

技术总结

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2023. 21. 006

# 氯胺消毒饮用水中消毒剂分解途径与预测模型构建

马凯<sup>1,2</sup>, 贾霞珍<sup>2</sup>, 赵林<sup>1</sup>, 胡建坤<sup>2</sup>, 韩宏大<sup>2</sup>

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天津水务集团有限公司, 天津 300042)

**摘要:** 采用水质模型预测管网水余氯值是管网水质管控的重要手段之一。基于前期开发的总氯胺衰减模型(TCDM), 耦合自由氯分解反应模块开发得到了优化的总氯胺衰减模型(RTCDM)。同时, 分别以南水北调原水、水厂出厂水、管网水为实验用水, 研究不同条件下主体水的余氯衰减过程。对相同初始条件下RTCDM模型的预测结果与实验结果进行比较, 发现RTCDM模型能够高精度再现实验测定值, 各组实验的平均相对误差为0.2%~9%, 该模型同时具有良好的实验条件敏感性。因此, 对于氯胺消毒给水系统, 不宜单纯考虑氯胺的分解过程, 还应将水中存在的自由氯分解过程纳入衰减反应体系中, 从而提高模型应用能力。

**关键词:** 水质预测模型; 余氯衰减; 总氯胺衰减模型; 反应动力学

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)21-0034-06

## Decomposition Pathway and Prediction Model Construction of Disinfectant in Chloramine Disinfection of Drinking Water

MA Kai<sup>1,2</sup>, JIA Xia-zhen<sup>2</sup>, ZHAO Lin<sup>1</sup>, HU Jian-kun<sup>2</sup>, HAN Hong-da<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Tianjin Water Group Co. Ltd., Tianjin 300042, China)

**Abstract:** The application of water quality model in prediction of residual chlorine of pipe network is one of the important means for water quality control. Based on the previously developed total chlorine decay model (TCDM), a refined total chlorine decay model (RTCDM) was developed by coupling the free chlorine decomposition reaction module. In addition, the residual chlorine decay process of raw water from South-to-North Water Diversion Project, effluent from water treatment plant and pipe network water were investigated under different experimental conditions. The prediction results of RTCDM were compared with the experimental results under the same initial conditions, which indicated that the RTCDM was capable of predicting the experimental results with high accuracy. The mean relative error of each experiment was in the range of 0.2%~9%, and the model had good sensitivity to experimental conditions. Consequently, for chloramine disinfection water supply system, it is not appropriate to consider the decomposition process of chloramine alone, and the free chlorine decomposition process existing in water should be included in the chloramine decay reactions, so as to improve the adaptive capacity of the model.

**Key words:** water quality prediction model; residual chlorine decay; total chlorine decay

model; reaction kinetics

氯消毒剂( $\text{Cl}_2$ 、氯胺、 $\text{ClO}_2$ )是被世界普遍认可并应用于实际生产中的饮用水消毒剂。为保证终端用水的微生物稳定性,我国在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中明确规定了管网末梢水中氯消毒剂的最低浓度水平。然而,经过多年的使用与改造,给水管网逐渐由惰性输水构筑物转变为具有较高反应活性的生化反应器,特别是对于具有高氧化性的氯消毒剂,会在管网中发生复杂的生物化学反应,从而加速消毒剂衰减进程。为了减缓消毒剂衰减,很多大型管网采用氯胺消毒来代替自由氯消毒。水中的氯胺包括一氯胺( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )、二氯胺( $\text{NHCl}_2$ )和三氯胺( $\text{NCl}_3$ ),三者之间可以相互转化,并藉由水解反应、氧化还原反应逐渐转化为非氧化态氯离子,从而表现为氯胺分子的自分解。此外,氯胺还可以氧化水中还原态物质(如天然有机物)而引起余氯浓度逐渐降低。然而有研究发现,当管网中微生物污染持续恶化,特别是硝化细菌数量增加后,将引起氯胺浓度快速降低,且无法通过单纯提高出厂水氯胺浓度来有效杀灭管道内部的细菌<sup>[1]</sup>。因此,十分有必要对管网水的余氯浓度进行快速确定,以保证用水安全。

目前,对管网水进行采样分析与水质模型预测是获取管网水质信息的两条主要途径。由于采用采样分析法获得数据具有一定的滞后性,且需要消耗大量的人力和物力成本,因此,可靠的余氯预测模型成为近年来给水领域的重要研究方向。根据模型构建基础,目前已开发的余氯预测模型可分为理论模型和经验/半经验模型。曾正仁<sup>[2]</sup>基于自建的给水管网模拟系统,开发出管网水余氯预测经验模型,以幂函数连乘的关系式给出了流速、初始氯浓度、pH 等因素对管网水余氯的影响。戚雷强<sup>[3]</sup>将管网水余氯衰减分解为主体水衰减与管壁诱导余氯衰减两个平行过程,并建立了流速、初始氯浓度、pH、TOC 浓度与余氯衰减系数之间的经验函数关系式。经验模型对于特定研究对象(管网系统、水源)具有较好的预测精度,但当环境条件发生改变,特别是当研究的变量因素不充分时,经验模型的预测精度将显著下降。

为了改善模型对环境因素的响应过程,余氯预

测理论模型逐渐成为模型研究的主流方向。Morris 等<sup>[4]</sup>于 1983 年得到了次氯酸与氨反应生成氯胺的反应动力学参数,Hand 等<sup>[5]</sup>确定了二氯胺分解为一氯胺的反应动力学模型,随后氯胺自然分解的相关反应动力学过程被相继揭示<sup>[6-7]</sup>。2005 年,Duirk 等人<sup>[8]</sup>研究了水中天然有机物作为还原性物质与氯胺/自由氯反应的化学动力学过程。结合早期对  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{HClO}$  水解平衡研究成果,Ricca 等人<sup>[9]</sup>开发了管网水氯胺衰减预测模型,并结合美国环保局提供的 EPANET-MSX 软件进行了实际管网水余氯预测应用,获得了较好的效果。

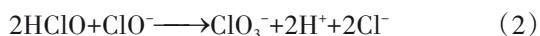
主体水余氯衰减与管壁诱导余氯衰减是相对应的两个反应过程,前者特指含氯消毒剂在水相中的消耗过程,由于其具有简单可控的反应特点,因此成为消毒化学研究的基础内容。前期,笔者基于氯胺衰减反应,在 MATLAB 平台上开发了总氯胺衰减模型(TCDM)<sup>[10]</sup>,但该模型在主体水余氯预测中与实验结果偏差较大。为此,笔者在 TCDM 模型的基础上,通过耦合自由氯分解模块对其进行优化开发,得到优化的总氯胺衰减模型(RTCDM)。同时,在不同条件下开展主体水余氯衰减实验,对比模型预测结果与实验结果,以证实优化模型的良好预测精度,进而阐明氯胺消毒系统中主体水的余氯衰减机理。

## 1 模型构建

水中氯胺( $\text{NH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{NHCl}_2$ 、 $\text{NCl}_3$ )分子的衰减作用主要是由其自分解和氧化水中还原性物质所导致的。氯胺自分解可以用 19 个化学反应方程式进行描述,各反应在不同温度和 pH 条件下的动力学与热力学系数已被校核、验证<sup>[11-12]</sup>。氯胺与自由氯氧化水中有机物(以 TOC 表示)的过程可用两项二级动力学模型进行描述<sup>[8]</sup>。此外,Margerum 等人<sup>[13]</sup>研究发现,水中存在的亚硝酸盐同样可以消耗氯胺而导致余氯降低。为此,基于前人研究成果,笔者将氯胺自分解、氯胺氧化有机物、氯胺氧化亚硝酸盐、管壁耗氯反应模块进行组装,开发出总氯胺衰减模型(TCDM),并在应用于实际管网时获得了较好的预测效果<sup>[10]</sup>。

TCDM 模型与 Ricca 等人<sup>[9]</sup>开发的预测模型在

主体水余氯衰减模块具有相同的计算内核,而该模型在应用于主体水中总余氯值预测时存在一定偏差。这种计算误差或源自于模型中没有水中自由氯衰减途径。Adam等<sup>[14]</sup>研究发现,水中自由氯可自分解生成 $\text{ClO}_3^-$ 或 $\text{O}_2$ ,具体反应进程取决于温度、pH和 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度。考虑到自由氯与氯胺在水中的动态平衡关系,笔者将次氯酸与氯胺之间的平衡反应[见式(1)]以及次氯酸自分解反应[见式(2)、(3)]作为自由氯自分解模块,耦合到TCDM模型中,从而得到优化的总氯胺衰减模型(RTCDM)。该模型在MATLAB软件(R2018b)中以C语言进行编译,方程组采用DAE中的ode15s求解器。



余氯平均衰减速率计算公式如下:

$$V = \frac{C_0 - C_t}{t} \quad (4)$$

式中: $V$ 为余氯平均衰减速率, $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ ;  $C_0$ 为零时刻总余氯浓度, $\text{mg}/\text{L}$ ;  $C_t$ 为 $t$ 时刻余氯的模型预测值, $\text{mg}/\text{L}$ ;  $t$ 为各组实验时长, $\text{h}$ 。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验方法及流程

为证明RTCDM模型较TCDM模型在不同环境条件下具有更高的预测精度,本研究设计开展了4组主体水余氯衰减实验,分别记为S1~S4。实验S1用水取自天津市某自来水厂,该水厂采用传统混凝/沉淀/过滤/消毒工艺,实验用水为含有氯胺的出厂水,实验过程中水温为 $7.1 \sim 8.4^\circ\text{C}$ ;实验S2用水取自天津市区管网监测点龙头出水,该监测点水龄约为10 h,实验过程中水温为 $15.7 \sim 17.5^\circ\text{C}$ ,较S1稍高;实验S3用水同样取自天津市某自来水厂,实验过程中水温为 $26.1 \sim 28.4^\circ\text{C}$ ,较S2更高;实验S4用水采用南水北调原水,向其中投加次氯酸钠溶液至目标浓度,实验过程中水温为 $9.2 \sim 10.5^\circ\text{C}$ 。各组实验用水的理化参数见表1。

对于每组实验,首先取8 L实验用水分装于两个4 L的棕色玻璃瓶内,进行平行实验;随后取样分析检测水温、pH、总碱度、总余氯、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、TOC等指标,并将此时定为零时刻;之后间隔时间取样分析,测定水温、pH、总余氯、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 等指标;

最后,将实验测定结果代入预测模型,验证模型预测的准确性。

表1 各组实验用水理化参数

Tab.1 Quality of feed water of each experiment

项目	水温/ $^\circ\text{C}$	pH	总碱度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	总余氯/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+-\text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^--\text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TOC/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
S1	8.3	7.64	100	1.44	0.358	0.002	1.5
S2	15.7	7.96	100	1.22	0.328	0.008	1.8
S3	26.1	7.73	80	1.35	0.440	0.004	1.5
S4	9.5	8.24	94	1.49	0	0.002	2.0

### 2.2 测试项目与方法

总碱度采用酸碱指示剂滴定法测定;总余氯采用N,N-二乙基对苯二胺(DPD)法,通过便携式余氯仪(DR300,哈希)测定;pH采用pH计(S210-K,梅特勒)测定; $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 分别采用纳氏试剂分光光度法和重氮化法,通过分光光度计(DR6000,哈希)测定;TOC采用TOC分析仪(TOC-L,岛津)以TC-IC方法测定。

## 3 结果与讨论

图1为实验S1条件下总余氯测定值与模型预测结果。

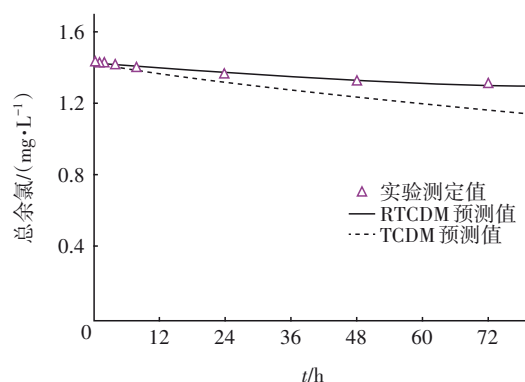


图1 实验S1中总余氯浓度测定值与模型预测结果

Fig.1 Measured total residual chlorine in experiment S1 and corresponding model prediction results

从图1可以看出,在低温条件下( $7.1 \sim 8.4^\circ\text{C}$ ),采用氯胺消毒的出厂水的余氯衰减速度十分缓慢,TCDM模型在初始阶段具有较好的预测精度,随着衰减时间的延长,模型预测结果逐渐偏离实验值。相比之下,经过优化后的RTCDM模型在整个实验阶段内均呈现出良好的预测精度。结合表2中的数据可知,RTCDM模型的平均相对误差为0.2%,远小于TCDM模型的2.4%,说明RTCDM模型的预测准

确性更高。

表 2 两种预测模型的误差比较

Tab.2 Comparison of prediction error between the two prediction models %

项目	预测模型	最小预测误差 <sup>1</sup>	最大预测误差	平均相对误差 <sup>2</sup>
S1	RTCDM	0	-0.6	0.2
	TCDM	0.1	11	2.4
S2	RTCDM	-0.6	-25.8	9
	TCDM	-2.4	-109.3	37
S3	RTCDM	-2.1	-4.1	2.4
	TCDM	0.8	8.6	3.1
S4	RTCDM	-0.7	-11	4.7
	TCDM	100	100	100

注: “1”由于各组实验中零时刻余氯值为模型初始条件,因此最小预测误差不考虑零时刻计算值;“2”平均相对误差为各预测误差绝对值的算术平均值。

实验 S2 条件下总余氯测定值与模型预测结果如图 2 所示。可以看出,对于选定的管网监测点龙头出水,在 15.7~17.5℃水温下具有比 S1 更快的总余氯衰减速率。虽然在实验中期 RTCDM 模型预测结果稍偏离实验值,但仍比 TCDM 模型表现出了更好的预测准确度。但与 S1 预测结果不同的是, TCDM 模型对 S2 的预测结果显著高于 RTCDM 模型预测值。结合表 2 可知,实验 S2 条件下两个模型的预测误差均较 S1 有所升高,其中 TCDM 模型的平均预测误差达到了 37%,而 RTCDM 模型仅为 9%,更高的预测精度反映出 RTCDM 模型具有良好的实验条件敏感性。

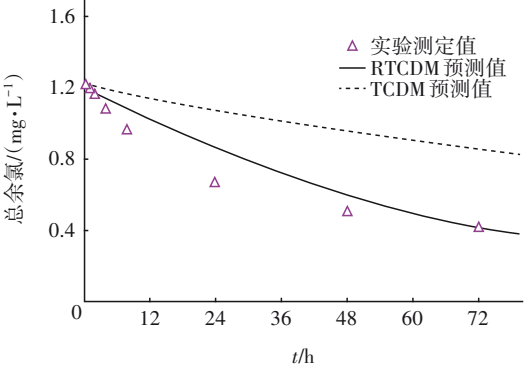


图 2 实验 S2 中总余氯浓度测定值与模型预测结果  
Fig.2 Measured total residual chlorine in experiment S2 and corresponding model prediction results

研究发现,当水温超过 15℃时,管网中细菌代谢活性显著增强,水相中细菌密度可能会相应增

大<sup>[15]</sup>。不仅如此,最近有研究发现,管道中微生物在氯胺消毒剂的胁迫下会产生溶解态的氯胺胁迫蛋白(CDP)<sup>[16]</sup>。在目前应用的消毒剂中,次氯酸具有比氯胺更强的氧化能力,水中存在的微量次氯酸会以更快的反应速率氧化水相中出现的上述还原性物质,使得式(1)中的化学平衡不断向右侧移动,从而导致 S2 中总余氯衰减速率较 S1 更快。

在水温相对较高(26.1~28.4℃)的条件下,模型对出厂水总余氯值的预测情况见图 3。可知,该组实验中余氯衰减速率不同于 S2,仍然表现为慢速衰减。RTCDM 模型捕捉到了这一衰减特征,很好地预测出不同时刻的余氯浓度。而 TCDM 模型给出了过快的余氯衰减曲线。

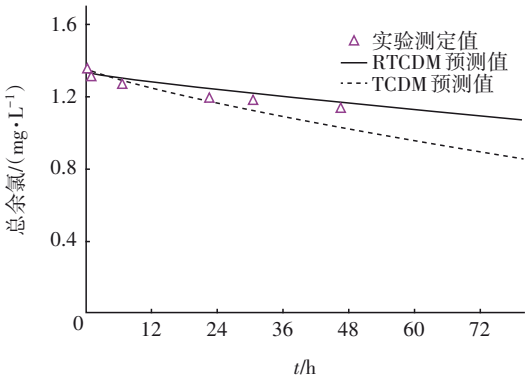


图 3 实验 S3 中总余氯浓度测定值与模型预测结果  
Fig.3 Measured total residual chlorine in experiment S3 and corresponding model prediction results

进一步对两种模型得到的余氯平均衰减速率进行比较,结果见表 3。可知,对于不同实验组,由 RTCDM 模型计算得到的余氯平均衰减速率在 0.002~0.011 mg/(L·h)之间,而 TCDM 模型的计算结果为 0.004~0.007 mg/(L·h),这进一步证实了 RTCDM 模型具有更好的实验条件敏感性,即模型能够根据不同的初始条件精确计算得到相应的余氯浓度变化轨迹。

表 3 不同条件下由模型预测值计算得到的余氯平均衰减速率

项 目	余氯平均衰减速率 experimental conditions mg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>		
	S1	S2	S3
RTCDM	0.002	0.011	0.004
TCDM	0.004	0.005	0.007



图4展示了向原水中投加次氯酸钠后,不同时刻水中总余氯浓度测定值与模型预测结果。直接向原水中投加消毒剂后,一方面由于次氯酸钠氧化能力高于氯胺,另一方面由于原水未经混凝沉淀处理,水中含有更多还原性物质,导致余氯浓度快速降低。TCDM模型由于没有自由氯分解反应模块,导致其无法适用于自由氯消毒下的余氯浓度预测,在图4中表现为平行于横坐标轴的虚线。而改进后的RTCDM模型可对自由氯消毒下的余氯值进行准确预测,结合表2中给出的对应预测误差值,可以认为该模型的预测结果同样令人满意。

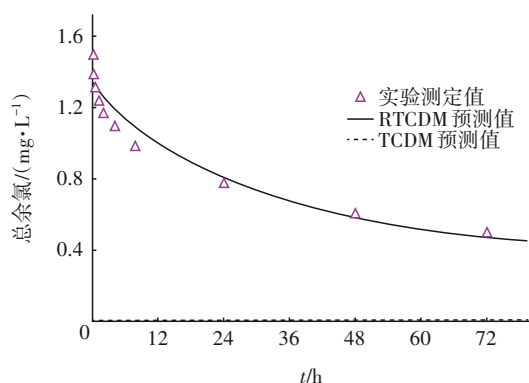


图4 实验S4中总余氯浓度测定值与模型预测结果

Fig.4 Measured total residual chlorine in experiment S4 and corresponding model prediction results

根据Colton等人<sup>[17]</sup>给出的氯胺水解反应平衡常数,利用初始水质参数可以计算得到S1、S2、S3三组实验用水中的自由氯浓度分别为 $2 \times 10^{-4}$ 、 $3 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-4}$  mg/L。上述分析通过比较两种模型预测结果与实验测定值间的差异,证实了少量自由氯的存在会引起余氯衰减进程产生显著变化。因此,在研究饮用水中余氯衰减时不应仅考虑氯胺衰减途径,还应考虑自由氯分解途径。

目前,主体水余氯衰减与管壁诱导余氯衰减的相对贡献一直是管网水化学研究的热点问题。管壁诱导余氯衰减主要采用整体余氯衰减扣除主体水余氯衰减的方法计算获得,如果主体水余氯衰减计算产生负误差,即主体水余氯衰减贡献较实际情况偏小,就会使管壁诱导余氯衰减计算结果偏大,从而夸大管壁耗氯作用,反之亦然。因此,RTCDM模型在应用过程中能够更加合理地分配各因素的影响权重,更具实用性,辅助管理人员做出合理的管网运行决策(管道冲洗、中途加氯等)。

另一方面,自由氯相较氯胺具有更强的氧化性、杀菌能力,以及更低的生物膜穿透能力<sup>[18]</sup>,由此导致自由氯在管网中的衰减行为不同于氯胺<sup>[19-20]</sup>。这需要将自由氯纳入到管壁反应体系中,以精确描述管壁耗氯作用。本研究开发的RTCDM模型在主体水余氯衰减计算中考虑了氯胺分解途径与自由氯分解途径,今后可在此模型基础上引入自由氯-管壁反应模块,从而形成完整的管网水余氯衰减预测模型,大幅提升管网水质预测能力。

#### 4 结论

① 相较于TCDM模型,加入了次氯酸自分解反应模块的RTCDM模型具有更高的预测精度,能根据环境条件变化更准确地预测余氯衰减进程。

② 除氯胺消毒系统外,RTCDM模型同样适用于自由氯消毒系统中主体水相余氯衰减进程的模拟预测,未来可基于该模型开发管网水余氯衰减预测模型。

#### 参考文献:

- [1] 邱金勇,邓俊贤,罗晓敏,等.长距离给水管网氯胺消毒的控制研究[J].供水技术,2013,7(4):8-10.  
KUANG Jinyong, DENG Junxian, LUO Xiaomin, et al. Control of chloramine disinfection in long distance water supply network [J]. Water Technology, 2013, 7(4): 8-10 (in Chinese).
- [2] 曾正仁.给水管网余氯衰减规律实验研究[D].长沙:湖南大学,2008.  
ZENG Zhengren. Study on the Residual Chlorine Decay in Drinking Water Distribution Systems [D]. Changsha: Hunan University, 2008 (in Chinese).
- [3] 戚雷强.基于余氯衰减的水质模型建立及应用研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.  
QI Leiqiang. Set up and Applied Research of Water Quality Model Based on the Chlorine Residual Decay [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (in Chinese).
- [4] MORRIS J C, ISAAC R A. Critical review of kinetic and thermodynamic constants for the aqueous chlorine-ammonia system [J]. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, 1983, 4: 49-62.
- [5] HAND V C, MARGERUM D W. Kinetics and mechanisms of the decomposition of dichloramine in aqueous solution [J]. Inorganic Chemistry, 1983, 22

- (10): 1449–1456.
- [ 6 ] JAFVERT C. A Unified Chlorine–Ammonia Speciation and Fate Model[D]. Iowa: University of Iowa, 1985.
- [ 7 ] HUANG X C. Reactions between Aqueous Chlorine and Ammonia: A Predictive Model [D]. Boston: Northeastern University, 2008.
- [ 8 ] DUIRK S E, GOMBERT B, CROUÉ J P, *et al.* Modeling monochloramine loss in the presence of natural organic matter [J]. *Water Research*, 2005, 39 (14) : 3418–3431.
- [ 9 ] RICCA H, ARAVINTHAN V, MAHINTHAKUMAR G. Modeling chloramine decay in full-scale drinking water supply systems [J]. *Water Environment Research*, 2019, 91(5): 441–454.
- [10] MA K, HU J K, HAN H D, *et al.* Characters of chloramine decay in large looped water distribution system—the case of Tianjin, China[J]. *Water Science & Technology: Water Supply*, 2020, 20 (3/4) : 1474–1483.
- [11] HUANG J J, MCBEAN E A. Using Bayesian statistics to estimate chlorine wall decay coefficients for water supply system[J]. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 2008, 134(2): 129–137.
- [12] VIKESLAND P J, OZEKIN K, VALENTINE R L. Monochloramine decay in model and distribution system waters[J]. *Water Research*, 2001, 35(7): 1766–1776.
- [13] MARGERUM D W, SCHURTER L M, HOBSON J, *et al.* Water chlorination chemistry: nonmetal redox kinetics of chloramine and nitrite ion[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(2): 331–337.
- [14] ADAM L C, GORDON G. Hypochlorite ion decomposition: effects of temperature, ionic strength, and chloride ion [J]. *Inorganic Chemistry*, 1998, 38 (6): 1299–1304.
- [15] NEDEN D G, JONES R J, SMITH J R, *et al.* Comparing chlorination and chloramination for controlling bacterial regrowth [J]. *Journal American Water Works Association*, 1992, 84(7): 80–88.
- [16] HERATH B S, SATHASIVAN A. The chloramine stress induces the production of chloramine decaying proteins by microbes in biomass (biofilm) [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124526.
- [17] COLTON E, JONES M M. Monochloramine[J]. *Journal of Chemical Education*, 1955, 32(9): 485–487.
- [18] LEE W, WAHMAN D, BISHOP P, *et al.* Free chlorine and monochloramine application to nitrifying biofilm: comparison of biofilm penetration, activity, and viability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (4): 1412–1419.
- [19] DIGIANO F A, ZHANG W. Pipe section reactor to evaluate chlorine–wall reaction [J]. *Journal American Water Works Association*, 2005, 97(1): 74–85.
- [20] WESTBROOK A, DIGIANO F A. Rate of chloramine decay at pipe surfaces [J]. *Journal American Water Works Association*, 2009, 101(7): 59–70.
- 
- 作者简介:马凯(1987– ),男,天津人,博士,高级工程师,主要从事饮用水消毒处理与水质安全保障研究工作。
- E-mail:kaima1234@126.com
- 收稿日期:2020–10–13
- 修回日期:2021–02–04

(编辑:刘贵春)

深入实施乡村振兴战略,促进人水和谐