

配水管网中与有机物反应的余氯衰减动力学模型

周建华¹, 赵洪宾¹, 薛罡² (1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, E-mail: jianhuazhou@sina.com; 2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051)

摘要: 提出一级二级反应组合动力学模型, 用大量实验数据拟合模型中的参数, 模拟配水管网系统中余氯衰减的水体消耗部分. 该模型定量反应了温度 T 、初始氯浓度 c_0 和 TOC 与余氯衰减之间的复杂关系. 除初始阶段外, 组合模型可简化为一级反应模型; T 、TOC 和 c_0 与余氯衰减之间的关系分别可简化为指数关系、正线性关系和负线性关系. 该模型较好地解释了余氯衰减在初始阶段进行相对较快这一现象. 实验数据验证的结果表明: 该组合模型与实验数据吻合良好, 优于传统的一级反应模型.

关键词: 配水管网; 余氯衰减; 水体衰减; 动力学模型

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)03-05-0045

A Kinetic Model of Chlorine Decay Reacting with Organics in Water Distribution Systems

Zhou Jianhua¹, Zhao Hongbin¹, Xue Gang² (1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China E-mail: jianhuazhou@sina.com; 2. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: A combined first and second-order model was developed to describe the bulk decay of chlorine in water distribution systems. The parameters of model were determined by deriving the best fit with a lot of experimental data. The complex relationships between bulk decay and the temperature, the initial chlorine concentration and TOC were quantitatively described in the model. Except for the initial stages the combined model can be simplified into the first-order model and these relationships can be simplified into a linear increase with TOC, a linear decrease with initial chlorine concentration and an exponential relationship with the temperature. The model also explained why chlorine decays more rapidly in the initial stages. The accuracy of model was verified by using the experimental data. The results showed that the combined model has better agreement with the experimental data than the conventional first-order model.

Keywords: water distribution systems; chlorine decay; bulk decay

氯作为给水处理中的消毒剂, 不仅可以杀灭水体中的细菌, 还可与管网水中的有机物、管壁附着的生物膜和管壁材料等反应. 配水管网的复杂性和余氯消耗反应的不确定性, 使得氯虽然已被广泛使用, 但其衰减机理还不非常明确. 因此, 许多学者进行大量研究, 提出了经验和半经验的氯衰减动力学模型^[1]. 一般地, 氯在管网中的衰减可分为水体消耗和管壁消耗 2 部分, 并假设为一级反应, 其模型如下^[2-4]:

$$dc/dt = -kc$$

$$k = k_b + k_f k_w / r_h (k_f + k_w)$$

其中, c 为水体中余氯浓度, k 是总衰减系数, k_b

是水体衰减系数, k_f 是传质系数, k_w 是管壁衰减系数, r_h 为水力半径. 实验结果表明: k_b 与水体中有机物、初始氯的浓度以及温度等有关, 但一级反应模型难以解释氯在初始阶段衰减较快这一现象^[5,6]. 为此, Dhar marajah^[7]和 Qualls^[8]建立两段一级模型, 分别用于氯投加后的初始阶段和剩余阶段. Fang Hua^[9]提出一级二级反应组合模型, 较好地解释了初始阶段氯衰减较

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50178023)

作者简介: 周建华(1975~), 男, 博士研究生, 研究方向为给水系统优化.

收稿日期: 2002-06-07; 修订日期: 2002-09-23

快现象,但未能在模型中考虑温度、初始氯浓度以及有机物浓度对 k_3 的影响,而是将衰减系数视为常数。

管壁消耗的氯主要决定于氯在管道水体中的传质系数 k_f ^[5]。因此,本文仅研究水体消耗部分,即 k_3 。考虑温度、反应物浓度以及初始氯浓度等因素影响,建立水体消耗部分的一级二级反应组合动力学模型,定量反应了衰减常数与各影响因素之间的关系,并可以解释氯在初始阶段衰减进行相对较快现象。用大量的实验数据拟合模型中的参数,并验证了模型的准确性,其预测结果优于传统的一级反应模型。

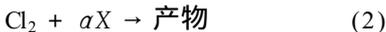
1 氯衰减动力学

氯可以与水体中的天然有机物反应(NOM)。在传统的一级模型中,一般假设氯的衰减与有机物的浓度无关,但前人的实验结果表明有机物的浓度对氯衰减速率有显著影响。为此,将水体中与氯反应的反应物(主要是NOM)引入模型。如果已知化学反应物的组成、反应速率和浓度等,就可以建立氯衰减动力学模型。实际上,管网水体中与余氯反应的物质组成和相应的反应机理难以掌握。因此,一个可行的方法是引入等价化合物概念,建立一个综合的化学反应式^[9],则:

$$\frac{dc}{dt} = -k_0 c [X] \quad (1)$$

其中, $[X]$ 为水体中 NOM 的浓度; k_0 为反应速率常数。

为寻找 X 和 c 之间的关系,假设下面的反应发生:



α 不是常量,随有机物的组成等变化。但由于反应速率常数 k_0 是建立在一个综合反应的基础上,因此 α 可假设为常量,前人已经作过这一假设^[10]。 Δc 和 $\Delta [X]$ 分别为在时刻 t 消耗的氯和反应物的关系:

$$\Delta c = \frac{1}{\alpha} \Delta [X] = \frac{1}{\alpha} ([X_0] - [X]) \quad (3)$$

其中, c_0 和 $[X_0]$ 是氯和反应物的初始浓度。式(1)可表示为:

$$dc/dt = -k_0 c ([X_0] - \alpha c_0 + \alpha c) \quad (4)$$

k_0 可用 Arrhenius 方程表示^[11]:

$$k_0 = A e^{-E/RT} \quad (5)$$

水样的初始 TOC 值可以指示水体中 NOM 的初始值 $[X_0]$, 即 $[X_0] = m \text{TOC}$, 其中 m 为反映 TOC 和 X 之间比例的系数。因此,式(4)可表示为:

$$dc/dt = -A(m\text{TOC} - \alpha c_0) e^{-E/RT} c - A\alpha e^{-E/RT} c^2 \quad (6)$$

对方程(6)积分得到:

$$\frac{1}{c} + \frac{k_2}{k_1} = \left[\frac{1}{c_0} + \frac{k_2}{k_1} \right] e^{k_1 t} \quad (7)$$

其中:

$$k_1 = (m\text{TOC} - \alpha c_0) A e^{-E/RT} \quad (7a)$$

$$k_2 = A\alpha e^{-E/RT} \quad (7b)$$

由于反应物的组成和浓度未知,因此通过实验拟合确定参数 A , m 和 E/R 。

通过分析以上模型的推导过程,可以得到以下结论:

(1) 由于管网中水体消耗而导致的余氯衰减可以用一个组合的一级二级反应模型 $dc/dt = -k_1 c - k_2 c^2$ 表示,这不同于传统的一级反应模型 $dc/dt = k_1 c$ 。如果初始反应物浓度远大于余氯浓度,即 $[X_0] - \alpha c_0 \gg \alpha c$, 可以忽略式(6)中右边第二项,简化为一级反应模型: $dc/dt = -A(m\text{TOC} - \alpha c_0) e^{-E/RT} c$ 。

(2) 对给定的 $[X_0]$ 和 c_0 , 由于 c 随时间减小,使得式(4)中 $([X_0] - \alpha c_0) + \alpha c$ 随时间而减小。因此,在初始阶段氯消耗相对较快,这与前人的实验观测数据吻合^[5,6]。

(3) pH 对反应速率的影响在模型中没有考虑,必须通过实验验证其影响是否存在。如果存在,应修正模型。

(4) 从式(6)中可看出,氯衰减常数与水温 T 、初始的 TOC 和 c_0 有复杂的关系,随 T 和 TOC 的增加衰减速度增大。但除初始阶段外模型可以简化为一级模型,因此在非初始阶段,水体消耗部分的氯衰减速率可简化为:与 TOC 成正线性关系,与 c_0 成负线性关系,与 T 成指数

关系.这不同于传统的氯衰减与 c_0 成反比关系.

(5) 水体中的有机物主要为腐殖酸时, $2 < \alpha < 3^{[9]}$; 用 TOC 指示水体中 NOM 浓度, 则 $0 < m < 1$.

2 材料与方 法

为避免管壁消耗部分的影响, 余氯衰减的水体消耗部分可以在实验室测量. 所有水样取自于 2 个水厂末端消毒前. 余氯使用 Hach 便携式余氯测定仪(精度 $\pm 0.02 \text{ mg/L}$) 测定. 温度测量采用标准的水银温度计(精度 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). pH 测量采用一台 pH S-3C 型酸度计(精度 $\pm 0.02 \text{ pH}$). TOC 测量采用 BF TOCOR2 型总有机碳分析仪. 所有水样贮存在恒温器中, 设置成理想温度. 用腐殖酸调整水样的 TOC, 用次氯酸钠设置初始氯浓度.

3 结果与讨论

3.1 模型参数估计

从模型(式 7)可以看出, TOC、 c_0 和温度 T 对氯衰减系数都有显著影响, 且 pH 的影响需要验证. 为此, 测取不同 TOC、 c_0 、pH 和 T 下水样中余氯浓度 c . 用这些实验数据组拟合式 7 中的参数 $m, \alpha, A, E/R$, 部分实验结果见图 1~3.

模型的推论 4 吻合. 值得一提的是: 在配水管网正常的 pH 变化范围内, 氯衰减和 pH 值没有显著的相关关系, 检验了上述推论 3.

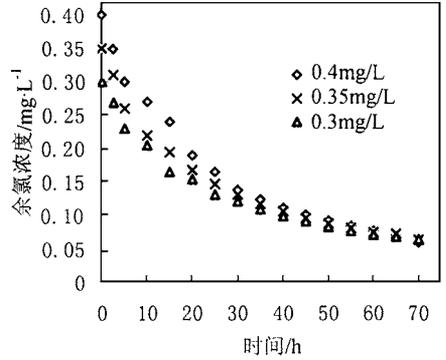


图 2 15 °C, TOC = 3.5 mg·L⁻¹ 时不同 c_0 对氯衰减的影响

Fig. 2 The influence of initial concentration on chlorine decay at 15 °C with TOC of 3.5 mg·L⁻¹

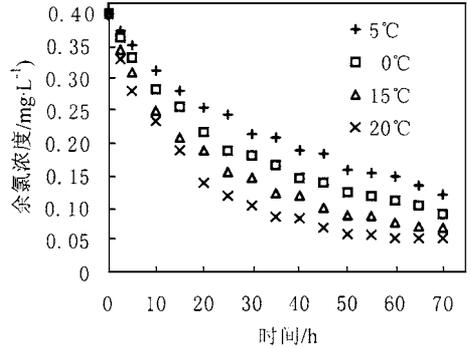


图 3 TOC = 3.5 mg·L⁻¹, $c_0 = 0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时不同温度对氯衰减的影响

Fig. 3 The influence of temperature on chlorine decay with 3.5 mg·L⁻¹ TOC and 0.4 mg·L⁻¹ initial concentration

用 Fortran 语言编制非线性多参数拟合程序拟合数据组氯浓度 $c/\text{TOC}/c_0/T/t$, 求取模型参数. 拟合过程中发现: 参数非常不稳定, 当 E/R 变化时, A 近似发生 10^7 倍变化, 这使得模型难以实际应用. 为此, 将 E/R 定为常数以便提高 A 的稳定性. 假设 $E/R = 6000$ (由 AWWARF^[12] 提出), 得到参数的拟合结果如下:

$$m = 0.3872, \alpha = 3.05, A = 4.94 \times 10^7, E/R = 6000, \text{基本满足推论 5.}$$

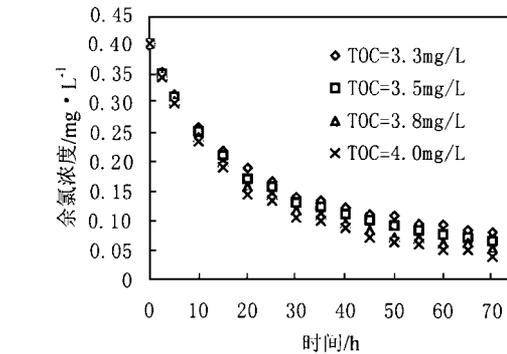


图 1 15 °C, $c_0 = 0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时不同 TOC 对氯衰减的影响

Fig. 1 The influence of TOC on chlorine decay at 15 °C with initial concentration of 0.4 mg·L⁻¹

从图 1~3 中可以看出: TOC/ c_0 / T 对管网水体消耗部分的余氯衰减有重要影响, 随着 TOC、 T 的增加和 c_0 的减小, 衰减速度加快, 与

3.2 模型准确性检验

对给定的 $\text{TOC}/c_0/T$, 用模型(式 7 和上述参数值)可以预测水样中任意时间 t 的余氯浓度. 为检验预测结果的准确性, 测取不同 $\text{TOC}/c_0/T$ 的水样中余氯浓度, 采集不同于拟合中的实验数据核实模型准确性. 将实验数据和对应的模型预测值绘制成曲线, 见图 4 和图 5.

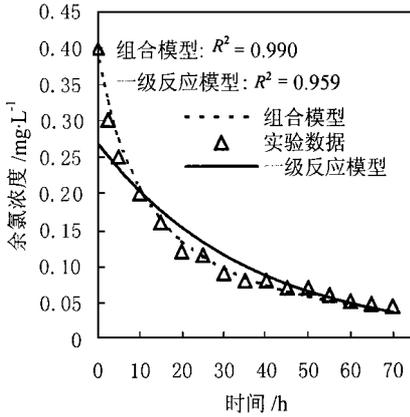


图 4 组合模型结果与实验数据比较

($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_0 = 0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TOC} = 3.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig. 4 Comparisons of the results of two models and experimental data at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ with 0.4 mg/L initial concentration and 3.6 mg/L TOC

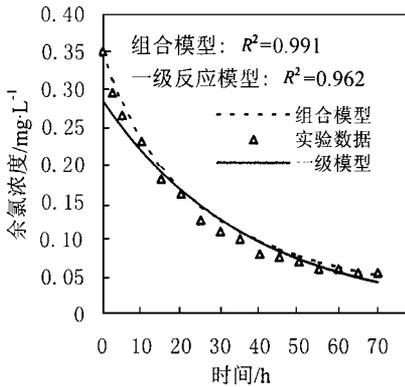


图 5 组合模型结果与实验数据比较

($10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_0 = 0.35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TOC} = 4.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig. 5 Comparisons of the results of two models and experimental data at $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ with 0.35 mg/L initial concentration and 4.0 mg/L TOC

同时, 为对比传统的一级反应模型和本文提出的组合模型, 分别用图 4 和图 5 中的实验

数据拟合一级反应模型并绘制相应的一级模型预测曲线, 与组合模型进行对比. 图 4 图 5 中相关系数表明: 即使这样, 组合模型的预测结果仍优于传统的一级反应模型, 且组合模型对不同 $\text{TOC}/c_0/T$ 下的水样有良好的预测效果. 从图中明显可以看出: 水体消耗而造成的余氯衰减不能用简单的一级模型 $dc/dt = -kc$ 表示, 尤其在初始阶段误差更大. 但在其他阶段, 一级模型和组合模型与实验数据曲线基本重合, 说明除初始阶段外, 余氯衰减可用一级模型描述, 与推论 1 吻合. 图中衰减曲线表明氯在初始阶段消耗相对较快, 这与模型推论 2 吻合. 模型预测效果很大程度上取决于参数拟合的好坏, 欲进一步提高模型的适应范围, 需在拟合参数时扩大实验水样的 $\text{TOC}/c_0/T$ 变化范围.

3.3 $\text{TOC}/c_0/T$ 对水体衰减 k_b 的影响

模型中的衰减速率系数为一级二级反应组合, 随时间而变化. 但为考察 $\text{TOC}/c_0/T$ 对水体衰减 k_b 的影响, 可以用实验数据求取不同时段的水体衰减系数 k_b , 绘制不同反应时段 $\text{TOC}/c_0/T$ 的 k_b 曲线. 按上述推论, 除初始阶段外模型可简化为一级模型, 衰减速率系数为 $k_1 = (m\text{TOC} - \alpha c_0) A e^{-E/RT}$, 绘制 k_1 曲线. 从图 6 可以看出, TOC 与 k_b 之间的关系复杂, 不能用传统的简单线性关系描述, 在不同时段, 对应着不同的正线性相关关系. 当反应进行到一定时段后, TOC 与 k_b 之间的关系始终逼近 k_1 曲线. 因此, 仅当不考虑初始反应阶段时, 才能认为是传统的简单线性正相关, 其关系可用 k_1 曲线表示.

不同 c_0 对 k_b 的影响见图 7, 同样逼近 k_1 曲线, 但之间存在负线性相关关系, 不同于传统的反比关系. 温度与 k_b 之间的关系相似, 但为指数关系.

4 结论

(1) 考虑温度、初始氯浓度以及 TOC 等因素的影响, 提出一级二级氯衰减组合动力学模型, 较好地解释了氯在初始阶段衰减相对较快现象.

(2) 提出的组合动力学模型定量反应了

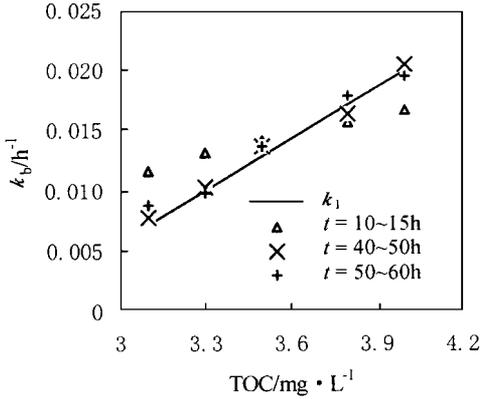


图 6 衰减常数与 TOC 的关系

(10 °C, $c_0 = 0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.6 Relationships between the decay constant and TOC

(10 °C, $c_0 = 0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

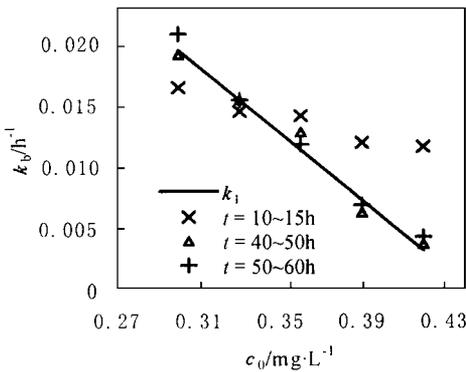


图 7 衰减常数与 c_0 的关系

(10 °C, $\text{TOC} = 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.7 Relationships between the decay constant and

c_0 (10 °C, $\text{TOC} = 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

TOC/ T/c_0 与余氯衰减之间的复杂关系. 仅当在不考虑初始阶段时, 模型才可简化为一级反应模型, 衰减速率才可简化为与 TOC 成正线性关系, 与 c_0 有负线性关系, 与温度成指数关系. 在配水管网正常的 pH 变化范围内, pH 对氯衰

减没有显著影响.

(3) 对比实验数据与一级反应模型和组合模型的预测结果, 发现本文提出的组合模型优于传统的一级反应模型, 与实验数据吻合良好. 参考文献:

- 1 Grayman W M, Clark R M, Males R M. Modeling distribution-system water quality: dynamic approach. J. Water Resour. Plng. and Mgnt., 1988, **114**:295 ~ 312.
- 2 Biswas P, Clark R M. A model for chlorine concentration decay in pipes. Wat. Res., 1993, **27**:1715 ~ 1724.
- 3 Clark R M, Grayman W M, Goodrich J A. Measuring and modeling chlorine propagation in water distribution systems. J. Water Resour. Plng. and Mgnt., 1994, **120**:871 ~ 887.
- 4 Beatty R, Bliss P J, Vintage D C. Analysis of factors influencing chlorine decay in piped distribution systems. J. AWWA, 1996, **16**:159 ~ 165.
- 5 James C Powell, Nicholas B Hallam, John R West. Factors which control bulk chlorine decay rates. Wat. Res., 1996, **34**(1):117 ~ 126.
- 6 Jadas Hecart A, El Moher A, Stitou M. The chlorine demand of a treated water. Wat. Res., 1992, **26**:1073 ~ 1084.
- 7 Dharmarajah H, Patania N. Empirical modeling of chlorine and chloramine residual decay. AWWA Proceedings: Water Quality for the New Decade. Annual Conference, Philadelphia, PA, 1991, (6):569 ~ 577.
- 8 Qualls R G, Hohnson J D. Kinetics of short-term consumption of chlorine by fulvic acid. J. Environ. Sci. Technol., 1983, **17**:692 ~ 698.
- 9 Fang Hua, J R West, R A Barker. Modeling of chlorine decay in municipal water supplies. Wat. Res., 1999, **33**:2735 ~ 2746.
- 10 Dossier Berne F, Panais B, Merlet N. Automation of long term chlorine demand measurement of treated waters. Wat. Res., 1997, **31**:375 ~ 384.
- 11 Sawyer C N. Chemistry for Environmental Engineering. New York: McGraw-Hill International Editions, 1994.
- 12 AWWARF. Characterisation and Modeling of Chlorine Decay in Distribution Systems. AWWA, USA: 1996.