduct formation[A]. *Natural Organic Matter and Disinfection By-products: Characterization and Control in Drinking Water*[C]. Washington DC: American Chemical Society Symposium Series, 2000.
- [7] Boccellia D L, Tryby M E, Uber J G, *et al.* A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions[J]. *Water Research*, 2003, 37(11): 2654—2666.
- [8] Qualls R G, Johnson J D. Kinetics of the short-term consumption of chlorine by fulvic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, 17(11): 692—698.
- [9] Jadas-Hecart A, Morer A E, Stitou M, *et al.* The chlorine demand of a treated water[J]. *Water Research*, 1992, 26(8): 1073—1084.
- [10] Gallard H, von Gunten U. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation[J]. *Water Research*, 2002, 36(1): 65—74.
- [11] Kohei U, Hiroshi W, Takao T. Empirical rate equation for trihalomethanes formation with chlorination of humic substances in water[J]. *Water Research*, 1983, 17(12): 1797—1802.
- [12] Golfinopoulos S K, Xilourgidis N K, Kostopoulou M N, *et al.* Use of a multiple regression model for predicting trihalomethane formation[J]. *Water Research*, 1998, 32(9): 2821—2829.
- [13] Nikolaou A D, Golfinopoulos S K, Arhonditsis G B, *et al.* Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(3): 409—420.
- [14] Rathbun R E. Regression equations for disinfection by-products for the Mississippi, Ohio and Missouri rivers[J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 191(3): 235—244.
- [15] Milot J, Rodriguez M J, Serodes J B. Modeling the susceptibility of drinking water utilities to form high concentrations of trihalomethanes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2000, 60(2): 155—171.
- [16] Cowman G A, Singer P C. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1): 16—24.
- [17] Chang E E, Lin Y P, Chiang P C. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1029—1034.
- [18] Adin A, Katzhendler J, Alkaslassy D, *et al.* Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: A kinetic model[J]. *Water Research*, 1991, 25(7): 797—805.
- [19] 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.
- [20] Golfinopoulos S K, Arhonditsis G B. Quantitative assessment of trihalomethane formation using simulations of reaction kinetics[J]. *Water Research*, 2002, 36(11): 2856—2868.

E-mail: sunfu98@mails. tsinghua. edu. cn

收稿日期: 2004—11—25