

技术总结

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2023. 19. 006

自由氯维护消毒措施抑制管道耗氯作用效果研究

谢文熙¹, 于川², 李超³, 马凯⁴

(1. 齐齐哈尔市环境监测站, 黑龙江 齐齐哈尔 161005; 2. 天津市生态环境监测中心, 天津 300191; 3. 齐齐哈尔市讷河生态环境监控中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161300; 4. 天津水务集团有限公司, 天津 300042)

摘要: 管网水余氯浓度快速衰减会严重威胁饮用水水质安全。采用管道反应中试装置,在不同流速下对自由氯维护消毒控制措施的应用效果进行了研究,并借助一级反应动力学模型与自主开发的总氯胺衰减模型(RTCDM)对该措施抑制余氯衰减的机理进行了分析。自由氯维护消毒能够有效降低管壁反应活性,抑制管壁耗氯作用,并且该措施在自由氯消毒阶段的药剂成本较常规氯胺消毒方法降低约26.2%,是一种可行的余氯衰减控制手段。

关键词: 自由氯维护消毒; 管道耗氯; 余氯衰减; 给水管网

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)19-0041-06

Effect of Free Chlorine Maintenance Disinfection on Controlling Pipeline-induced Chlorine Consumption

XIE Wen-xi¹, YU Chuan², LI Chao³, MA Kai⁴

(1. Qiqihar Environmental Monitoring Station, Qiqihar 161005, China; 2. Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China; 3. Nehe Ecological Environment Monitoring Center of Qiqihar City, Qiqihar 161300, China; 4. Tianjin Water Group Co. Ltd., Tianjin 300042, China)

Abstract: The rapid decay of residual chlorine in pipe network water has posed significantly threat to the safety of drinking water quality. This paper investigated the performance of free chlorine maintenance disinfection to control chlorine decay at different flow rates in a pilot-scale pipeline reactor, and analyzed the mechanism of this measure to inhibit residual chlorine decay by means of first-order kinetics model and self-developed refined total chloramine decay model (RTCDDM). Free chlorine maintenance disinfection effectively reduced the reaction activity of pipe wall, and then inhibited the chlorine consumption of pipe wall. In addition, the chemical cost of this measure at the phase of free chlorine disinfection was approximately 26.2% lower than that of the conventional chloramine disinfection method, indicating that it was a feasible method for controlling residual chlorine decay.

Key words: free chlorine maintenance disinfection; pipeline-induced chlorine consumption; residual chlorine decay; water supply network

运行多年的给水管网常存在管道腐蚀与微生物附壁生长的问题,导致管网水质受到严重威胁。在管道“污染”加重过程中,龙头水余氯浓度下降,导致低氯点位逐渐增多,从而给供水企业带来严峻考验。

出厂水在管网输送过程中会发生余氯衰减,特别是对于管网末梢点位或死水头,水中余氯浓度甚至会降至国家标准限值(0.05 mg/L)以下。为此,学者针对管道材质与空间拓扑结构开展了大量余氯衰减控制技术研究,整体上可分为水厂控制手段与管网控制手段两大类,前者主要包括提高出厂水余氯^[1-2]、调整氯氨比^[3-4]等,后者主要包括中途加氯^[5]、改善管网水流动状态、管道清洗^[3,6]等。这些手段在实际应用中各具优势,但均无法以较低成本实现管网系统整体清洁,这就对大型给水系统的余氯浓度保持提出了挑战。

最近,有研究发现微生物能够对一定浓度范围内的自由氯、氯胺消毒剂产生适应性,经过3个月的适应期即可在消毒剂浓度不高于之前水平下进行正常代谢生长^[7],已有研究人员尝试将氯胺消毒供水系统周期性更换为自由氯消毒^[8]。为此,针对氯胺消毒管网,笔者提出以氯胺为常规消毒剂,采用次氯酸钠开展维护性消毒并进行周期更换的余氯衰减控制措施,借助自主开发的管道反应中试装置,开展自由氯维护消毒模拟试验,通过分析余氯衰减过程,证实该技术手段的有效性与可应用性。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本研究搭建了以连续流方式运行的管道反应中试装置1套,如图1所示。

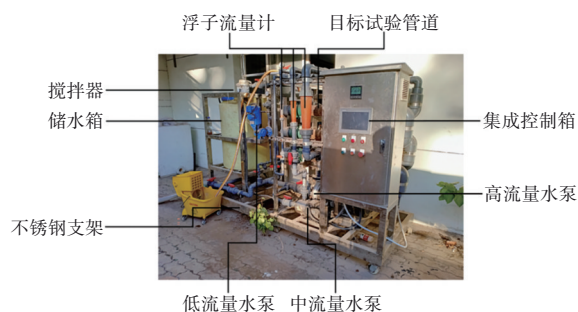


图1 管道反应中试装置示意

Fig.1 Schematic diagram of pilot-scale pipeline reactor

该装置主要由储水箱(约300 L)、搅拌器、集成控制箱、3台不同流量范围的水泵及对应浮子流量

计、目标试验管道以及不锈钢支架和阀门等部分构成。借助3台水泵,装置内水体的循环流量可在 $0\sim 12 \text{ m}^3/\text{h}$ 内进行有效控制。本研究以从实际管网中截取的6段相同铸铁管道(长度为1 m,管径为100 mm)为目标试验管道,采用串联的方式安装。

1.2 试验方法

开始阶段,以天津市某自来水管厂的出厂水为试验用水,在 $6.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 流量下运行中试装置,每2 d更换一次水,目的在于将管道内壁松散附着的腐蚀瘤冲刷掉,同时培养管壁生物膜。经过83 d连续运行,中试装置出水浊度与色度逐渐下降,同时培养出适应于管道环境的生物膜,如图2所示。



a. 烧杯俯视图

b. 烧杯侧视图

图2 由中试装置冲出的生物膜

Fig.2 Biofilm flushed out from the pilot-scale plant

在83 d的连续试水运行完成后,先后开展低流速对照试验、低流速下自由氯维护清洗试验、高流速对照试验、高流速下自由氯维护清洗试验,分别记为W1、W3、W2、W4。在开展W1前,先将系统内试运行用水排干,重新注入约300 L出厂水,在 0.081 m/s 低流速下连续运行72 h,其间监测系统出水余氯。随后排干系统内水体,并将300 L水厂滤后水(消毒剂为 NaClO)注入系统,随即补加 NaClO 使得水箱内余氯初始值约为 2 mg/L ,在 0.081 m/s 低流速下开展自由氯清洗试验(W3),试验开始后每隔2 h补充 NaClO 使其余氯浓度重新达到约 1.6 mg/L ,如此连续运行约70 h,并于46~70 h间隔取样分析,随后排干系统内水体,重新注入出厂水,模拟供水系统切换为氯胺消毒后的余氯衰减过程,在随后72 h内持续监测系统出水余氯。

W3完成后排干系统内水体,采用与前期试水运行相同的方法,每2 d更换一次试验用水,经过7 d的适应性运行,再次注入300 L出厂水,在 0.219 m/s 高流速下开展W2,在72 h连续运行期间监测系统

出水余氯。随后排干系统内水体,将300 L水厂滤后水注入系统,开展高流速自由氯清洗试验(W4),运行程序与W3相同。4组试验所用出厂水的初始理化参数波动范围如下:水温为26.3~28.8℃,pH为7.51~7.83,浊度为1.76~15.70 NTU,总余氯、总碱度、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 、余铁、TOC和 SO_4^{2-} 分别为0.86~1.23、100~120、0.33~0.47、0.004~0.007、0.003~0.025、0.68~2.23、1.707~2.753、32~35 mg/L。

1.3 测试方法

试水运行阶段,以浊度仪(TU5200,哈希)测定系统出水浊度。试验过程中对总余氯浓度、水温持续进行监测,前者采用N,N-二乙基对苯二胺分光光度法,以便携式余氯仪(DR300,哈希)测定,后者采用便携式温度计测定。

1.4 拟合模型

水中自由氯(HClO)与氯胺(NH_2Cl 、 NHCl_2 、 NCl_3)之间存在动态平衡,因此两类分子会伴随出现。氯胺分子的衰减主要是由其自分解和氧化水中还原性物质导致的,氯胺自分解可以用19个化学反应方程式描述,各反应在不同温度和pH条件下的动力学与热力学参数已被校核、验证;而自由氯分子同样会自分解生成 ClO_3^- 或 O_2 。为了提高模型计算精度,前期将次氯酸与氯胺之间的平衡反应、次氯酸自分解反应以及氯胺自分解反应进行耦合,在Matlab平台开发出优化的总氯胺衰减模型(RTCDM),该模型经验证具有良好的拟合精度,从而能够更准确地反映饮用水中含氯消毒剂的反应进程。

在本研究中,对于每组试验数据,首先采用一级动力学模型进行拟合计算,根据计算结果分析余氯整体衰减进程。进一步,应用自行开发的RTCDM模型进行管壁耗氯系数模拟计算,以相关水质指标初始值为模型初始条件,在Matlab软件平台上开展非线性最小二乘拟合,计算得到管壁耗氯系数(k_{wall})、消毒剂分子传质速率(k_t)、管壁接触反应活性(k_w),进而开展流速、消毒模式对管道耗氯的影响作用分析。

2 结果与讨论

2.1 常规氯胺消毒模式下余氯衰减特征

为了与自由氯维护消毒措施的有效性进行比

较,首先对现状消毒剂组合下的余氯数据进行分析。图3为对照组余氯衰减过程的一级动力学模型拟合曲线。可知,两组拟合曲线与试验数据的重合性较高,拟合优度均达到了99.9%,说明一级动力学模型的拟合效果良好。当流速由0.081 m/s提升至0.219 m/s后,余氯衰减速率由 $(1.116 \pm 0.120) \text{ h}^{-1}$ 降至 $(0.864 \pm 0.099) \text{ h}^{-1}$,呈显著下降趋势,这与Westbrook等^[9]的研究结论相反。推测原因主要有两方面:一是中试装置管道内壁腐蚀瘤的附着强度较低,在流速提高后,具有耗氯作用的腐蚀瘤连同生物膜被水流冲刷脱落,随排水过程移出装置;二是在开展高流速试验前,进行了低流速自由氯维护消毒处理,导致管道内微生物无法在短时间恢复生长代谢活性,从而导致管壁耗氯作用强度下降。

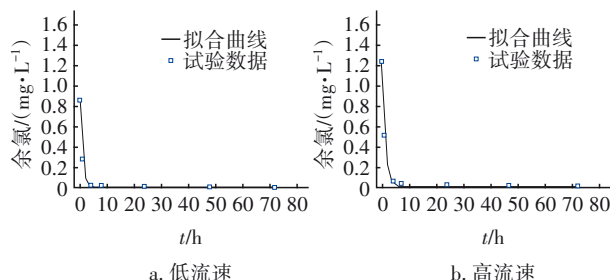


图3 对照组余氯衰减过程的一级动力学模型拟合

Fig.3 First order kinetic model fitting of residual chlorine decay process in control groups

进一步,借助RTCDM模型对各组余氯数据进行拟合分析,考察管壁耗氯作用强度,对照组余氯衰减过程的RTCDM模型拟合曲线见图4,其对应参数计算结果见表1。由于模型拟合优度均高于99%,且拟合曲线与试验数据重合性较高,因此可表征余氯衰减机理的RTCDM模型对W1、W2具有同样出色的拟合效果。

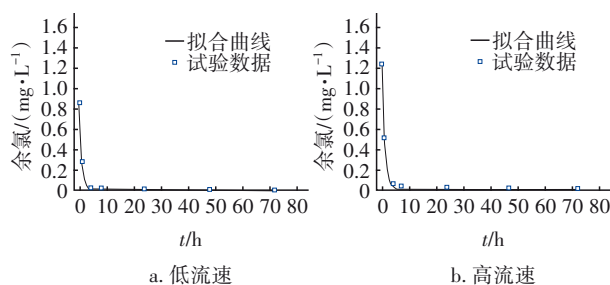


图4 对照组余氯衰减过程的RTCDM模型拟合

Fig.4 RTCMD model fitting of residual chlorine decay process in control groups

由表1中 k_{wall} 可知,高流速下管壁耗氯系数较低流速更小,同时分析 k_t 发现,流速提高后会加快消毒

剂分子在两相间的传质速率,而由 k_w 表征的管壁耗氯反应活性下降,这进一步证实了随着流速升高,管壁耗氯作用被削弱,因此导致管网水余氯整体衰减速率呈下降趋势。

表 1 对照组余氯衰减过程的 RTCDM 模型计算结果

Tab.1 RTCDM model calculation results of residual chlorine decay process in control groups

项目	拟合优度/%	$k_{\text{wall}}/\text{h}^{-1}$	$k_t/(\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$	$k_w/(\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$
W1	99.9	1.237 4	0.091 3	1.467 3
W2	99.8	0.901 9	0.141 5	0.112 4

2.2 自由氯维护消毒对余氯衰减的抑制作用

有研究发现,采用一种消毒剂超过 3 个月会导致管壁生物膜产生适应性^[7],因此交替使用自由氯与氯胺消毒可有效抑制微生物代谢,削弱管壁耗氯作用。为此,开展了不同流速下自由氯维护消毒试验(W3、W4)。图 5 为实施该措施后,余氯衰减过程的一级动力学模型拟合曲线,其中绿色虚线框选区间代表自由氯消毒阶段,红色虚线框选区间代表氯胺消毒阶段,黑色点虚线对应 0.05 mg/L 的国家标准限值。可知,拟合曲线与两阶段试验数据的相对偏差较小,结合拟合优度计算结果,可以认为一级动力学模型对试验数据的拟合效果十分理想。

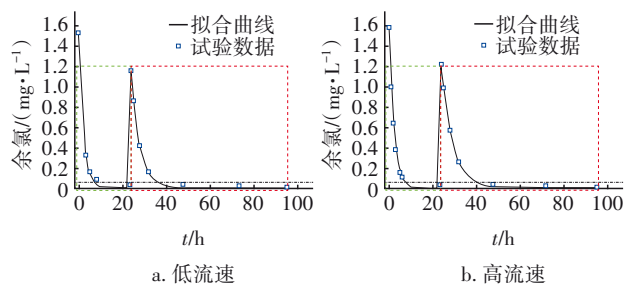


图 5 试验组余氯衰减过程的一级动力学模型拟合

Fig.5 First order kinetic model fitting of residual chlorine decay process in experimental groups

表 2 为试验组余氯衰减过程的一级动力学模型拟合结果。可知,自由氯维护消毒阶段的余氯衰减速率较同流速下对照组显著下降,而自由氯维护消毒后氯胺消毒阶段的余氯衰减速率进一步下降,两组下降幅度分别达到 48.3%、58.9%。这表明 70 h 的自由氯维护消毒可以显著延缓管网水余氯衰减进程,而由于氯胺分子较次氯酸钠具有更高的生化稳定性,导致氯胺消毒阶段的余氯衰减速率较自由氯维护消毒阶段更低。因此,该措施对管网水余氯衰减的控制效果十分显著。另一方面,对比不同流

速下余氯衰减速率可知,两个阶段均表现为低流速的余氯衰减进程较高流速更快,这与 2.1 节的分析结果一致。

表 2 试验组余氯衰减过程的一级动力学模型拟合结果

Tab.2 First order kinetic model fitting results of residual chlorine decay process in experimental groups

项 目		拟合优度/%	方差和	衰减速率/ h^{-1}
W3	自由氯消毒	99.7	0.005	0.491 ± 0.108
	氯胺消毒	99.8	0.002	0.254 ± 0.029
W4	自由氯消毒	99.9	0.001	0.465 ± 0.023
	氯胺消毒	99.9	0.001	0.191 ± 0.013

进一步,定量分析自由氯维护消毒对管壁耗氯速率的影响机理。图 6 为试验组余氯衰减过程的 RTCDM 模型拟合曲线。可知,拟合曲线与余氯实测数据重合度较高,因此认为 RTCDM 模型对两组试验的拟合效果良好。

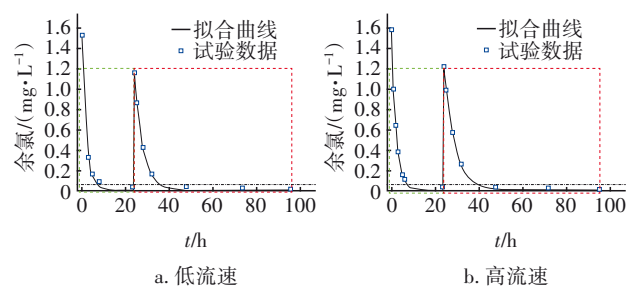


图 6 试验组余氯衰减过程的 RTCDM 模型拟合

Fig.6 RTCDM model fitting of residual chlorine decay process in experimental groups

表 3 为试验组余氯衰减过程的 RTCDM 模型计算结果。

表 3 试验组余氯衰减过程的 RTCDM 模型计算结果

Tab.3 RTCDM model calculation results of residual chlorine decay process in experimental groups

项 目		拟合优度/%	$k_{\text{wall}}/\text{h}^{-1}$	$k_d/(\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$	$k_w/(\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$
W3	自由氯消毒	99.8	0.449 1	0.092 3	0.047 1
	氯胺消毒	99.8	0.254 5	0.093 3	0.021 8
W4	自由氯消毒	99.9	0.417 7	0.142 2	0.036 4
	氯胺消毒	99.9	0.186 7	0.142 2	0.014 3

由表 3 可知,无论是自由氯消毒阶段还是氯胺消毒阶段, k_{wall} 较相同流速下对照组(W1、W2)更小,说明自由氯处理的直接效果在于抑制了管壁对消毒剂的消耗作用。考虑到相似条件下试验组与对照组的 k_t 十分接近,则 k_{wall} 的差异完全源自 k_w 的不

同。低流速下各组试验 k_w 排序:W1>W3中自由氯消毒阶段>W3中氯胺消毒阶段,高流速下排序:W2>W4中自由氯消毒阶段>W4中氯胺消毒阶段。其中 k_w 在W3中氯胺消毒阶段仅为W1的1.5%,而在W4中氯胺消毒阶段仅为W2的12.7%。这进一步表明经自由氯处理后,管壁与消毒剂分子间的反应活性显著下降,由此导致管壁耗氯作用下降。

此外,对比W3、W4的 k_w 可知,流速提高后自由氯消毒阶段的 k_w 由0.047 1 m/h降至0.036 4 m/h,氯胺消毒阶段的 k_w 由0.021 8 m/h降至0.014 3 m/h,即流速升高导致管壁反应活性下降。考虑到在开展W4之前,已经在W3中进行了自由氯消毒,因此无法确定具体是高流速的冲刷作用,还是前期自由氯维护消毒的消杀作用导致出现上述差异,但这两种作用都会降低管壁耗氯活性。此外,通过分析表1、表3中的参数拟合值,可以推断管壁会消耗水中的消毒剂,但同时消毒剂组成以及水体流速也会反作用于腐蚀瘤或微生物,从而重塑管壁三维结构,最终影响余氯衰减进程。

2.3 自由氯维护消毒措施综合效益评价

2.3.1 余氯浓度达标时长

根据高流速下RTCDM模型拟合结果,统计得到两个控制值(0.05、0.2 mg/L)下余氯浓度达标时长(见表4)。可知,在自由氯维护消毒处理接近尾声阶段(46~70 h),出水余氯浓度达到0.2 mg/L以上的有效时长由对照组的2.0 h延长到4.3 h,而达到0.05 mg/L以上的有效时长则由3.5 h延长到7.1 h,即经过自由氯消毒处理的余氯浓度达标时长较处理前显著增加。在完成自由氯维护消毒并切换为氯胺消毒后,出水余氯浓度达到0.2 mg/L以上的有效时长为9.0 h,而达到0.05 mg/L以上的有效时长为16.0 h。这表明对于耗氯作用显著的铸铁管,采用自由氯维护消毒措施能够显著延缓消毒剂衰减进程,提升余氯达标时长。

有研究发现,自由氯辅助消毒的作用机理在于对硝化细菌等管壁表层细菌产生抑制作用^[10]。因此,可以推断该余氯控制手段对管壁生物膜滋生严重的实际管道具有显著改善作用。但是,在实际应用中需要重点关注自由氯维护消毒阶段管网水中三卤甲烷、卤乙酸等消毒副产物的生成情况,保证管网水中消毒副产物达标。

表4 试验组与对照组余氯浓度达标时长对比
Tab.4 Comparison of the duration of residual chlorine concentration reaching the standard between the experimental group and the control group

项 目	初始余氯浓度/ (mg·L ⁻¹)	余氯浓度达标时长/h	
		≥0.2 mg/L	≥0.05 mg/L
W2	1.23	2.0	3.5
W4	1.59	4.3	7.1
	1.22	9.0	16.0

2.3.2 成本投入

由于在实际生产中关闭出厂前硫酸铵投加装置即可实现自由氯维护消毒,而不会产生设备改造及维护成本,考虑到新增人工成本可忽略不计,因此仅对两种工艺的药剂成本进行比较。应当指出,两种工艺的药剂成本差异完全体现在自由氯维护消毒阶段,因此对自由氯维护消毒阶段与常规工艺的药剂成本进行统计(见表5)。可知,常规氯胺消毒工艺的千吨水药剂成本约为14.65元,若采用自由氯维护消毒工艺,其在自由氯消毒阶段的药剂成本约为10.81元,即自由氯维护消毒的药剂成本较现行方法降低了26.2%。因此,采用自由氯维护消毒措施后,能够显著降低药剂投入,节约水处理成本。

表5 两种工艺的药剂成本对比
Tab.5 Comparison of chemical cost between two processes

项 目	药剂组成	质量分 数/%	原液使 用量/kg	药剂单 价/(元·t ⁻¹)	药剂成 本/元
常规氯胺消毒 工艺	NaClO	10	14.00	680	9.52
	(NH ₄) ₂ SO ₄	10	4.89	1 050	5.13
自由氯维护消 毒工艺	NaClO	10	15.90	680	10.81
注: 原液使用量根据出厂水余氯水平计算对应投加量,假定氯胺消毒期间出厂水余氯浓度为1.4 mg/L、氨氮浓度为0.38 mg/L,自由氯消毒期间出厂水余氯浓度为1.59 mg/L。					

自由氯维护消毒措施是一项间歇性的处理手段,因此对其进行成本测算时还要考虑到自由氯维护消毒时长。美国一小型给水系统在2004年—2009年开展了每年一次的自由氯维护消毒实践,每次自由氯消毒阶段的时间跨度为21~38 d。假设一个大型给水系统每年采用自由氯维护消毒时长为90

d, 供水量为 $30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 则一个交替消毒周期可节省药剂成本约 $(14.65 - 10.81) \times 300 \times 90 = 10.368$ 万元。因此, 综合考虑处理效果、应用成本与可操作性, 自由氯维护消毒是一项可在水厂实施的余氯衰减控制手段, 可结合区域供水格局逐步推广应用。

3 结论

① 对不同流速的余氯衰减行为进行对比发现, 高流速下余氯衰减速率较低流速更低, 产生这一现象的直接原因是高流速下管壁耗氯反应活性降低。

② 采用自由氯维护消毒措施能够有效降低管壁反应活性, 进而抑制管壁耗氯作用。该措施的作用原理主要是通过对接壁表层硝化细菌等微生物产生抑制作用, 从而使得微生物参与的管壁耗氯作用出现下降。

③ 自由氯维护消毒措施在自由氯消毒阶段的药剂成本较常规氯胺消毒方法降低了 26.2%, 考虑到该措施能够有效提升用水质量, 减少药剂用量, 同时可降低在室外应用中对生态环境的影响作用, 因此是一项可在水厂实施的余氯衰减控制手段。

参考文献:

- [1] DONLAN R M, PIPES W O. Selected drinking water characteristics and attached microbial population density [J]. Journal-American Water Works Association, 1988, 80(11): 70-76.
- [2] HAAS C N, KARRA S B. Kinetics of microbial inactivation by chlorine—a review of results in demand-free systems [J]. Water Research, 1984, 18(11): 1443-1449.
- [3] HUA G, BAGGETT C, HALL J, *et al.* Controlling nitrification in a distribution system receiving blended multiple source waters; the experience of Pinellas County utilities [J]. Florida Water Resources Journal, 2011, 63(12): 42-48.
- [4] SEIDEL A, MILLER M, JORGENSEN P. Fine-tune chloramine disinfectant residual levels in distribution networks [J]. Opflow, 2018, 44(12): 22-25.
- [5] KULKARNI V, AWAD J, VAN LEEUWEN J, *et al.* Impact of zinc on biologically mediated monochloramine decay in waters from a field based pilot scale drinking water distribution system [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 339: 240-248.
- [6] 曹邦卿, 韩建秀, 孙昊. 城市供水管网系统水质二次污染的原因及防治对策 [J]. 南阳师范学院学报, 2003, 2(6): 58-60.
- CAO Bangqing, HAN Jianxiu, SUN Hao. The cause and the measures of the prevention and cure regarding the secondary pollution of water quality in municipal water supply piping system [J]. Journal of Nanyang Normal University, 2003, 2(6): 58-60 (in Chinese).
- [7] SHEN Y, HUANG C H, MONROY G L, *et al.* Response of simulated drinking water biofilm mechanical and structural properties to long-term disinfectant exposure [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(4): 1779-1787.
- [8] LI R A, MCDONALD J A, SATHASIVAN A, *et al.* Disinfectant residual stability leading to disinfectant decay and by-product formation in drinking water distribution systems: a systematic review [J]. Water Research, 2019, 153: 335-348.
- [9] WESTBROOK A, DIGIANO F A. Rate of chloramine decay at pipe surfaces [J]. Journal-American Water Works Association, 2009, 101(7): 59-70.
- [10] CHANDY J P, ANGELS M L. Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay [J]. Water Research, 2001, 35(11): 2677-2682.

作者简介: 谢文熙(1983—), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 硕士, 高级工程师, 主要从事水环境质量监测中的地表水、污水等监测工作。

E-mail: 631106335@qq.com

收稿日期: 2022-10-09

修回日期: 2022-11-13

(编辑: 沈靖怡)