

文章编号: 2095—0411 (2013) 03 - 0024 - 04

供水管网中三卤化物生成的预测模型研究^{*}

徐 剑¹, 张凤娥¹, 夏文楠², 陈春芳², 李 源¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州市通用自来水有限公司, 江苏 常州 213000)

摘要: 对南方某城市的供水管线布控监测点, 以实测的相关水质数据为基础, 在分析讨论前人提出的三卤化物 (THMs) 回归预测模型的基础上, 采用多元线性和幂指数回归法建立了三卤化物生成的预测模型, 较准确的预测了其生成量。

关键词: 供水管线; 三卤化物; 预测; 模型对比; 模型建立

中图分类号: TU 991

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2013.03.007

Research on the Prediction Model of THMs in Water Supply Network

XU Jian¹, ZHANG Feng-e¹, XIA Wen-nan², CHEN Chun-fang², LI Yuan¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Changzhou CGE Water Co., Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: In this paper, monitoring points were dispatched in the actual water supply pipeline in a southern city. On the basis of the water quality indicators from these points, three regression prediction models of THMs which had been established were compared and analyzed to verify the applicability. Thus, multiple linear and exponent regression was used to establish the prediction model of THMs, which could predict its formation accurately.

Key words: water supply pipeline; THMs; prediction; model comparison; model establishment

加氯消毒是目前我国生活饮用水净化工艺中普遍的工艺环节。在水中加氯消毒生成三卤化物 (THMs), 其主要成分由三氯甲烷 (CHCl_3)、一溴二氯甲烷 (CHBrCl_2)、二溴一氯甲烷 (CHBr_2Cl) 和三溴甲烷 (CHBr_3) 组成, 其毒性大小排列顺序 $\text{CHBrCl}_2 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHCl}_3 > \text{CHBr}_3$ 。研究发现三卤化物影响神经系统, 并会引发肝、肾和生殖系统的癌症^[1-3]。因此预测三卤化物在管网中各点的生成量, 对保证饮用水安全具有现实和实际意义。

以南方某城市二次供水管网为实例, 根据实际供水管线布控监测点, 获取的相关水质数据, 采用

多元线性和非线性的幂指数回归建立三卤化物生成的预测模型, 预测其在管网中的生成量, 为饮用水的安全提供理论保障。

1 材料与方法

1.1 布点位置与测试指标

以某市供水管网为研究对象, 在全面调查分析的基础上, 以水厂-输水管-增压站-配水管-管网末梢进行布点, 现场取样分析。各监测点情况见表 1。

氯消毒产物主要是由水中的氯和有机物反应生

^{*} 收稿日期: 2013 - 03 - 01

作者简介: 徐剑 (1989—), 男, 江苏无锡人, 硕士生; 通讯联系人: 张凤娥。

成的, 故水中有机物和氯的质量浓度将直接影响三卤化物的生成量。其次考虑到 pH 对反应有一定的影响^[4-5]。因此主要测试水质参数有: 总有机碳、余氯、pH、接触时间 t 和三卤化物。

主要测试方法: 总有机碳 (TOC 分析仪); 余氯 (邻联甲苯胺比色法); pH (pH 计); 接触时间 t (管道距离/管道流速); 三卤化物 (顶空气相色谱法)。

表 1 监测点的布控

Table 1 The distribution of the monitoring points

编号	采样点	与水厂距离/m
1	输水管采样点 1	6 400
2	输水管采样点 2	11 000
3	加压站进水管	17 000
4	加压站出水管	17 010
5	配水管线采样点 1	18 631
6	配水管线采样点 2	20 305
7	管网末梢	21 655

1.2 预测方法

预测方法是通过回归分析, 寻找预测对象与影

表 2 三卤化物回归模型

Table 2 The regression models for THMs

序号	模型公式	R^2	实验方式
1	$\rho(\text{THMs})=0.008\ 2\ (\text{pH}-2.8)\ \rho(\text{TOC})\ \rho(\text{Cl}_2)^{0.25}t^{0.36}$	NR	Lab
2	$\rho(\text{THMs})=\rho(\text{THMs}_0)+7.01\ (\text{pH}-2.3)^{0.11}\ \rho(\text{TOC})^{1.06}t^{0.764}$	0.90	Field
3	$\rho(\text{THMs})=12.7\rho(\text{TOC})^{0.291}\rho(\text{Cl}_2)^{-0.072}t^{0.271}$	0.94	Lab

说明: 式中 TOC 为总有机碳; Cl_2 为余氯; t 为接触时间。

由表 2 可知, 三卤化物回归模型的主要影响因素为 TOC、余氯和反应接触时间 t , 同时也受 pH 等因素的影响。

回归模型主要以其影响因素为底数的指数函数, 此类模型的准确性和精度与所选取的 THMs 的影响因素个数和种类有关。

以实验检测数据 (TOC、余氯、pH 和接触时间 t 分别代入各模型, 预测 THMs 的质量浓度, 实测数据见表 3。

表 3 监测点实测数据

Table 3 The measured data of the monitoring points

	t	pH	余氯	$\rho(\text{TOC})\ /\ (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{THMs})\ /\ (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1	51	7.55	0.3	1.629 1	15.924 72
2	86	7.6	0.27	1.883 2	18.314 93
3	218	7.65	0.2	1.725 9	20.491 15
4	348	7.6	0.6	1.134 7	23.350 25
5	446	7.73	0.4	1.156 2	24.812 23
6	507	7.79	0.35	1.23	28.609 72
7	637	7.85	0.25	1.1	34.510 39

获得的预测结果与实测 THMs 数值绘成图 1、

响因素之间的因果关系, 建立回归模型进行预测。该方法是通过自变量 (影响因素) 来预测响应变量 (预测对象) 的, 所以自变量的选取是至关重要的。过多的自变量不仅会使计算量增加、模型稳定性退化, 还会增加误差。其主要公式:

$$Y=\hat{\beta}_0+\hat{\beta}_1x_1+\hat{\beta}_2x_2+\cdots+\hat{\beta}_kx_k$$

(1)

其中变量 Y 与 $x_1, x_2, \cdots x_k$ 之间线性关系的密切程度可用复相关系数 R^2 度量, R^2 越大, 其线性相关程度越高。

2 预测模型研究

2.1 现有回归模型对比验证

目前, 国内外学者对三卤化物的生成模型研究主要集中在对不同水质试验而积累的数据进行统计和回归得到的经验模型。研究者提出的三卤化物的回归模型^[6-9]见表 2。

图 2、图 3, 进行对比。

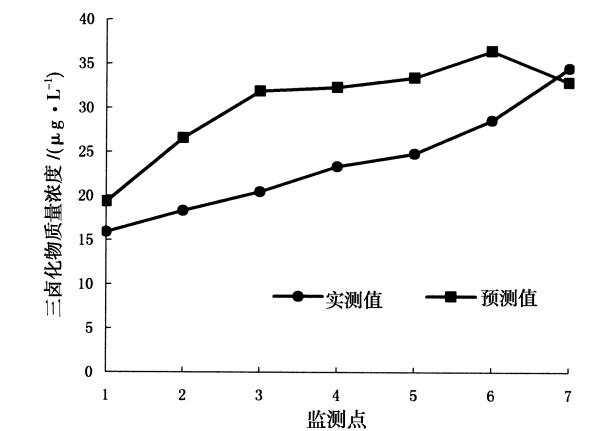


图 1 模型 1 预测与实测值对比图

Fig. 1 The comparison of predictive value and measure value in model 1

由图 1、图 2、图 3 可见, 模型的预测值与实际值存在较大的偏差, 不能准确预测其生成量。从图 1 中可以看出初始质量浓度和最终质量浓度比较接近实测值, 其他部分预测值都比实际质量浓度大, 应该是受 pH 的影响较大。图 2 中三卤化物的

质量浓度随着时间的变化偏离了实际值，主要原因是其初始质量浓度的变化影响了其变化曲线。图 1 和图 3 曲线变化情况相似，在模型 3 中没有考虑 pH 的影响。因此，3 种模型都不能对该管网中的三卤化物产量进行有效的预测，需要重新建立模型。

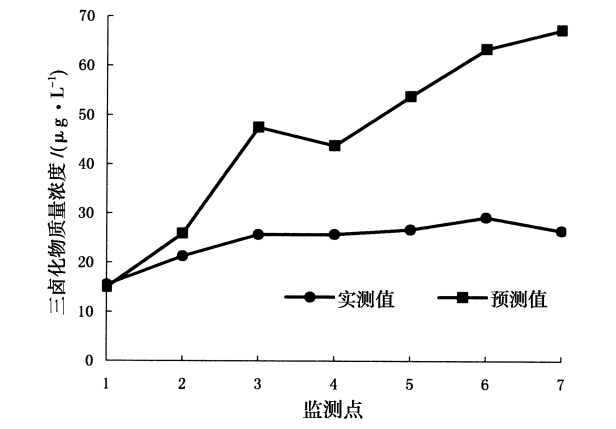


图 2 模型 2 预测与实测值对比图

Fig. 2 The comparison of predictive value and measure value in model 2

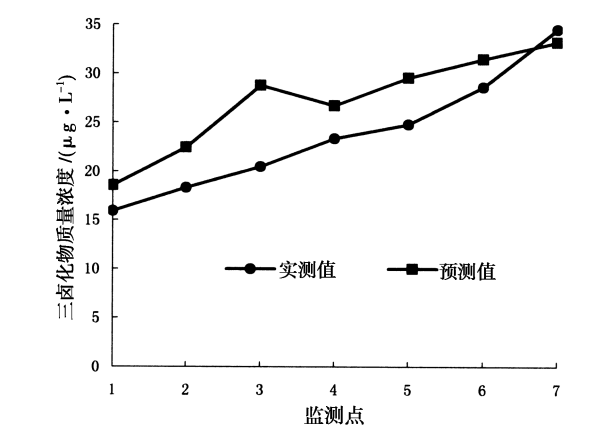


图 3 模型 3 预测与实测值对比图

Fig. 3 The comparison of predictive value and measure value in model 3

2.2 模型建立

在前人构建上述模型的基础上，通过 MATLAB 对实测的数据进行多元线性回归和非线性的幂指数回归^[10]。

通过近一年测试获得的 8 次数据，利用前面的数据做回归，最后一次的数据进行预测。以 TOC、余氯、接触时间 t 、pH 这 4 个参数作变量，建立三卤化物的多元线性回归方程：

$$y=a_0+a_1x_1+a_2x_2+a_3x_3+a_4x_4 \tag{2}$$

其中， a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 为系数。通过最小二乘的原理构造的线性函数：

$$\rho \text{ (THMs)}=100.14+4.368\rho \text{ (TOC)}-5.354 \ 3\rho$$

$$(\text{Cl}_2)+0.04t-12.227 \ 6\text{pH} \tag{3}$$

其相关系数 $R^2=0.9695$ ， $P<0.05$ 。将模型的预测值和实测值进行比较，结果见表 4。

表 4 线性模型三卤化物实测值和预测值的比较

Table 4 The comparison of predictive value and measure value in linear model 4

	实测值	预测值	绝对误差	相对误差/%
1	15.924 72	15.401 35	0.523 3	3.28
2	18.314 93	17.468 65	0.846 2	4.62
3	20.491 15	21.835 31	−1.344 1	6.56
4	23.350 25	22.924 79	0.425 4	1.82
5	24.812 23	26.430 17	−1.617 9	6.53
6	28.609 72	28.734 04	−0.124 3	0.43
7	34.510 39	33.178 59	1.331 8	3.86

为了提高模型的精度，同时避免建立线性模型的单一性，参照之前建立的模型，建立了非线性的幂指数模型：

$$y=k\cdot x_1^{\alpha}\cdot x_2^{\beta}\cdot x_3^X\cdot x_4^{\gamma} \tag{4}$$

为模型便于计算，对方程两边取对数得到：

$$\log y=\log k+\alpha\log x_1+\beta\log x_2+X\log x_3+\gamma\log x_4 \tag{5}$$

同样以上述数据进行回归，获得表达式：

$$\begin{aligned} \rho \text{ (THMs)}&=9.99\times10^{-19}\cdot\rho \text{ (TOC)}^{-0.0073}\cdot \\ &\rho \text{ (Cl}_2\text{)}^{-0.0435}\cdot t^{-0.039\ 7}\cdot \text{pH}^{21.928} \end{aligned} \tag{6}$$

其相关系数 $R^2=0.9695$ ，发现建立的模型中 pH 的变化对其产生极大的影响，从验证数据中发现 pH 在 7~8 之间 所以对 pH 进行调整，选择 (pH-7) 作为变量来进行回归，得：

$$\begin{aligned} \rho \text{ (THMs)}&=77.23\cdot\rho \text{ (TOC)}^{-0.125\ 7}\cdot\rho \\ &(\text{Cl}_2)^{-0.074\ 4}\cdot t^{-0.086\ 3}\cdot (\text{pH}-7)^{2.113\ 7} \end{aligned} \tag{7}$$

其相关系数 $R^2=0.999\ 5$ ， $P=0.038<0.05$ 。将模型的预测值和实测值进行比较，结果见表 5。

表 5 幂指数模型三卤化物实测值和预测值的比较

Table 5 The comparison of predictive value and measure value in exponent model

	实测值	预测值	绝对误差	相对误差/%
1	15.924 72	15.957 06	−0.032 3	0.20
2	18.314 93	18.149 74	0.165 2	0.9
3	20.491 15	20.514 89	−0.023 7	0.12
4	23.350 25	16.156 02	7.194 2	30.8
5	24.812 23	24.628 92	0.183 3	0.749
6	28.609 72	28.854 26	−0.244	0.85
7	34.510 39	34.350 86	0.159 5	0.46

2.3 线性模型和幂指数模型对比

图 4 为线性 和幂指数模型对管网沿线各点的模拟对比图。

从两种模型应用效果来看，两种模型都能够达

到预测的精度要求。从两者的拟合精度来看,非线性回归的效果要略优于线性回归预测模型,其相关系数 0.999 5。而从预测精度来看,线性回归的效果要优于非线性回归预测模型,预测误差的范围比较小。非线性模型预测在大部分点的效果很好,在个别点存在较大的偏差,可能是在加氯的情况下,其指数的变化较线性的产生了更大的变化。可认为两种方法建立起来的水质模型预测效果基本相当,都能应用于实际。

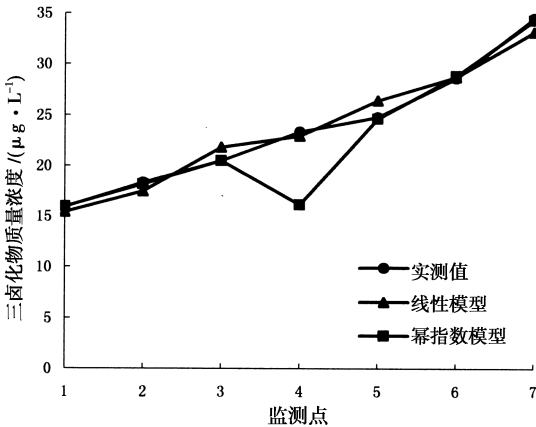


图 4 线性和幂指数回归结果预测对比图

Fig. 4 The comparison of the result of the linear model and the exponential model

3 结 论

- (1) 现有的模型无论是实验室数据建立所得还是实际管网测试建立的,对该地区的预测明显偏离其实际的质量浓度,不适用于该地区供水管网的预测。
- (2) 多元线性和幂指数回归模型都能满足精度要求,幂指数回归效果更好,相关系数达到 0.999

5;线性回归精度更高,其误差在 10%以内。线性模型更适用于实际管网的模拟。

(3) 在多元回归中选取不同的参数范围(减小 pH)影响到其系数相关性,在以后研究中可以考虑对数据取对数、归一化等方法提高其相关性以及其精度。

参考文献:

[1] 陈超, 张晓健, 何文杰. 顺序氯化消毒控制卫生学指标的效果 [J]. 中国给水排水, 2005, 21 (10): 11 - 15.

[2] 魏建荣. 饮用水中消毒副产物研究进展 [J]. 卫生研究, 2004, 33 (1): 115 - 118.

[3] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by - products [J]. Wat Sci Tech, 1999, 40 (9): 25 - 30.

[4] 宋琳, 仇荣亮. 常规处理工艺中加氯方式和三氯甲烷的变化规律研究 [J]. 中国给水排水, 2005, 31 (10): 28 - 30.

[5] 方华、吕锡武. 配水管网中生物稳定性和消毒副产物的变化及相关性 [J]. 环境科学, 2007, 28 (9): 2030 - 2034.

[6] Rehan Sadiq, Manuel J, Rodriguez. Disinfection by - products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review [J]. Science of the Total Environment, 2004, 321: 21 - 46.

[7] 严烈, 徐斌. 饮用水中典型氯化消毒副产物生成模型的研究进展 [J]. 净水技术, 2010, 29 (1): 16 - 22.

[8] 郭诗文. 管网中基于余氯衰减的三卤甲烷动力学模型研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.

[9] 陈鑫. 黄浦江为水源的水厂不同工艺点和管网水中 THMs、HAAs 消毒副产物生成模型和转归模型的建立 [D]. 上海: 复旦大学, 2010.

[10] 王杨. 给水管网中消毒副产物卤乙酸的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.