

回用水消毒余氯衰减影响因素及数学拟合^{*}

黄国贤^{1,2}, 钱宇佳¹, 葛洁桦¹, 聂宇华¹, 刘伟¹, 梁咏梅^{1*}

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东广州 510275

2. 佛山市水业集团有限公司, 广东佛山 528000)

摘要: 采用序批试验对污水厂二级出水氯消毒的氯衰减过程进行了研究。分析了 TOC、pH、投量等在回用水消毒过程中对余氯衰减曲线的影响。通过对比一级、二级、平行一级、多项式等几种常用拟合模型, 发现在回用水消毒中, 氯和氯胺消毒衰减曲线分别遵循平行一级和多项式模型。TOC 值升高、pH 值降低、投量越大余氯衰减速度越快。

关键词: 回用水; 氯; 氯胺; 衰减曲线; 模型

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2009)04-0113-05

Influencing Factors of Residual Chlorine Decay Curve and Its Mathematical Model

HUANG Guoxian^{1,2}, QIAN Yujia¹, GE Jiehua¹, NIE Yuhua¹, LIU Wei¹, LIANG Yongmei¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University,

Guangzhou 510275, China; 2. Foshan Water Group Company, Foshan 528000, China)

Abstract: Residual available chlorine curve and its modeling are essential for researches on disinfection of recycling wastewater and dosing control in practice. Batch tests were conducted to investigate the decay of chlorine in the disinfection of secondary effluent from wastewater treatment plants. The influence of some major parameters such as TOC, dosage and pH on the decay curve of free chlorine and chloramines was evaluated. The first order, second order, parallel first order and polynomial order were used to simulate the decay curves for comparison. It was found that decay curves of chlorine and chloramines in recycled wastewater followed the parallel first order and polynomial models. High TOC, low pH and/or high dosage of chlorine increased the decay rate of chlorine.

Key words: recycled wastewater; chlorine; chloramine; decay curve; model

氯消毒仍是当前应用最为广泛的回用水消毒方法。由于回用水中悬浮颗粒浓度高, 它们会保护黏附的细菌、病毒, 使氯消毒后剩余病菌数在一定的接触时间后仍保持稳定, 即使延长消毒时间也没有显著的灭菌作用(拖尾现象), 严重影响回用水水质安全。在进行氯消毒时, 必须首先获得剩余氯衰减曲线并进行拟合, 进行精确的剩余氯浓度·时间($C_R T$)计算, 以确定回用水消毒的最优投量。

在饮用水管网、电厂冷却水系统余氯模拟方面已经研究出大量的数学模型。常用的模型有: 一级反应模型、二级反应模型和平行一级反应模型等。近期发展出来的还有基于传质 n 级模型等。一般说来, TOC、投量、水温、pH 等对余氯曲线形状影响较大, 最终影响模型的拟合效果。地表水水质通常相对洁净, 饮用水消毒余氯拟合比较简单, 但污水水质复杂, 影响因素多, 可能存在耦合作

* 收稿日期: 2008-09-19

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(50508045)

作者简介: 黄国贤(1967年生), 男, 工程师; 通讯作者: 梁咏梅; E-mail: liangym@mail.sysu.edu.cn

用, 因此其氯消毒衰减曲线规律不同于饮用水。目前关于常用余氯模型能否适用于回用水水质的研究较少。

本文通过分析回用水采用氯和氯胺消毒的余氯衰减曲线, 研究了 TOC、pH、初始投氯量等因素对余氯衰减的影响规律。并经过广泛对比衰减曲线模型, 确定最能够准确反应实测余氯动力学曲线的数学模型, 为回用水消毒中 $C_R T$ 值的精确计算和实现回用水消毒投量控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验水样

水样为南方某污水厂加氯前二级出水, 向新取回的水样中投入适量的硫酸铝, 在六联搅拌器下快速搅拌 (200 r/min) 1 min, 再慢速搅拌 (60 r/min) 15 min, 沉淀 30 min 后过滤制得水样。测定水样的 TOC 值。

1.2 试验步骤

取经由预处理后的水样 100 mL, 加入一定投量的次氯酸钠或氯胺消毒剂, 调节其至所需的 pH 值, 在不同的接触时间下采 DPD/FAS 滴定法, 测定其余氯量, 绘制出相应的余氯衰减曲线, 共 36 组试验。余氯量的计算公式:

$$C = \frac{A \times 100}{V} \quad (1)$$

式中, C 为水样中的余氯 (Cl_2 , 单位 mg/L); A 为硫酸亚铁铵标准溶液用量 (mL); V 为水样体积 (mL)。

2 结果与讨论

2.1 数学模型的选择

氯消毒模型是为了给实际消毒过程中氯投量提供参考。利用余氯曲线模型可以进行精确的剩余氯浓度·时间 ($C_R T$) 计算, 这也是进行回用水消毒研究和投量控制的基础。其中一级模型算式简单, 但不适用消毒初始阶段的衰减曲线以及长时间后氯的缓慢衰减^[2-4]。限制一级模型假设衰减反应存在一个最低值。只适用于消毒接触时间较短的情况^[5]。平行一级模型假设氯消毒剂同时与水中的还原性物质发生快和慢两种不同速率的反应。适于有一个明显拐点曲线的拟合^[5-6]。二级模型能较好适合新鲜加氯水样的衰减情况^[7], 不适应多种还原物质的实际水质情况, 在实际应用上存在问题^[5-6]。 n 级模型适用于一些反应处于一级和二级之间的情况, 但是 n 值难以确定^[8]。

本文选择一级反应、平行一级反应、二阶与三阶的多项式作为余氯曲线的拟合模型。实验所得的 52 组曲线的拟合相关系数 R^2 统计结果, 见图 1。显然, 平行一级反应模型对次氯酸钠余氯衰减曲线的拟合的 R^2 值都大于 0.95, 是最佳模型; 而三阶多项式模型在氯氨的余氯衰减曲线拟合中相关性最好, 所有的 R^2 值都大于 0.98, 其中 88.9% 在 0.99 以上, 因此应选择平行一级反应模型拟合次氯酸钠曲线, 三阶多项式拟合氯曲线。因为 R^2 与 TOC、pH 和投量的变化之间没有明显相关性, 说明 2 个模型能够较好地适应回用水水质变化。

平行一级反应模型:

$$Cl(t) = Cl_0 [xe^{-k_1 t} + (1-x)e^{-k_2 t}] \quad (2)$$

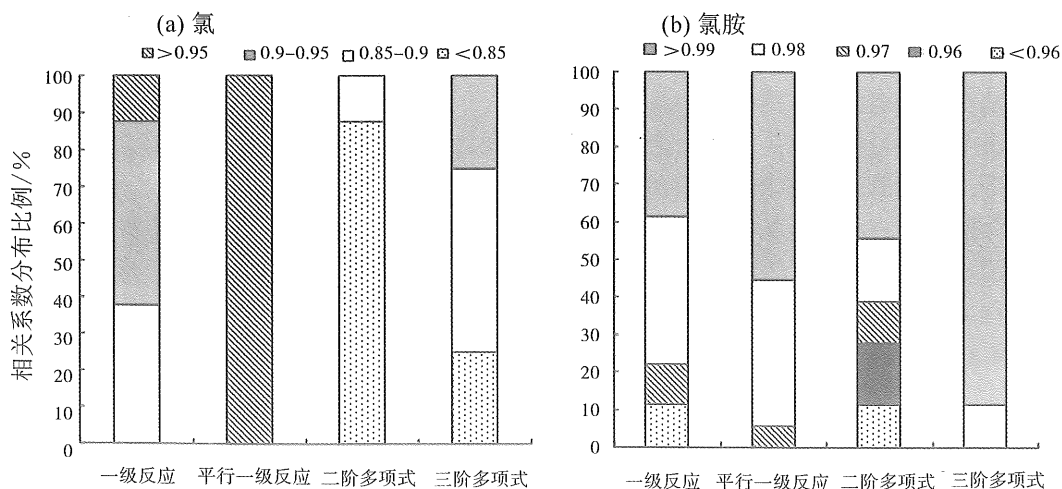


图 1 各种拟合模型相关系数分布

Fig. 1 Distribution of related coefficient for models

氯衰减分为2个部分,一个部分与水中的还原性有机物或无机物以及微生物迅速发生氧化还原反应,这一部分氯消毒剂的量 $C_{快}$ 为 xCl_0 ;另一部分则缓慢衰减,其量 $C_{慢}$ 为 $(1-x)Cl_0$ 。其中 x 是快速反应部分的氯占总氯投加量的比, k_1 、 k_2 分别为快速和为慢速反应的速率常数,且 $k_1 > k_2$,总余氯量 $Cl(t)$ 则相当于这两部分的余氯量总和。模型参数与实际中氯衰减过程相符。多项式反应模型:

$$Cl(t) = at^3 + bt^2 + ct + d \quad (3)$$

三个参数 a 、 b 、 c 中, a 的数量级在 $10^{-8} \sim 10^{-10}$, b 的数量级在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$,都远远小于 c 参数的值,一次项在整个算式中所占权重最大,所以参数 $-c$ 值可近似为该曲线的衰减速率,常数 d 为初始氯投量。模型参数也能较好地反映氯胺衰减的实际情况。

2.2 $C_R T$ 值的计算 $C_R T$ 值是消毒系统的主要设计参数,其中 C_R 代表氯浓度,以 mg/L 计; T 代表接触时间,以 min 计; $C_R T$ 值表示消毒过程的有效性,其几何意义是消毒一段时间后, C 余氯轴、 T 时间轴、氯衰减曲线与 C_R 线所围成的阴影部分面积(如图2,3), $C_R T$ 单位为 $(min \cdot mg/L)$ 。

平行一级反应模型的 $C_R T$ 值求解公式为

$$C_R T = \int_0^t Cl_0 [(x \cdot \exp(-k_R t) + (1-x) \cdot \exp(-k_S t))] dt = Cl_0 \{ x k_R [1 - \exp(-k_R t)] + \{ (1-x) k_S [1 - \exp(-k_S t)] \} \} \quad (4)$$

式中, Cl_0 代表余氯的初始浓度(mg/L); t 代表接触反应时间(min);代表快速反应消耗的氯在总需氯量中的比例; k_R 、 k_S 代表分别表示快速反应和慢

速反应的速率常数(min^{-1})。

利用Origin软件,对实验数据进行拟合,得出相应的参数 k_R 、 k_S 值和值,就可以求出任意接触反应时间的 $C_R T$ 值。

三阶多项式反应模型 $C_R T$ 值求解公式如下:

$$C_R T = \int_0^t (at^3 + bt^2 + ct + d) dx = [at^4/4 + bt^3/3 + ct^2/2 + dt]_0^t = at^4/4 + bt^3/3 + ct^2/2 + dt \quad (5)$$

2.3 影响因素分析

2.3.1 TOC的影响 TOC(总有机碳)表示水中有机物质总量的综合指标。在 pH 为7,氯和氯胺的投量分别为 $5 mg/L$ 的条件下,测定其余氯衰减曲线,如图4所示。反应初期氯与强还原性有机物发生的快速氧化还原反应占主导,反应的速率与还原性物质浓度有关,因此TOC浓度越高,氯衰减速率越大;反应后期则由与还原性较弱的物质反应为主,氯衰减速率较恒定,其反应速率受TOC影响不明显。由后期的余氯量可以看出,随TOC的增大, $C_{快}$ 所占比例也增大。氯胺因其性质较稳定,衰减比氯慢,且不存在明显的快速反应和慢速反应期之分。初期衰减稍快,后期稍慢,其衰减速度受TOC影响较大,随TOC值的增大而增大。

由表1可知,随TOC浓度的减小, k_1 值逐渐增大,而 k_2 值变化极小, $x/(1-x)$ 值也随TOC增大而增大,这与图4中所反应的情况是吻合的,说明平行一级反应模型能够较好的反映氯衰减的实际情况。 $-c$ 值随TOC浓度的增大而逐渐增大,同样能够较好的反映氯胺衰减的实际情况。

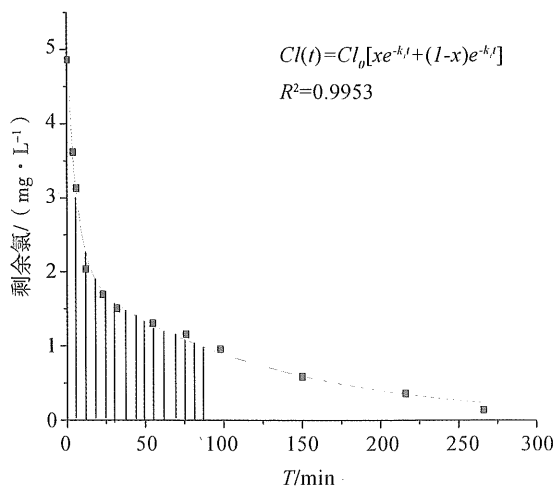


图2 余氯衰减曲线的拟合模型
Fig. 2 Modeling of residual chlorine decay curve

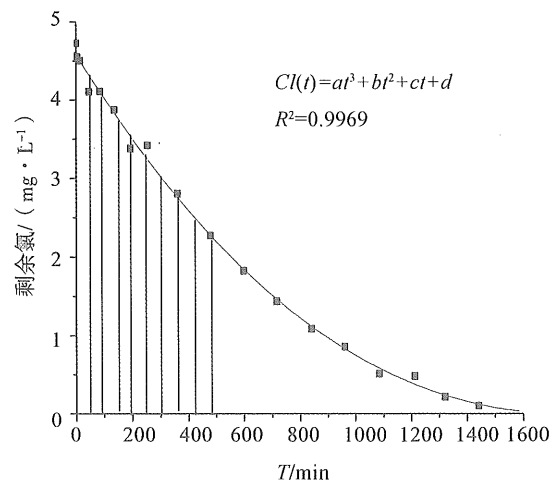


图3 氯胺余氯衰减曲线的拟合模型
Fig. 3 Modeling of residual chloramines decay curve

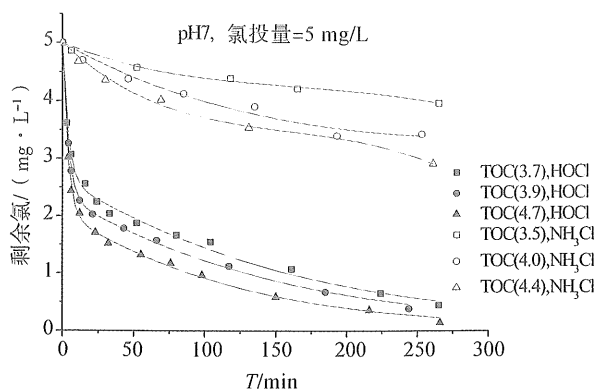


图 4 TOC 对氯和氯胺衰减的影响

Fig. 4 Effect of TOC on residual chlorine

表 1 TOC 对模型参数的影响

Table 1 Effects of TOC on coefficients of models

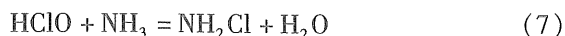
项目	TOC/(mg · L ⁻¹)	k_1	k_2	$x/(1-x)$
氯	4.7	0.1238	0.0059	1.63
	3.9	0.1778	0.0058	1.27
	3.7	0.2187	0.0058	1.00
项目	TOC/(mg · L ⁻¹)	a ($\times 10^{-9}$)	b ($\times 10^{-6}$)	$-c$
氯氨	4.4	-2.2641	6.0241	0.0085
	4.0	-1.6603	5.7473	0.0083
	3.5	-0.3019	0.9408	0.0035

2.3.2 pH 的影响 pH 值影响次氯酸和次氯酸盐离子间的分配, 如式 6 所示。所以 pH 是影响氯消毒效果的重要因素之一, 也是较易控制的工艺参数。

$$\frac{[\text{HClO}]}{[\text{HClO}] + [\text{ClO}^-]} = \frac{1}{1 + [\text{ClO}^-]/[\text{HClO}]} = \frac{1}{1 + K_i 10^{\text{pH}}} \quad (6)$$

以投量为 5 mg/L, TOC 为 3.9 mg/L 的情况为例, 在 3 种 pH 条件下所得的曲线及其拟合结果, 见图 5。无论快速或慢速期, 氯衰减速率均随酸性增大而增大。由式 6 可知, 主要是因为 pH 值越低, 次氯酸根以次氯酸的形式存在的比例越高, 由于次氯酸比次氯酸根氧化性更强, 更活跃, 因而衰减更快。 $C_{\text{快}}/C_{\text{慢}}$ 也随 pH 值的降低而增大。

在 pH < 5.5 的条件下, 一氯胺能迅速转化二氯胺 (式 7), 而二氯胺的氧化性能强于一氯胺, 因此明显加快了氯胺的衰减速率。



而中性和碱性条件下, 二氯胺的生成非常缓

慢, 所以衰减速度较慢。

由表 2 可知, 随着酸性的增大, k_1 、 k_2 和 $x/(1-x)$ 逐渐增大; 参数 $-c$ 值在碱性条件下最小, 在酸性条件下最大, 均能够符合图 4 反映的实测情况。

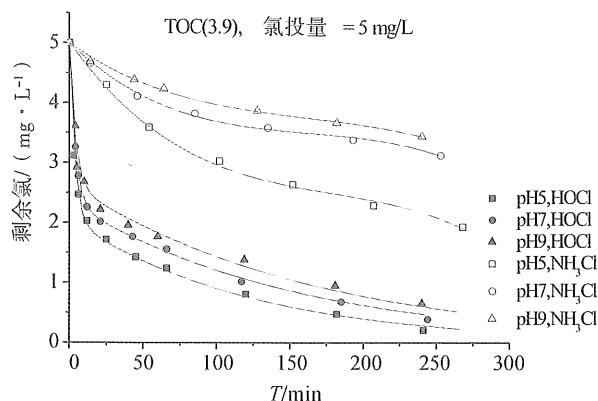


图 5 pH 对氯和氯胺衰减的影响

Fig. 5 Effect of pH on residual free chlorine and chloramine

表 2 pH 对模型参数的影响

Table 2 Effects of pH on coefficients of models

项目	pH	k_1	k_2	$x/(1-x)$
氯	9	0.2355	0.0053	1.03
	7	0.2547	0.0061	1.17
	5	0.3152	0.0071	1.40
项目	pH	a ($\times 10^{-9}$)	b ($\times 10^{-6}$)	$-c$
氯氨	9	-1.9638	5.6212	0.0076
	7	-1.6603	5.7473	0.0083
	5	-19.706	31.543	0.0194

2.3.3 投量的影响 结果见图 6, 无论是氯还是氯胺, 其衰减的速率都随投量的增加而加快。这是因为根据化学反应速率方程式为:

$$-\frac{dc}{dt} = k[A]^n[B]^m \quad (8)$$

可知反应速率与反应物浓度成正比相关。所以增加投量, 氯与水中还原性物质的反应速率也就越快。然而在同样水质下, 水中强还原性物质的量是一定的, 因此增加氯投量, $C_{\text{快}}/C_{\text{慢}}$ 将减少。

由表 3 可知, 增加投量, k_1 、 k_2 值都有所增加, $x/(1-x)$ 则反而减小, 这与图 6 反映的现象相符。 $-c$ 值随 TOC 浓度的减小而逐渐增大, 也符合氯胺衰减的实测情况。所得的参数与理论相符, 因而所选择的拟合模型也能够较好地适应于投量变化的影响。

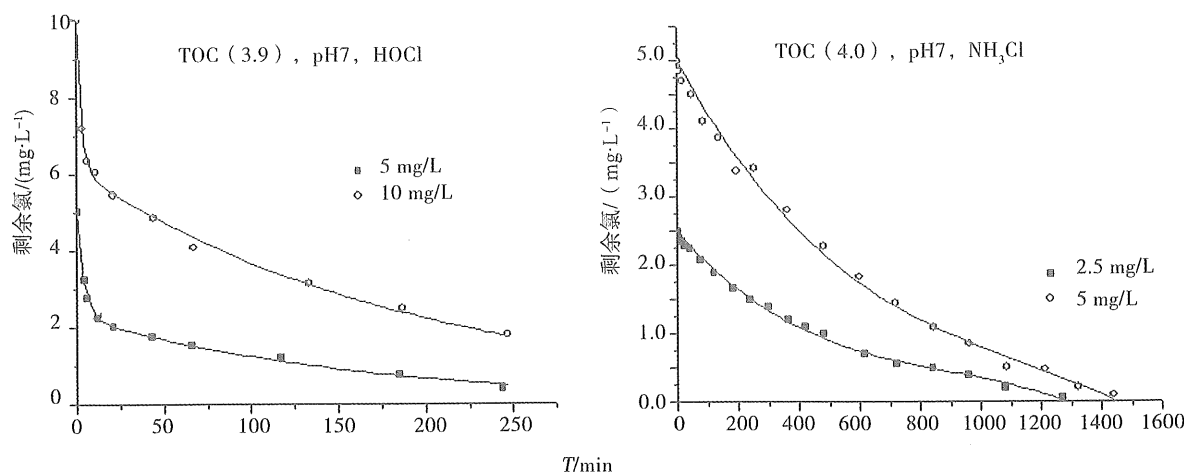


图6 初始剂量对自由氯和氯胺衰减的影响

Fig. 6 Effect of initial chlorine dose on residual free chlorine and chloramine

表3 投量对模型参数的影响¹⁾

Table 3 Effects of sterilization dose on coefficients of models

项目	投量 ¹⁾	k_1	k_2	$x/(1-x)$
氯	10	0.3222	0.0061	0.70
	5	0.2547	0.0050	1.17
项目	投量	a ($\times 10^{-9}$)	b ($\times 10^{-6}$)	$-c$
氯氨	5	-1.6603	5.7473	0.0083
	2.5	-1.7950	4.8167	0.0052

1): 投量单位为 mg/L

3 结 论

在回用水水质条件下,与氯衰减曲线最能匹配的是平行一级反应模型,而氯胺则最适于采用三阶多项式模型。拟合度 R^2 与水质条件并无明显关系,即模型在回用水应用中具有较强的适应性,能够较好的反映实验的实测情况。

在回用水水质条件下,TOC 值和 pH 值对自由氯的影响,主要体现在对慢速衰减阶段的余氯量上,TOC 值越低、pH 值越高,余氯量越大;TOC 和 pH 对于其衰减速率也有影响,会随 TOC 值升高或 pH 的降低而增大,但变化不大。而对于氯胺来说,由于氯氨较之氯更为稳定,其衰减速率更慢,且不存在快、慢衰减阶段之分,其衰减速率与水质因素间的关系类似于氯。另外,无论是氯还是氯胺,其衰减数率都随初始投量的增加而加快。

参考文献:

- [1] CLARK R M, SIVAGANESAN M. Predicting chlorine residuals in drinking water Second order model [J]. Journal of Water Resources Planning and Management, 2002, 128(2): 152-161.
- [2] KIENE L, LU W, LEVI Y. Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution systems[J]. Water Science and Technology, 1998, 38(6): 219-227.
- [3] CLARK R M. Modelling water quality changes and contaminant propagation in drinking water distribution systems: a US perspective[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 1994, 43(3): 133-143.
- [4] HUA F J R, WEST R A, BARKER C F F. Modelling of chlorine decay in municipal water supplies [J]. Water Research, 1999, 33(12): 2735-2746.
- [5] POWELL J C, HALLAM N B, WEST J R, et al. Factors which control bulk chlorine decay rates [J]. Water Research, 2000, 34(1): 117-126.
- [6] MARCH J G, GUAL M, RAMONELL A J. Kinetic model for chlorine consumption in grey water [J]. Desalination, 2005, 181: 267-273.
- [7] POWELL J C, WEST J R, HALLAM N B, et al. Performance of various kinetic models for chlorine decay [J]. Journal of Water Resources Planning and Management, 2000(1): 13-20.
- [8] ROSSMAN L A, CLARK R M. Modeling chlorine residuals in drinking-water distribution systems [J]. Environmental Engineering, 1994, 120(4): 803-820.