

污水再生消毒中三卤甲烷生成影响因素及预测模型

白 洋¹, 韩 芸^{1,2}, 刘超超³, 宋小文⁴, 卓 杨^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学
陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 陕西宇阳石油科技工程有限公司, 陕西
西安 710018; 4. 西安益维普泰环保股份有限公司, 陕西 西安 710077)

摘 要: 针对城市污水再生过程中氯消毒副产物生成的影响因素,以三卤甲烷(THMs)为研究对象,通过对溶解性有机碳(DOC)、温度(T)、pH值、加氯量(Cl_2)和溴离子(Br^-)等影响因素的相关性分析,建立适用于污水再生消毒过程的THMs线性与非线性回归模型,预估再生水中THMs的生成量及变化规律。结果表明,生成的THMs以三氯甲烷(CHCl_3)和二氯一溴甲烷(CHBrCl_2)为主;加氯量(Cl_2)、温度(T)和DOC对THMs的生成起到了促进作用,其中加氯量是影响THMs的关键因子;线性和非线性回归模型对THMs预测的准确率分别达到了89.5%~90.8%和90.8%~94.7%,该模型可为实际生产运行提供一定的指导和借鉴作用。

关键词: 污水再生; 氯消毒; 三卤甲烷; 预测模型; 影响因素

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)21-0081-06

Influence Factors and Prediction Model of Trihalomethane Formation during Disinfection of Reclaimed Water

BAI Yang¹, HAN Yun^{1,2}, LIU Chao-chao³, SONG Xiao-wen⁴, ZHUO Yang^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. Shaanxi Yu Yang Petroleum Technology Engineering Co. Ltd., Xi'an 710018, China; 4. Xi'an Putai Environmental Protection Co. Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: To describe the formation of the by-products during the chlorine disinfection of reclaimed water, correlations between trihalomethanes (THMs) and the temperature (T), pH, dissolved organic carbon (DOC), chlorine dosage (Cl_2) and bromine ion (Br^-) were investigated. Linear and nonlinear regression models for THMs were developed to predict the formation and variation of THMs during the disinfection process. The results showed that the main component of THMs were chloroform (CHCl_3) and dichloromonobromomethane (CHBrCl_2). The main influence factors of THMs formation were chlorine dosage, temperature and DOC. Chlorine dosage was considered as the primary influence factor. The correlation of linear and nonlinear regression models for THMs prediction were 89.5% - 90.8%

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51408458); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07315-001-04); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2016KTZDSF04-02-02); 陕西省自然科学基金资助项目(2017JM5090)

通信作者: 韩芸 E-mail: hanyun@xauat.edu.cn

and 90.8% – 94.7%, respectively. The model could provide some guidance and reference for practical production.

Key words: wastewater reclamation; chlorine disinfection; trihalomethane; prediction model; influence factor

城市污水厂二级出水中仍存在部分难以生物降解的残留溶解性有机物、微生物代谢产物、胞外聚合物、腐殖酸等^[1],其含量远高于地表水中含量且成分更复杂,在污水再生氯消毒过程中将作为前体物质导致再生水中各类消毒副产物(DBPs)的生成^[2]。目前已知的DBPs高达600多种^[3],其中含量最高的三卤甲烷(THMs)占DBPs的20.1%^[4]。当再生水回用到生态水环境时,会对水中动、植物产生多种毒理作用,进而通过食物链或水循环导致人类健康风险。

再生水消毒过程中THMs的生成受多种因素影响,如前体物质的类型和浓度、加氯量、温度(T)、pH值、溴浓度和反应时间等,且在任何形式的氯消毒过程中THMs都较易生成^[5]。目前,关于消毒副产物生成动力学主要针对饮用水中DBPs预测模型的研究,如Sohn等^[6]借助USEPA数据库,综合考虑各种影响因素,建立了适用于饮用水中DBPs的预测模型;Golfinopoulos等^[7]对希腊某地饮用水厂的出厂水进行了分析,建立了THMs的多元线性回归模型;Hong等^[8]以东江河作为饮用水源,采用控制变量建立了THMs的多元回归模型。

目前针对再生水消毒副产物生成动力学的研究较少,加之THMs检测仪器和手段较复杂,大多数再生水厂缺乏对水中THMs的常规检测 and 数据分析。因此,有必要利用水质、消毒条件等常规指标与THMs浓度之间建立相关模型,以便更好地掌握和预估再生水中的THMs浓度。

1 材料与方法

1.1 试验用水及装置

试验用水取自西安市某城市污水处理厂的二沉池出水,该污水厂采用倒置A²/O工艺,试验期间污水厂运行正常。

污水再生处理试验装置(见图1)主要包括混凝、沉淀、过滤和消毒部分,主要参数如下:处理水量为15 L/h;搅拌14 min、沉淀30 min、消毒30 min;絮凝剂选用PAC和PAM;采用次氯酸钠进行消毒,终止剂采用硫代硫酸钠。设置两个采样点:①滤池出

水,②消毒后出水。取样后现场测定温度、pH值和余氯等指标,水样置于聚四氟乙烯瓶中,于0~4℃下避光保存、待测。

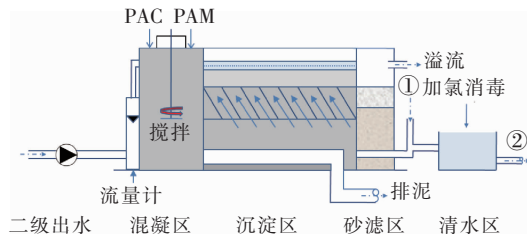


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

1.2 分析项目及方法

THMs采用自动顶空进样器-气相色谱法测定,气相色谱为PE Clarus600(ECD检测器,Elite-130 m×0.32 mm×0.25 μm石英毛细管柱)^[9];溶解性有机碳(DOC)采用TOC测定仪测定;Br⁻浓度采用皖仪6100离子色谱测定仪测定;pH值和余氯分别采用便携式pH测定仪和余氯测定仪测定。

1.3 消毒模型的建立及评价

常见的THMs包括CHCl₃、CHBrCl₂、CHBr₂Cl和CHBr₃,这些指标在水样中的含量不均衡,本试验水样中CHBr₂Cl和CHBr₃的浓度大部分低于检出限,因此仅选用THMs、CHCl₃和CHBrCl₂建立各指标的预测模型。THMs的多元回归模型由SPSS24.0建立,具体步骤包括:多元线性回归数学模型的建立、最小二乘估计和显著性检验;非线性回归模型的建立,具体步骤包括:确定非线性回归模型的基本形式、估算参数起始值、迭代算法寻求使得残差平方和达到最小的参数估计值。

将滤池出水的DOC、pH值、温度、Br⁻和加氯量作为模型的自变量,THMs作为因变量,使用线性和非线性回归模型预测再生水消毒过程中产生的THMs。由于与再生水相关的THMs反应动力学模型较少,因此借鉴国内外饮用水相关模型^[7-8,10-12]来建立再生水预测模型。采用实测值和预测值之间的关系进行模型评价,包括:显著性检验、内部验证法、实测值和预测值的偏相关关系。

2 结果与讨论

2.1 装置运行及水质测定结果

对水样的 DOC、温度(T)、pH 值、加氯量(Cl_2)、溴离子(Br^-)和 THMs 等指标所测得的数据进行统计,结果见表 1。

表 1 各个指标的变化范围、均值和标准差

Tab. 1 Variation range, mean value and standard deviation of each index

项 目		最小值	最大值	平均值	标准差
滤池出水	温度/℃	4.80	27.20	16.40	5.89
	pH 值	7.61	8.56	7.97	0.14
	DOC/(mg·L ⁻¹)	3.39	7.05	5.16	0.82
	加氯量/(mg·L ⁻¹)	5.43	12.00	8.77	1.51
	Br ⁻ /(mg·L ⁻¹)	0.59	0.70	0.64	0.03
消毒后出水	CHBrCl ₂ /(μg·L ⁻¹)	8.66	23.31	12.87	3.68
	CHCl ₃ /(μg·L ⁻¹)	23.21	72.30	44.95	13.52
	THMs/(μg·L ⁻¹)	33.52	98.01	56.73	16.65

为了掌握不同季节各个指标对再生水消毒过程中 THMs 生成量的影响,试验从 2016 年 4 月开始到 12 月底结束,历时 8 个月,样品数 76 个。二级出水

水质:DOC 为 11.21 mg/L 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 0.22 mg/L 、 UV_{254} 为 0.16 cm^{-1} 、 Br^- 为 0.65 mg/L 。

由表 1 可知,THMs 的浓度变化范围为 $33.52 \sim 98.01 \mu\text{g/L}$,其中 CHCl_3 和 CHBrCl_2 分别为 $23.21 \sim 72.30 \mu\text{g/L}$ 和 $8.66 \sim 23.31 \mu\text{g/L}$ 。THMs 中 CHCl_3 含量最高,该结果和 Wang 等^[13]对再生水中 THMs 生成规律的研究结果相近。

2.2 回归模型中 THMs 与各因素之间的关系

THMs 的多元回归模型公式、 R^2 和 P 值如表 2 所示,THMs 和各影响因素之间的偏相关关系如表 3 所示。当某影响因素与 THMs 的生成呈正相关,则该影响因素的系数为正值,反之系数为负值;并且影响因素对 THMs 的生成影响越大,相应的偏相关系数也越大,反之亦然。由表 2 中模型公式可以看出,THMs 的生成与温度(T)、pH 值、DOC、加氯量(Cl_2)和溴离子(Br^-)均呈正相关,这些影响因素对 THMs 的生成均起到了促进作用。由表 3 可以大致判断影响 THMs 生成的关键因子。

表 2 预测模型公式及检验结果

Tab. 2 Prediction model formula and test results

模型公式			R^2	P 值
L	$C_{\text{THMs}} = -188.677 + 0.351T + 8.428\text{pH} + 6.149\text{DOC} + 7.330[\text{Cl}_2] + 122.004[\text{Br}^-]$		0.808	<0.000 1
	$C_{\text{CHCl}_3} = -132.916 + 0.138T + 5.628\text{pH} + 4.721\text{DOC} + 6.141[\text{Cl}_2] + 77.881[\text{Br}^-]$		0.821	<0.000 1
	$C_{\text{CHBrCl}_2} = -47.319 + 0.156T + 2.696\text{pH} + 1.083\text{DOC} + 1.564[\text{Cl}_2] + 26.823[\text{Br}^-]$		0.708	<0.000 1
NL	$C_{\text{THMs}} = 0.689T^{0.078} \text{pH}^{0.683} \text{DOC}^{0.606} [\text{Cl}_2]^{1.092} [\text{Br}^-]^{1.261}$		0.823	
	$C_{\text{CHCl}_3} = 0.477T^{0.028} \text{pH}^{0.486} \text{DOC}^{0.635} [\text{Cl}_2]^{1.263} [\text{Br}^-]^{0.890}$		0.827	
	$C_{\text{CHBrCl}_2} = 0.026T^{0.215} \text{pH}^{1.591} \text{DOC}^{0.494} [\text{Cl}_2]^{1.014} [\text{Br}^-]^{1.503}$		0.785	

注:“L”代表线性回归、“NL”代表非线性回归;非线性回归采用显著性说明统计学问题没有实际意义。

表 3 THMs 生成与各影响因素之间的偏相关关系

Tab. 3 Partial correlations between THMs yields and influence factors

项 目	T	pH 值	DOC	加氯量	Br^-
THMs	0.232	0.140	0.500	0.850	0.386
CHCl_3	0.119	0.119	0.492	0.865	0.323
CHBrCl_2	0.377	0.171	0.364	0.798	0.334

加氯量是影响 THMs 生成的关键因素,已有研究发现,在消毒过程中 DBPs 的生成量随加氯量的增加而增加,其中 THMs 增加量最多^[11,14]。结果表明,加氯量与 CHCl_3 的偏相关系数最高,为 0.865,而与 CHBrCl_2 的偏相关系数最低,为 0.798。

温度与 THMs 生成量之间的偏相关系数均小于 0.4,说明温度对 THMs 生成的影响较小。Hua 等^[14]研究表明,在理想条件下温度对 THMs 生成的

影响较大,随着温度的升高,THMs 生成量增加。在理想条件下温度和 THMs 的生成量呈线性关系,而在开放系统中温度和 THMs 的生成不存在线性关系。Garcia-Villanova 等^[15]的研究得出,温度 < 18.97°C 时,温度对 THMs 的生成起到促进作用,而当温度 > 18.97°C 时,THMs 的挥发速率高于 THMs 的生成速率,导致其浓度急剧降低。由于本研究在开放体系中进行,实际温度范围为 $4.8 \sim 27.2^{\circ}\text{C}$,因此 THMs 生成量和温度的相关性较低。

由表 3 可知,THMs 生成量与 pH 值的偏相关系数较低。成嘉蕾等的研究结果表明芳香类蛋白质是再生水中的主要前体物质,而芳香类蛋白质的主要组成为色氨酸和酪氨酸^[9,16]。Panzi Abdullah 等^[12]在研究中得出 HClO 的解离在低 pH 值条件下受到抑制,进而导致 HClO 浓度升高及 ClO^- 浓度降低。

由于卤代反应是 THMs 生成过程的关键步骤, ClO^- 浓度下降将引起 THMs 生成量下降, 导致 THMs 与 pH 值的相关性较低。

与饮用水相比, 再生水中 DOC 的分子质量更小^[17], 且 DOC 中的亲水性有机物组分高达 60%。Chang 等^[18]的研究表明: 亲水性组分的三卤甲烷生成势 (THMFP) 仅为疏水性组分的 50%, 因此亲水性有机物对 THMs 生成的贡献小, 从而导致两者之间的偏相关系数较低。

Li 等^[19]研究表明只要水中含有溴离子, 就会生成含溴的 THMs (Br-THMs), 但是反应时间是影响 Br-THMs 浓度的最主要因素, 只有反应时间足够长才会生成较高浓度的 Br-THMs。本试验仅考虑污水再生消毒过程中 THMs 的生成量, 不考虑再生水消毒后 THMs 的变化, 所以在有限的消毒时间内 (30 min), 生成 Br-THMs 的量是较低的, 进而使得二者的偏相关系数较低。

2.3 模型评价

研究建立的 THMs 回归模型的 R^2 值在 0.708 ~ 0.827 之间 (见表 2), 线性回归模型的 P 值都小于 0.000 1。Chowdhury 等^[20]研究表明 DBPs 回归模型的正常 R^2 值在 0.28 ~ 0.98 之间, 并且结果显示实测值和预测值之间并无明显偏差 (见表 4), 说明该 THMs 模型方程较好地描述了试验数据。采用内部验证法评估模型的预测能力, 见表 4。

表 4 内部验证法评估模型的预测能力

Tab.4 Evaluation of models by internal verification %

项 目	线性回归模型			非线性回归模型		
	THMs	CHCl_3	CHBrCl_2	THMs	CHCl_3	CHBrCl_2
准确率	90.8	90.8	89.5	94.7	90.8	92.1
极端值发生率	1.32	1.32	0	0	0	0

线性回归模型中, THMs 的预测准确率 (准确值: 预测值和实测值的误差 < 25%^[21]) 为 89.5% ~ 90.8%, 出现极端值 (极端值: 预测值和实测值的误差 > 40%^[21]) 的几率为 0 ~ 1.32%。在非线性回归模型中, THMs 的预测准确率为 90.8% ~ 94.7%, 出现极端值的几率为零。可以得出, 两个模型的预测准确率都较高, 并且非线性回归模型的预测能力优于线性回归模型的预测能力。

实测值与线性回归模型和非线性回归模型预测值的关系见图 2。可知, 无论是线性回归模型还是

非线性回归模型, 实测值和预测值的相关系数 R^2 均在 0.80 ~ 0.91 之间 (≥ 0.80), 说明存在较高的相关性。在 THMs 和 CHCl_3 预测模型中, 实测值和预测值的 k 值 (实测值和预测值拟合曲线的斜率, k 值越接近 1 说明预测值的准确度越高) 均大于 0.80; 在 CHBrCl_2 预测模型中, 实测值和预测值的 k 值略低, 介于 0.70 ~ 0.80 之间, 说明 THMs 和 CHCl_3 的预测模型总体上优于 CHBrCl_2 的预测模型。

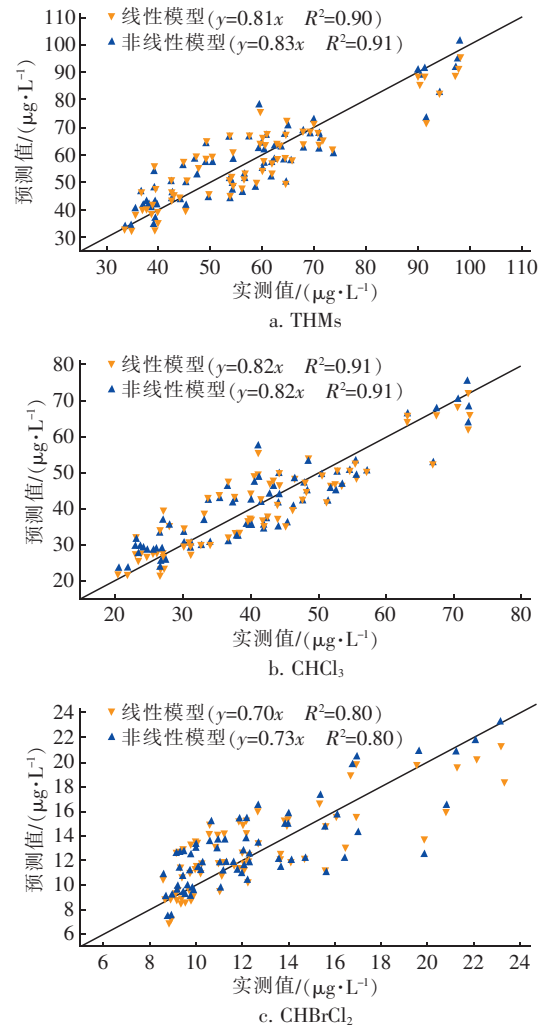


图 2 实测值和多元回归模型预测值的关系

Fig.2 Relationship between observed and predicted values of multiple regression models

3 结论

① 在污水处理厂二级出水消毒过程中, THMs 的生成与温度、pH 值、DOC、加氯量和溴离子含量均呈正相关, 说明在该试验中这些影响因素对 THMs 的生成均起到了促进作用。

② 在本试验中加氯量是影响 THMs 生成的关

键因素,其他影响因素与 THMs 的偏相关系数较低。

③ 在本试验的 THMs 预测模型中,非线性回归模型较线性回归模型可靠,并且 THMs 和 CHCl_3 的预测模型总体优于 CHBrCl_2 的预测模型。

参考文献:

- [1] 韩芸,周学瑾,彭党聪,等. 污水厂出水 DOM 各组分的荧光特性及其 THMFP[J]. 中国给水排水,2011,27(21):19-22.
Han Yun, Zhou Xuejin, Peng Dangcong, *et al.* Fluorescence characteristic and THMFP of DOM fractions in secondary effluent [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(21): 19-22 (in Chinese).
- [2] 徐鹏,聂长鑫,苏功军,等. 基于动力学的消毒副产物预测模型的建立与检验[J]. 中国给水排水,2017,33(15):42-46,51.
Xu Peng, Nie Changxin, Su Gongjun, *et al.* Establishment and test of a kinetic disinfection byproducts prediction model [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(15): 42-46, 51 (in Chinese).
- [3] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, *et al.* Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research [J]. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2007, 636 (1/3): 178-242.
- [4] Ratola N, Cincinelli A, Alves A, *et al.* Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review[J]. J Hazard Mater, 2012, 239/240: 1-18.
- [5] Krasner S W, Westerhoff P, Chen B Y, *et al.* Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(8): 2911-2918.
- [6] Sohn J, Amy G, Cho J, *et al.* Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products[J]. Water Res, 2004, 38(10): 2461-2478.
- [7] Golfinopoulos S K, Arhonditsis G B. Multiple regression models: A methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics[J]. Chemosphere, 2002, 47(9): 1007-1018.
- [8] Hong H C, Liang Y, Han B P, *et al.* Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water) [J]. Science of the Total Environment, 2007, 385(1/3): 48-54.
- [9] 成嘉蕾. 城市污水再生氯消毒过程中消毒副产物的生成及工艺控制[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2014.
Cheng Jialei. Disinfection By-products Formation and Control during Chlorine Disinfection in Municipal Wastewater Reclamation Process [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014 (in Chinese).
- [10] Uyak V, Ozdemir K, Toroz I. Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoirs [J]. Science of the Total Environment, 2007, 378(3): 269-280.
- [11] 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.
- [12] Panzi Abdullah M, Yew C H, bin Ramli M S. Formation, modeling and validation of trihalomethanes (THM) in Malaysian drinking water: a case study in the districts of Tampin, Negeri Sembilan and Sabak Bernam, Selangor, Malaysia [J]. Water Res, 2003, 37: 4637-4644.
- [13] Wang F, Gao B Y, Ma D F, *et al.* Effects of operating conditions on trihalomethanes formation and speciation during chloramination in reclaimed water [J]. Environ Sci Pollut Res, 2016, 23(2): 1576-1583.
- [14] Hua G H, Reckhow D A. DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature [J]. J AWWA, 2008, 100(8): 82-95.
- [15] Garcia-Villanova R J, Garcia C, Alfonso Gomez J, *et al.* Formation, evolution and modelling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. At the municipal treatment utilities [J]. Water Res, 1997, 31(6): 1299-1308.
- [16] 李安. 氨基酸的氯化消毒副产物生成势及途径[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.
Li An. The Chlorination Disinfection By-products Formation Potential and Pathway of Amino Acids [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011 (in Chinese).

(下转第 91 页)