

供水管网余氯衰减变化规律及模型研究

侍路梦¹, 吴慧芳¹, 王玉敏², 朱光灿², 吴倩²

(1. 南京工业大学 市政工程系, 江苏 南京 211816; 2. 东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘要: 研究了水温 T 、总有机碳 TOC 及初始氯浓度 C_0 对主体水余氯衰减系数 k_b 的影响; 通过管网水质模拟中试装置探究初始氯浓度、流速对管网总余氯衰减的影响; 推算管壁余氯衰减系数 k_w , 并分析余氯、细菌总数、浊度及 UV_{254} 指标间的相关性。结果表明, 一级模型可以较好地描述管网总余氯衰减变化, 在主体水中仅水温较高时一级模型相关系数较高, 而平行一级模型拟合度不易受水温影响, 相关系数 >0.96 ; 各因素对 k_b 影响的主次关系为 $T > TOC > C_0$; 总余氯衰减系数 k 、 k_w 与管网初始氯浓度及流速均呈正相关, k_w 与雷诺数之间存在良好的指数关系; 细菌总数 (HPC) 与初始氯浓度呈负相关、与浊度无明显相关性、与 UV_{254} 呈正相关, 浊度与 UV_{254} 相关性良好。

关键词: 供水管网; 余氯衰减模型; 初始氯浓度; 流速; 水质指标

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)01-0052-07

Decay Pattern and Model of Residual Chlorine in Water Supply Network

SHI Lu-meng¹, WU Hui-fang¹, WANG Yu-min², ZHU Guang-can², WU Qian²

(1. Department of Municipal Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;

2. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The effect of water temperature (T), total organic carbon (TOC) and initial chlorine concentration (C_0) on the decay coefficient k_b of residual chlorine in bulk water was studied through pilot-scale experiments. The effect of C_0 and flow velocity on the decay of total residual chlorine in water supply network was explored, and the decay coefficient k_w of residual chlorine in pipe wall was calculated. Moreover, the correlations among residual chlorine, total bacteria, turbidity and UV_{254} indices were analyzed. The experimental results showed that the first order model properly described the decay of total chlorine in the pipe network, but the correlation coefficient of the first order model was high only when the temperature was high in the bulk water. The parallel first order model was insensitive to water temperature, and the correlation coefficient was beyond 0.96. The influences of the factors to k_b was $T > TOC > C_0$; total residual chlorine decay coefficient k and k_w were both positively correlated with C_0 and flow velocity. Strong exponential relationship between the k_w and the Reynolds number was identified. HPC showed a negative correlation with C_0 , insignificant correlation with the turbidity, and a positive correlation with UV_{254} . Turbidity was well correlated with UV_{254} .

Key words: water supply network; residual chlorine decay model; initial chlorine concentration; flow velocity; water quality index

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07405002)

通信作者: 吴慧芳 E-mail: H. F. WU@163.com; 朱光灿 E-mail: gc-zhu@seu.edu.cn

氯消毒是常规水处理工艺中最常用的消毒方式,氯在管网中的衰减主要分为主体水衰减和管壁衰减,主体水衰减是指氯与水体中有机物、无机物及微生物等发生反应产生的衰减,主要衰减模型有经验模型、一级模型、二级模型、 n 级模型、平行一级模型和限制一级模型,衰减系数可由实验室静态试验获得;管壁衰减是指氯与管壁上沉淀物、锈蚀物及生物膜等形成的生长环发生反应产生的衰减,主要衰减模型有零级衰减和一级衰减^[1-3]。目前国内外还没有可以直接获得管壁余氯衰减系数的方法,这主要是由于管壁生长环形成情况与管道使用年限、管材、管径等有较大的关系^[4],造成管壁余氯衰减系数受管道内部物理化学情况的影响较大。目前,在管网余氯衰减模型的研究中,往往认为主体水余氯衰减系数在整个管网中是一致的,管壁余氯衰减系数则通过分区赋值、实测校核的方法得到。由于不同地域水质特征不同,余氯衰减变化规律也存在差异,因此必须基于当地实际的水质条件建立合理的余氯衰减模型。

笔者以Y市某水厂出厂水为试验用水,研究了主体水余氯以及管网总余氯的衰减变化情况。根据试验所得到的主体水余氯衰减系数与总余氯衰减系数,对管壁余氯衰减系数进行了推算,并在此基础上,分析了管网内余氯与其他水质指标之间的关系,旨在为建立适用于当地水质特征的余氯衰减模型提供参考。

1 试验装置及方法

1.1 原水水质及测定方法

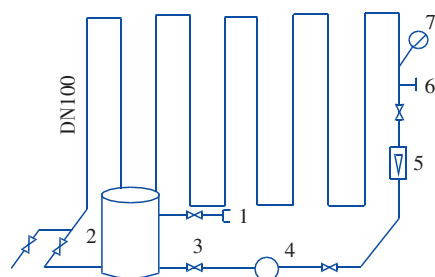
试验用水取自Y市某水厂氯消毒出厂水,主要水质指标如下:TOC为2.153~2.456 mg/L,余氯为0.63~0.70 mg/L,pH值为6.9~7.5,浊度为0.1~0.3 NTU,COD_{Mn}为1.66~1.96 mg/L,3月份试验期间的平均水温为10℃,4月份试验期间的平均水温为22℃。

水温采用HANNA HI9126型水质快速检测仪测定,TOC采用Aurora 1030W型总有机碳测定仪测定,余氯采用HACH PC II型便携式余氯测定仪测定,浊度采用HACH 1900C型浊度仪测定,UV₂₅₄采用紫外/可见分光光度计测定,细菌总数(HPC)采用平皿计数法测定。

1.2 中试装置

管网水质模拟中试装置为独立环状结构(见图

1),管材为球墨铸铁管,管径为DN100,总长度约为106.65 m,管段分3排纵向排列(图1简化为1排),串联。循环管路上设有离心泵、转子流量计、取样口、压力表。管网运行水力工况通过调节离心泵出水阀门开启度实现。



1.进水口 2.水箱 3.闸阀 4.水泵 5.流量计 6.取样口 7.压力表

图1 管网水质模拟中试装置

Fig.1 Pilot device for water quality simulation of pipe network

1.3 试验方法

1.3.1 主体水余氯衰减静态试验

采用静态试验,设计水温 T 、总有机碳TOC、初始氯浓度 C_0 的3因素3水平正交试验,各因素水平值分别为: $T=5、15、25℃$;TOC=0.786、1.451、2.456 mg/L; $C_0=0.70、1.05、1.40$ mg/L。其中水温 T 由恒温箱控制,TOC通过蒸馏水稀释水样至指定浓度, C_0 由次氯酸钠溶液进行调节(误差<0.05 mg/L)。

1.3.2 管网水质模拟试验

管网总余氯衰减受诸多因素的影响,考虑中试装置结构特点及试验的可行性,研究初始氯浓度及流速对管网总余氯衰减的影响。由于中试装置无法控温,因季节交替,两影响因素试验水温有所差异,初始氯浓度影响试验的水温(平均为10℃)低于流速影响试验的水温(平均为22℃)。为方便后续管壁余氯衰减的分析研究,在改变初始氯浓度时,于相同条件下同步进行相应的主体水余氯衰减试验;在改变流速时,选择正交试验中第9组的参数值作为管网运行的边界条件。每次试验开始前,以可调节的最大流速(1.180 m/s)对管道进行3 h冲洗,试验周期均为72 h。

装置运行过程中同步检测总有机碳TOC、细菌总数HPC、浊度、UV₂₅₄等水质指标,用于进一步分析管网余氯衰减变化对水质的影响。

1.3.3 管壁余氯衰减

通过总余氯衰减系数 k 与主体水余氯衰减系数

k_b 推算得到。

2 结果与分析

2.1 主体水余氯衰减正交试验

描述主体水余氯衰减最常用的模型是一级动力学模型^[5],反应方程如下:

$$C = C_0 \exp(-k_b t) \quad (1)$$

式中: C 为 t 时刻余氯浓度,mg/L; C_0 为初始氯浓度,mg/L; k_b 为主体水余氯衰减系数, h^{-1} 。

有研究表明,平行一级模型拟合度可接近于 n 级模型^[6],但其参数计算较 n 级模型简单,故选择平行一级模型模拟主体水余氯衰减,并与一级模型

拟合结果进行对比分析。两种模型建立的假设基础不同,一级模型将余氯与水中物质反应假设为以恒定速率发生,而平行一级模型则假设该过程以快、慢两种反应速率同时发生,反应方程如下:

$$C = C_0 z \exp(-k_{bf} t) + C_0 (1 - z) \exp(-k_{bs} t) \quad (2)$$

式中: z 为快速反应耗氯量占总耗氯量的比值; k_{bf} 为快速反应速率常数, h^{-1} ; k_{bs} 为慢速反应速率常数, h^{-1} 。

正交试验结果如表1所示,极差、方差分析结果如表2所示。

表1 主体水余氯衰减试验结果

Tab.1 Experimental results of residual chlorine decay in bulk water

试验号	$T/^\circ\text{C}$	TOC/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	余氯/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	一级模型		平行一级模型			
				k_b/h^{-1}	R^2	z	k_{bf}/h^{-1}	k_{bs}/h^{-1}	R_p^2
1	5	0.786	0.70	0.003 5	0.713 5	0.90	0.004 2	1.194 0	0.978 6
2	5	1.451	1.05	0.008 4	0.785 3	0.81	0.004 7	0.274 5	0.995 6
3	5	2.456	1.40	0.005 9	0.753 6	0.78	0.003 4	0.225 6	0.960 3
4	15	0.786	1.05	0.007 4	0.904 2	0.81	0.004 5	0.142 3	0.981 1
5	15	1.451	1.40	0.012 5	0.948 8	0.83	0.010 4	0.378 9	0.994 6
6	15	2.456	0.70	0.080 2	0.994 7	0.97	0.075 0	0.352 1	0.987 4
7	25	0.786	1.40	0.009 6	0.908 5	0.77	0.005 8	0.167 1	0.991 9
8	25	1.451	0.70	0.080 3	0.994 7	0.85	0.070 3	0.347 5	0.997 6
9	25	2.456	1.05	0.128 6	0.997 3	0.93	0.114 6	0.956 3	0.995 9

表2 极差、方差分析结果

Tab.2 Analysis of range and variance

项 目	k_b		R^2		k_{bf}		k_{bs}		R_p^2	
	极差	方差	极差	方差	极差	方差	极差	方差	极差	方差
T	0.066 9	0.006 8	0.216 0	0.086 4	0.059 5	0.005 3	0.273 6	0.120 1	0.017 0	0.000 4
TOC	0.064 7	0.006 3	0.073 2	0.010 0	0.059 5	0.005 4	0.177 7	0.059 7	0.014 7	0.000 4
C_0	0.045 3	0.003 6	0.030 7	0.001 6	0.043 3	0.003 2	0.374 0	0.210 2	0.008 6	0.000 1

由表2可以看出,一级模型中各因素对 k_b 的影响强弱关系为 $T > \text{TOC} > C_0$,由于氯与水中物质的反应多为吸热反应,温度升高,余氯衰减速率显著加快,这与郭诗文^[7]的研究结果相同。影响 R^2 的因素强弱关系与 k_b 相同,但是 R^2 中温度的极差与方差都显著高于另外两个因素,且由表1可知,温度为 5°C 时, $R^2 < 0.79$,随着温度的升高, R^2 增至0.9以上,说明使用一级模型模拟主体水余氯衰减易受温度的影响。

平行一级模型中影响 k_{bf} 的因素强弱关系为 $\text{TOC} \approx T > C_0$,影响 k_{bs} 的因素强弱关系为 $C_0 > T > \text{TOC}$ 。由表1可以看出,快速反应的耗氯量占总耗氯量的77%以上,而能显著影响化学反应速率的往

往是浓度较低的反应物,在快速反应中,由于余氯含量相对充足,因此TOC的影响较为明显;同样地,慢速反应的耗氯量比较低,此时余氯量的影响较为明显。快反应速率常数始终低于慢反应速率常数。温度对快、慢反应速率的影响相当。影响 R_p^2 的因素强弱关系为 $T > \text{TOC} > C_0$,与一级模型相同,但是平行一级模型的相关系数始终大于0.96,而且温度的方差、极差与另外两个因素间的差距明显小于一级模型。综上可知,平行一级模型适用温度范围更广、拟合度更高。

2.2 管网总余氯衰减

2.2.1 初始氯浓度的影响

试验期间平均水温为 10°C ,控制中试装置管道

内流速为0.688 m/s,使用次氯酸钠溶液调节初始氯浓度分别为0.63、1.02、1.44 mg/L,不同初始氯浓度条件下管网总余氯的衰减变化情况如图2所示。取相同水样在相同环境下同步进行主体水余氯衰减试验,结果如表3所示。由图2可以看出,各拟合曲线的相关系数均大于0.95,说明使用一级模型已经可以较好地描述管网内总余氯的衰减变化,而且管网总余氯衰减系数随着初始氯浓度的增大而增大。而由表3可以看出,主体水中余氯衰减系数随着初始氯浓度的增大而减小,这与总余氯衰减变化规律相反。

表3 主体水余氯衰减分析结果

Tab.3 Analysis results of residual chlorine decay in bulk water

初始氯浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	方程	k_b/h^{-1}	R^2	k_{bf}/h^{-1}	k_{bs}/h^{-1}	R_p^2
0.63	$C = 0.6241 \exp(-0.0797t)$	0.0797	0.9328	0.0238	0.2190	0.9979
1.02	$C = 1.0021 \exp(-0.0314t)$	0.0314	0.8559	0.0050	0.1620	0.9995
1.44	$C = 1.2924 \exp(-0.0187t)$	0.0187	0.8569	0.0076	0.2132	0.9990

分析原因为:相对于余氯量来讲,管网系统中有有机物含量更为充足,目前诸多研究也以此为基础,此时余氯衰减速率与投氯量呈正相关;且增加投氯量,管道中心与管壁上的氯浓度差增大,氯向管壁处传质的驱动力增大,加速了管壁对余氯的消耗;此外,由于投氯量增加,水中原来较难与余氯反应的物质也发生了副反应,增加了余氯的消耗^[8]。因此,总余氯衰减系数与初始氯浓度呈正相关。而主体水试验中有机物含量有限且余氯扩散不足,余氯浓度较低时可及时与有机物发生快反应,增大余氯浓度,余氯消耗量仍然增加,但由于此时快、慢反应同时进行,使总的余氯消耗速率下降,故在主体水中余氯衰减系数与初始氯浓度呈负相关。

使用一级模型拟合主体水余氯衰减变化的相关系数 >0.85 ,平行一级模型拟合主体水余氯衰减变化的相关系数 >0.99 ,明显优于一级模型。平行一级模型中,快反应速率常数始终低于慢反应速率常数,这与正交试验的结论相同。试验水温(10℃)介于正交组水温1、2水平之间,相关系数也基本介于两水平对应的相关系数之间,再次说明一级模型仅在水温较高时拟合度较高,而平行一级模型则受温度的影响较小。

2.2.2 流速的影响

试验期间平均水温为22℃,控制初始氯浓度为 $(1.05 \pm 0.05) \text{ mg/L}$,主体水余氯衰减系数取正交

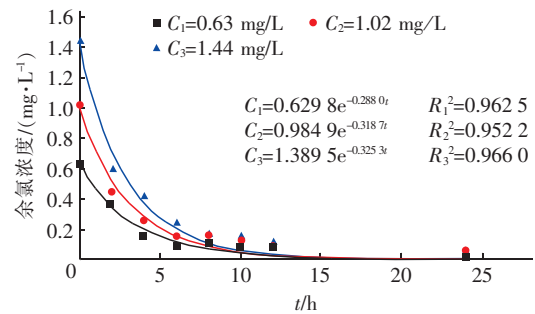


图2 不同初始氯浓度下管网总余氯衰减变化

Fig.2 Decay of total residual chlorine in pipe network with different initial chlorine concentration

试验第9组 k_b 值 0.1286 h^{-1} 。调节管内流速分别为0.246、0.688、1.180 m/s,不同流速下总余氯衰减变化如图3所示。

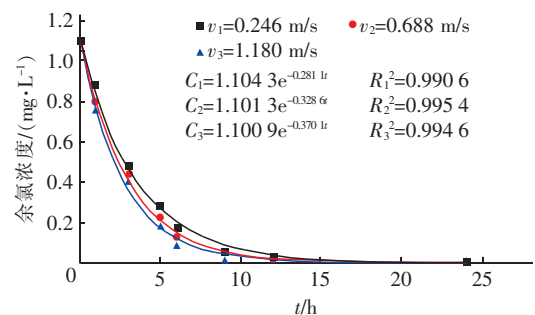


图3 不同流速下管网总余氯衰减变化

Fig.3 Decay of total residual chlorine in pipe network at different current velocity

由图3可以看出,使用一级模型已经可以很好地描述管网中余氯的衰减变化情况,各拟合曲线相关系数均大于0.99。管网总余氯衰减系数随管内流速的增大而增大。分析原因为:流速增大会增强水流对管壁的剪切作用,使管壁上的沉积物、微生物等脱落,更易与水中余氯接触,从而加快管内余氯衰减速率^[9]。同时,管壁物质的脱落造成管壁上黏性底层变薄,使余氯向管壁的传质速率增大,加速了余氯与管壁上有机物的反应。

2.3 管壁余氯衰减

管壁余氯衰减系数计算公式如下:

$$k = k_b + \frac{k_w k_f}{r_h (k_w + k_f)} \quad (3)$$

$$k_f = 0.023 Re^{0.83} Sc^{0.33} \frac{D}{d} \quad (4)$$

式中: k 为管网总余氯衰减系数, h^{-1} ; k_b 为主体水余氯衰减系数, h^{-1} ; k_w 为管壁余氯衰减系数, h^{-1} ; k_f 为传质系数, m/d ; Re 为雷诺数, $Re = vd/u$; Sc 为施密德数, $Sc = u/d$; v 为流速, m/s ; u 为运动黏滞系数,20℃时取 $0.09 \text{ m}^2/\text{d}$; d 为管径, m ; D 为扩散系数,取经验值 $0.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{d}$ 。

管壁余氯衰减系数计算结果如表4所示。可知,管壁余氯衰减系数与初始氯浓度、流速均呈正相

表4 管壁余氯衰减系数计算结果

Tab.4 Calculation result for decay coefficient of residual chlorine in pipe wall

平均水温/℃	$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$v/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	Re	$k_f/(\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	k/h^{-1}	k_b/h^{-1}	$k - k_b/\text{h}^{-1}$	k_w/h^{-1}	$k_b: k/\%$
10	0.63	0.688	66 048	0.090 6	0.288 0	0.079 7	0.208 3	0.005 6	28
	1.02				0.318 7	0.031 4	0.287 3	0.007 8	10
	1.44				0.325 3	0.018 7	0.306 6	0.008 4	6
22	1.07	0.246	23 616	0.038 6	0.281 1	0.128 6	0.152 6	0.004 2	46
	1.09	0.688	66 048	0.090 6	0.328 6		0.200 0	0.005 3	39
	1.10	1.180	113 280	0.141 7	0.370 1		0.241 5	0.006 3	35

2.4 其他水质指标

在初始氯浓度影响试验和流速影响试验中,TOC、HPC、浊度与 UV_{254} 的变化规律均相似,其中,TOC含量在 $2.153 \sim 2.456 \text{ mg/L}$ 范围内波动,无明显变化规律。在不同初始氯浓度下,除HPC有明显差异外,其余指标在各组间均无明显差异。所以,选择对不同流速下各指标的变化进行分析,研究管网水力工况的改变对水质变化的影响,结果如图4所示。可以看出,随着水力停留时间的延长,HPC、浊度、 UV_{254} 总体都呈上升趋势,而且都与流速呈正相关。管网运行12 h后,管内余氯浓度均低于 0.05 mg/L ,此时HPC开始显著增长,60 h后增长变缓或有所下降。

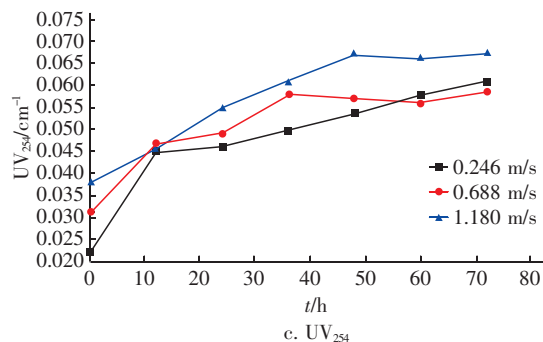
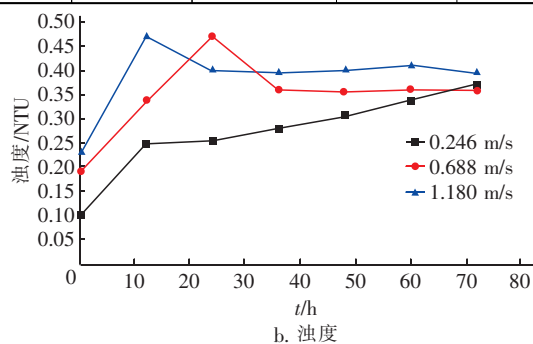
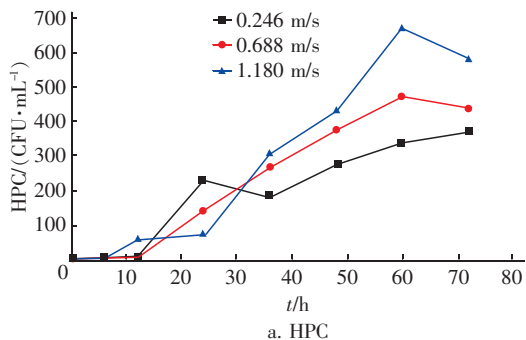


图4 不同流速下管网内HPC、浊度、 UV_{254} 的变化

Fig.4 Changes of HPC, turbidity and UV_{254} in water supply network under different flow velocity

流速较小时,浊度随停留时间的延长而缓慢增

加;增大流速,水流对管道内壁冲刷作用增强,部分管壁附着物脱落进入水中使管网浊度急剧增加,但当其运行一段时间后,管内水流条件逐渐稳定,管壁附着物的黏附速率与其脱落速率逐渐平衡,由于二次沉淀作用,浊度会产生一定程度的下降,而后稳定在一定水平值^[10]。管壁脱落的附着物可以作为众多细菌的载体,浊度与 HPC 有一定的相关性,但本研究中无显著定性相关关系。而 HPC 与 UV_{254} 相关性良好,不同流速下均可用二项式函数拟合,相关系数 >0.8 ,其中流速为 1.180 m/s 时,相关系数最大,为 $0.886\ 3$,方程为 $HPC = 9.9 \times 10^5 UV_{254}^2 - 8.5 \times 10^4 UV_{254} + 1\ 832$ 。分析原因为:水体中微生物的代谢产物及其残骸是非饱和性的芳香有机物,对紫外光有明显的吸收性,所以 HPC 与 UV_{254} 有较好的相关关系。浊度与 UV_{254} 的相关性良好,不同流速下均可以用二项式函数拟合,相关系数 >0.85 ,其中流速为 0.246 m/s 时,相关系数最大,为 $0.999\ 4$,方程为 $UV_{254} = -0.087\text{ 浊度}^2 + 0.186\ 7\text{ 浊度} + 0.004\ 1$ 。

3 结论

① 平行一级模型能更好地描述主体水中余氯的衰减情况,相关系数 $R^2 > 0.96$,且不易受温度的影响;而一级模型只有在温度较高时,模型相关系数较高。各因素对 k_b 影响的强弱关系为 $T > TOC > C_0$;对 k_{bf} 影响的强弱关系为 $TOC \approx T > C_0$;对 k_{bs} 影响的强弱关系为 $C_0 > T > TOC$ 。

② 使用一级模型可以较好地描述管网总余氯的衰减变化情况,相关系数 $R^2 > 0.95$;温度对总余氯衰减一级模型拟合度的影响程度弱于主体水余氯衰减。管网总余氯衰减系数与初始氯浓度、管内流速均呈正相关;主体水余氯衰减系数与初始氯浓度呈负相关。

③ 管壁余氯衰减系数与管网初始氯浓度、管内流速均呈正相关关系,管壁余氯衰减系数与雷诺数之间存在良好的指数关系,余氯在管道中的传质扩散与在管壁处的反应消耗是总余氯衰减的主要构成部分。

④ 随管网水力停留时间的延长,HPC、浊度、 UV_{254} 总体都呈上升趋势,而且都随着流速的增大而增大。HPC 与初始氯浓度呈负相关,与浊度无明显相关性,与 UV_{254} 呈正相关;浊度与 UV_{254} 的相关性良好。

参考文献:

- [1] 林英姿,王宇. 供水管网水质模型中余氯在主体水中的衰减情况分析[J]. 吉林建筑大学学报,2015,32(2):46-48,97.
Lin Yingzi, Wang Yu. Analysis on decay of residual chlorine in bulk water for water quality modeling in water distribution system [J]. Journal of Jilin Jianzhu University, 2015, 32(2):46-48, 97 (in Chinese).
- [2] 张迷迷. 供水管网中余氯衰减机理及模型研究[J]. 山东工业技术,2013(10):24-25,32.
Zhang Mimi. Research on residual chlorine decay mechanisms and models in water supply system [J]. Shandong Industrial Technology, 2013(10):24-25, 32 (in Chinese).
- [3] 蒋晖,姜文超,龙腾锐,等. 基于多因素交互作用的主体水余氯衰减模型[J]. 华中科技大学学报:自然科学版,2013,41(2):128-132.
Jiang Hui, Jiang Wenchao, Long Tengruai, et al. Multifactor interaction-based free chlorine decay model in bulk water [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology: Nature Science, 2013, 41(2):128-132 (in Chinese).
- [4] 钟丹,袁一星,马文成,等. 供水管网内生物膜与余氯衰减交互作用[J]. 哈尔滨工业大学学报,2017,49(8):49-54.
Zhong Dan, Yuan Yixing, Ma Wencheng, et al. Interaction effects between biofilm and chlorine decay in water distribution network [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, 49(8):49-54 (in Chinese).
- [5] Husnain H, Sajjad H, Muhammad S, et al. Framework for optimizing chlorine dose in small- to medium-sized water distribution systems: A case of a residential neighbourhood in Lahore, Pakistan [J]. Water SA, 2015, 41(5):614-623.
- [6] Kohpaai A J, Sathasivan A. Chlorine decay prediction in bulk water using the parallel second order model: An analytical solution development [J]. Chem Eng J, 2011, 171(1):232-241.
- [7] 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.
Guo Shiwen. The Dynamic Model of Trihalomethanes Based on the Chlorine Decay in the Water Distribution Systems [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011 (in Chinese).

(下转第62页)