

环状管网模拟余氯衰减模型

吴晨光¹, 孙雨石¹, 赵洪宾¹, 何文杰², 韩宏大²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 天津自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘要: 在环状管网反应器中模拟配水管网余氯衰减模型, 考察了初始氯浓度、流速、管径和 pH 对余氯衰减系数的影响。通过大量的试验数据经拟合比较发现, 一级衰减模型可以很好地预测实测值, 该模型预测余氯衰减的相关系数 > 0.95 , 模拟精确度能够满足实际工程需要。初始氯浓度、管径、pH 与衰减系数成反比, 流速与衰减系数成正比。在普通铸铁管中, 管径越大则衰减系数受流速的影响越小, 受 pH 的影响越大; 余氯的衰减主要发生在与管壁的反应中, pH 是影响普通铸铁管中余氯衰减的主要因素, 适当调节出厂水的 pH 值是改善管网水质的有效手段。

关键词: 余氯; 给水管网; 模型; 环状管网反应器

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2006)01-0009-04

Simulation of Residual Chlorine Decay by Pipe Loop Reactor

WU Chen-guang¹, SUN Yu-shi¹, ZHAO Hong-bin¹, HE Wen-jie²,
HAN Hong-da²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Tianjin Water Group Corp., Tianjin 300040, China)

Abstract: Pipe loop reactor was used to evaluate the residual chlorine decay rates in distribution systems. It is found that chlorine decay mainly occurs on pipe wall. Based on a great deal of laboratory data, a first-order chlorine decay model is presented. The first-order model has a correlation coefficient above 0.95 in predicting the residual chlorine decay. Pipe diameter, initial chlorine concentration, water velocity, and pH that affected chlorine decay were investigated. The results indicate that the chlorine decay coefficient has an inverse proportion with initial chlorine concentration, pipe diameter and pH. And it has a direct proportion with water velocity. It is found that pH is the primary effecting factor on chlorine decay. So adequately increasing pH value of the effluent is the effective way to control the water quality in distribution systems.

Key words: residual chlorine; distribution systems; model; pipe loop reactor

余氯衰减动力学模型一直是管网水质研究中的热点。然而, 真正的配水管网深埋于地下, 连接情况复杂, 因此要确切地了解余氯在其中的衰减规律除了进行现场测试外, 还需要在实验室中进行模拟, 其

装置包括局部管段反应器、环形反应器和环状管网。环状管网是动态模拟管网水质变化规律的试验装置, 它能较真实地模拟配水管网中的实际情况, 并能对初始氯浓度、流速、流量、pH 等条件进行较准确地

控制和测量,所以可用来研究余氯的衰减情况。

余氯衰减动力学模型可分为两部分,即主体水衰减和管壁衰减。主体水衰减通常采用烧杯试验,由于方法简单、条件易于控制,所以研究成果较多,模型包括一级模型、二级模型、 n 级(n 在 1~2 之间)模型、限制一级模型、平行一级模型等。

近年来,管壁处余氯衰减的研究也有了长足的发展,逐步确定了影响余氯衰减的主要因素。

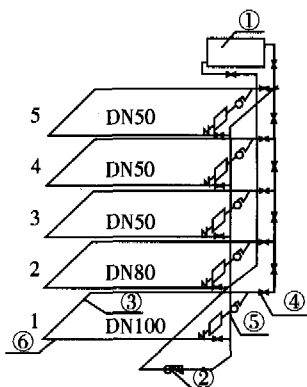
1978 年 Jonhson 提出了一级反应动力学模型,1992 年 Thrussell 将腐蚀引起的管壁需氯量引入一级模型中,对模型作了发展。1997 年 Vasconcelos 等将余氯在管网中的反应分为主体水消耗、物质传输消耗和管壁反应消耗三部分,并发现对于普通铸铁管,当管壁反应速率大于物质传输速率时,余氯衰减为一级反应;当物质传输的速率大于管壁反应速率,且主体水反应速率系数远远小于管壁反应速率系数时,余氯衰减为零级反应。

可见,只有确定了确切配水管网的余氯衰减动力学模型,水质模型的计算才有说服力。为此采用实验室研究手段来模拟管网中余氯的衰减模型,并确定影响余氯衰减的主要因素,以便使试验模型能够更准确地应用于实际中。

1 方法及材料

1.1 环状管网反应器

环状管网反应器如图 1 所示。



①.进水装置 ②.循环及提升装置 ③.循环管路系统 ④.控制阀门 ⑤.出水装置 ⑥.支撑装置

图 1 环状管网反应器

Fig. 1 Schematic diagram of pipe loop reactor

在循环管路上装有取水水龙头、观察口、流量计、压力表、温度传感器及 pH、余氯等在线监测仪表。循环系统中的管路每层长为 16.8 m,管径为 DN100~DN50,管材采用的是使用多年的普通铸铁

管,管中已经生有腐蚀瘤及生物膜(如图 2 所示)。

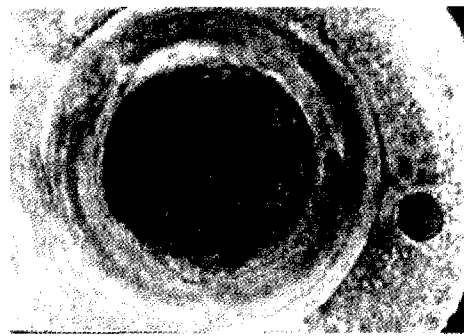


图 2 普通铸铁管的管壁情况

Fig. 2 View of inside of cast iron pipe

1.2 测试仪器及方法

余氯使用 HANNA HI93711 便携式余氯测量仪(精度为 ± 0.01 mg/L)测定。pH 使用 AI-ON PHB9905 型带有温度补偿功能的酸度计(精度为 ± 0.02)测量。DO 使用 AI-ONDOP-900 便携式溶解氧仪测量。TOC 测量采用 Shimadzu 5000 型总有机碳自动分析仪。铁:邻菲罗啉分光光度法,碱度:酸碱指示剂滴定法。流速用 ABB 变频调速泵调节,流量用电磁流量计计量(精度为 5%)。管网中的水温用温度传感器测得(精度为 1 $^{\circ}$ C)。

1.3 试验方法

1.3.1 主体水余氯衰减试验

采用烧杯试验。取北方某城市水厂滤后水,调节初始氯浓度为 1.8 mg/L 左右后装入 1 L 棕色磨口玻璃瓶中,置于恒温箱(温度为 20 $^{\circ}$ C),每隔 6 h 测量一次余氯值,共做 3 组试验。由于 TOC 的变化较小,所以没有考虑其影响;pH 对主体水余氯衰减的影响较小,因此也没有做不同 pH 值的试验。

1.3.2 管壁处余氯衰减试验

所有试验都在环状管网反应器中进行,水样取自北方某水厂出水,平均 pH 为 7.32,TOC 为 2.73 mg/L,碱度为 35 mg/L(以 CaCO₃ 计)。测试不同管径、初始氯浓度、流速、pH 等条件下的余氯值,研究不同条件对余氯衰减的影响,并拟合余氯衰减动力学模型。用有效氯为 12% 的次氯酸钠调节氯的浓度为 1.0~2.0 mg/L;用变频调速泵调节流速分别为 0.2、0.3、0.6、0.9 m/s;用盐酸调节 pH 值依次为 3.51、5.09、6.01;用氢氧化钠调节 pH 值为 8.80。由于水中 TOC 浓度为 2.60~3.02 mg/L,所以不考虑有机物浓度对余氯衰减的影响。所有试剂均为分

析纯。

2 结果与分析

2.1 主体水衰减

对 4 种模型的模拟结果见表 1。

表 1 四种模型及其拟合结果

Tab.1 4 kinds of models and their matching result

模型	调整参数	平均相关度值(R^2)
一级衰减	k_b	0.959 1
二级衰减	k_b	0.979 1
限制一级衰减	k_b, C^*	0.997 8
平行一级衰减	k_{bfast}, k_{bslow}, z	0.999 6

注: C^* 为初始氯浓度的一部分,它是一个不确定的稳定值; k_{bfast} 、 k_{bslow} 分别为快速反应和慢速反应的速率常数; z 为在快速反应中消耗的氯占总需氯量的比例。

从表 1 可知,4 个模型预测结果的相关系数 > 0.95,说明都有较好的相关性,同时适应参数越多则 R^2 越大。由于一级模型最简单,因此将其作为主体水拟合模型。在水温为 20 °C、 $Cl_2 = 1.8$ mg/L、TOC = 2.64 mg/L、pH = 7.35 的条件下,采用一级衰减模型预测主体水衰减的结果见图 3,经计算得主体水衰减的半衰期 $t_{1/2} = 1\ 333$ min。

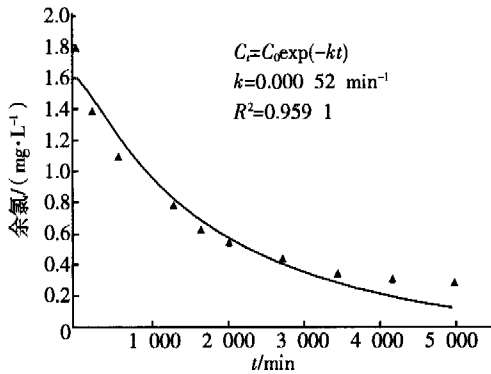


图 3 一级衰减模型预测主体水衰减

Fig.3 First-order model predicting bulk water decay

2.2 普通铸铁管中余氯的衰减

1997 年 Vasconcelos 等提出,普通铸铁管中存在零级衰减反应。但试验中发现,即使在余氯快速衰减初期,用零级模型预测的结果也没有一级模型的好(一级模型的 R^2 为 0.993 6,零级模型的为 0.972 9),因此在管网中腐蚀不是惟一的影响因素。由于一级模型简单直观,在相同的条件下容易比较,因此用一级模型来预测管网中余氯衰减。DN100 管的管壁处余氯衰减的半衰期为 25 min,与主体水半衰期比较可知余氯的消耗主要发生在管壁处。

2.3 影响管壁处余氯衰减系数的因素分析

2.3.1 初始氯浓度

以 DN50 的管路为例,在流速为 0.6 m/s、温度为 19.8 °C 时分别将初始氯浓度调节到 0.54、0.97、1.48 mg/L,则试验结果如图 4 所示。

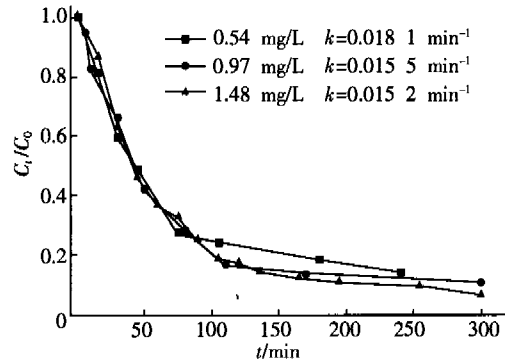


图 4 初始氯浓度对氯衰减的影响

Fig.4 Effect of initial concentration on chlorine decay

从图 4 可知,初始氯浓度越大则余氯的衰减系数越小,这与 Fang 等^[1]的结论相同。其原因:初始氯浓度低时,它将迅速反应而生成简单的化合物,因此衰减速率很快;当初始氯浓度较高时,将发生快速及慢速反应,因而整个衰减速率会减慢。

2.3.2 流速

图 5 给出了 DN100、DN80、DN50 管路中不同流速下的一级衰减系数 ($pH = 7.34, T = 19.9$ °C),可以看到衰减系数随着流速的增加而增加;管径越大则衰减速率受流速的影响越不明显。

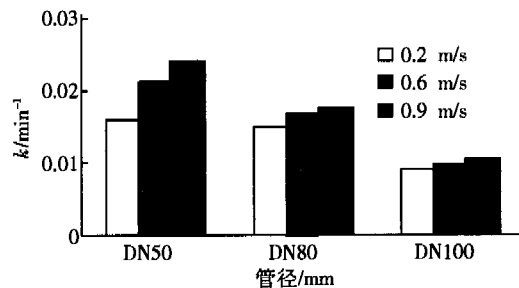


图 5 不同管径及流速时的 k 值比较

Fig.5 Comparison of k at different diameter and velocity

童贞恭等^[2]于 2005 年提出,流态的变化会影响水质:在水管内表面有一层似乎不流动的薄水层,当流速增大时该水层减薄,使得氧的扩散补给容易,故促进了锈蚀。同时,腐蚀程度的增加又加大了对氯的消耗,也就是说余氯衰减系数与流速成正比。

Doshi 等于 2003 年在现场测试余氯衰减的情况时也发现了相同的现象。

2.3.3 管径

由图 5 可知, DN100 的衰减系数最小, 其次是 DN80, DN50 的衰减系数最大, 因而可以认为在管壁条件相同的情况下管径越小则衰减速度越快。

若将管道中单位体积的水与管壁的接触面积称为接触率, 那么接触率与管道直径成反比, 即:

$$R = \frac{2\pi rl}{\pi r^2 l} = \frac{4}{d} \quad (1)$$

由式(1)可知, 管径愈小则接触率愈大, 而水与管壁的接触率越大, 余氯衰减速度就愈快。

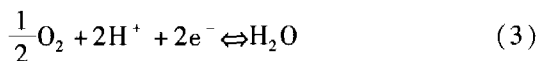
2.3.4 pH

当改变管网中的 pH 值时发现, pH 对余氯衰减系数有较大影响, 即 pH 值越大, 余氯的衰减系数越小, 当 pH 为 6.01 时余氯的衰减比较显著 ($k = 0.029 \text{ min}^{-1}$); 当 pH 为 3.05 时, 初始浓度为 1.5 mg/L 的氯在管路中 30 min 就可以消耗完毕; 当 pH 为 8.80 时, 余氯的衰减速率较慢 ($k = 0.007 \text{ min}^{-1}$)。试验中还发现, 管径越大则余氯的衰减受 pH 值的影响越大。

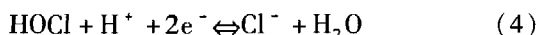
Fraturet 等^[3]发现, 在铸铁管中由于 Fe 的释放而发生了阳极反应:



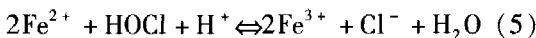
阴极则发生了消耗水中溶解氧的反应:



在 pH 为酸性时, 还会消耗水中余氯而发生如下反应:



此外, 余氯还会氧化二价铁:



当酸性增强时, HOCl 的氧化能力也增强, 因而当 pH 值呈酸性时余氯衰减速率增加。随着反应时间的增加, 水中的总铁含量逐渐升高, 溶解氧含量逐渐减小(见图 6)。在多组试验中均得到了相同的结论。

综上所述, pH 是管网中氯消耗的主要影响边界条件, 管壁腐蚀是主要反应。Kiene 等^[4]也发现, 在灰口铸铁管中 50% 以上的氯都消耗在了与管壁物质的相互作用上。

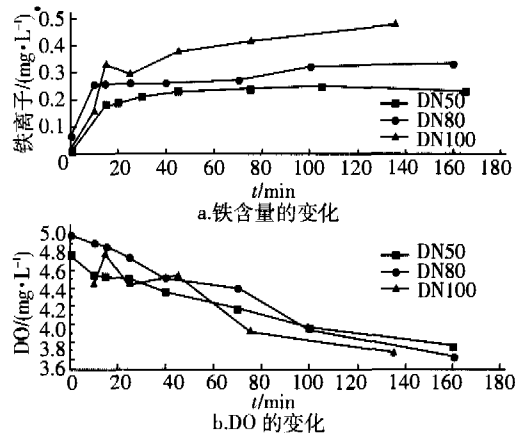


图 6 铁及溶解氧浓度变化 ($\text{pH} = 6.01, T = 19.9 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Fig. 6 Concentration of Fe and DO at different diameters

3 结论

① 余氯的衰减主要发生在与管壁的反应中, DN100 管路的余氯衰减半衰期为 25 min。

② 一级衰减模型可以很好地预测余氯衰减情况, 且简单、便利, 可以满足计算机模型计算的需要。

③ 初始氯浓度、管径、pH 值与余氯衰减系数成反比, 流速与衰减系数成正比。pH 是影响余氯在管壁处衰减的主要因素。当 pH 在 7.8 ~ 8.5 时余氯衰减速率较慢, 此时水的生物稳定性以及化学稳定性较好。因此在出厂水水质指标达到国家饮用水水质标准的情况下, 对管网水 pH 的控制是改善管网水质最简单、有效的途径之一。

参考文献:

- [1] F Hua, West J R, Barker R A, et al. Modelling of chlorine decay in municipal water supplies[J]. Water Research, 2003, 33(12): 2735 - 2746.
- [2] 童祯恭, 刘遂庆. 供水管网水质安全及其保障措施探讨[J]. 净水技术, 2005, 24(1): 49 - 53.
- [3] Fraturet I, Deslouis C, Kiene L, et al. Free chlorine consumption induced by cast iron corrosion in drinking water distribution systems[J]. Water Research, 1999, 33(8): 1781 - 1790.
- [4] Kiene L, Lu W, Levi Y. Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution systems[J]. Water Sci & Technol, 1998, 38(6): 219 - 227.

作者简介: 吴晨光(1960 -), 男, 黑龙江哈尔滨人, 副教授, 研究方向为城市给排水信息化与自动化。

E-mail: wucg@hit.edu.cn

收稿日期: 2005 - 09 - 21