

# 速率系数可变模型的建立及其性能研究

袁一星<sup>1,2</sup>, 钟丹<sup>1,2</sup>, 侯秀琴<sup>1,2</sup>, 赵洪宾<sup>1,2</sup>, P. M. R. Jonkergouw<sup>3</sup>, S. T. Khu<sup>3</sup>, D. Savic<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, zhongdan2001@163.com; 3. School of Engineering, Computer Science and Mathematics, University of Exeter, Exeter, EX4 4QF, UK)

**摘要:** 针对以往氯衰减模型的局限性, 提出一种旨在提高预测结果准确性和实用性的新的氯衰减模型——速率系数可变模型 (Variable Rate Coefficient, VRC), 模型的建立基于双分子二级反应动力学速率方程, 共包含 4 个参数 ( $X_0$ ,  $\kappa_0$ ,  $k_{\min}$  和  $\alpha$ )。采用 6 个水源的实验数据对 VRC 模型、一级模型以及由 Boccelli 等人建立的二级模型进行校核和比较分析。结果表明: VRC 模型对所有数据集的拟合情况均明显优于另外两个模型, 可以更为准确地预测氯的衰减情况。为保证模型预测结果的精度, 在校核 VRC 模型时, 除了最好使用至少 1 组初始氯质量浓度较高的数据集以保证模型的稳定性之外, 还应调整输入 VRC 模型中的初始氯质量浓度以减小模型预测值和实测值之间的差距。

**关键词:** 氯; 衰减模型; 速率系数可变

中图分类号: TU991.21

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)10-1559-05

## Establishment and performance of variable rate coefficient model

YUAN Yi-xing<sup>1,2</sup>, ZHONG Dan<sup>1,2</sup>, HOU Xiu-qin<sup>1,2</sup>, ZHAO Hong-bin<sup>1,2</sup>, P. M. R. Jonkergouw<sup>3</sup>, S. T. Khu<sup>3</sup>, D. Savic<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhongdan2001@163.com; 3. School of Engineering, Computer Science and Mathematics, Harrison Building, University of Exeter, Exeter, EX4 4QF, UK)

**Abstract:** According to limitations of previous chlorine decay models, a new model named as variable rate coefficient model (VRC) was built to improve the accuracy and reliability of chlorine decay model. The VRC model includes 4 parameters ( $X_0$ ,  $\kappa_0$ ,  $k_{\min}$  and  $\alpha$ ) and is based on the kinetic rate equations from concurrent bimolecular second-order reactions. In this study, 6 data sets from different water sources were used. Three models including VRC model, the first-order model and a second-order reactive species model built by Boccelli et al. were calibrated and compared. Results show that compared with other two models, the simulated values of VRC model agree very well with the experimental data. The VRC model can accurately predict chlorine decay. In order to ensure the accuracy of VRC model, it is preferable to calibrate the VRC model using data sets with a chlorine concentration that is at least as high as or even higher than that used during normal operating conditions. Furthermore, the chlorine concentrations used as model input should be adjusted to minimize the differences between model predictions and the observed chlorine concentration.

**Key words:** chlorine; decay model; variable rate coefficient

收稿日期: 2008-08-12.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06Z303); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2010TS02).

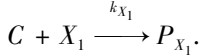
作者简介: 袁一星(1957—), 男, 教授, 博士生导师;  
S. T. Khu(1964—), 男, 教授, 博士生导师;  
D. Savic(1960—), 男, 教授, 博士生导师.

维持管网中一定质量浓度的余氯是保障供水管网水质的一项重要措施, 因此, 氯衰减规律的预测及模拟一直是国内外研究的热点<sup>[1-3]</sup>. 目前, 氯衰减模型包括一级模型、二级模型、 $n$ 级模型、限制一级模型及平行一级模型等<sup>[4-5]</sup>. 也有研究者

采用经验法来建立氯衰减模型<sup>[6-9]</sup>. 然而上述氯衰减模型均不能用同一组参数准确预测任意初始氯质量浓度和二次加氯质量浓度条件下氯的衰减情况. 针对这种局限性, 提出一种半经验数学模型: 速率系数可变模型 (Variable Rate Coefficient, VRC).

## 1 模型的建立

管网中的氯可以同时与水中多种物质发生反应, 这些反应之一可表述如下:



式中:  $C$  为氯,  $X_1$  为水中一种与氯反应的物质,  $k_{X_1}$  为速率常数,  $P_{X_1}$  为该反应的消毒副产物.

假设氯和  $X_1$  都是一级反应, 则氯及  $X_1$  的衰减速率可表示为

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{dX_{t,1}}{dt} = -k_{X_1} C_t X_{t,1}. \quad (1)$$

式中:  $C_t$  为  $t$  时刻氯的质量浓度,  $X_{t,1}$  为  $t$  时刻  $X_1$  的质量浓度.

假设氯在主体水中的消耗由  $n$  个这样的反应引起, 则氯的衰减速率为

$$\frac{dC_t}{dt} = -C_t \sum_{i=1}^n (-k_i X_{t,i}). \quad (2)$$

式中:  $X_{t,i}$  为  $t$  时刻水中第  $i$  个与氯反应的物质的质量浓度,  $k_i$  为反应速率系数, 其他同上.

式(2)中, 所有与氯反应的物质的质量浓度总和是  $X_t = \sum_{i=1}^n (X_{t,i})$ , 对其加权平均得到平均

反应速率系数  $\kappa_t = \frac{\sum_{i=1}^n (k_i X_{t,i})}{X_t}$ , 将  $X_t$  和  $\kappa_t$  代入

式(2)可得双分子二级反应动力学速率方程:

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{dX_t}{dt} = -\kappa_t X_t C_t. \quad (3)$$

由式(3)可以看出, 除速率衰减系数用平均速率衰减系数  $\kappa_t$  表示外, 式(3)与式(1)表达形式基本一致. 此外, 式(3)可用来确定某时段  $\kappa_t$  的变化, 即在已知  $C_t$ ,  $X_t$  和  $\kappa_t$  初始值条件下, 可以直接计算出某时段氯质量浓度的变化及  $X_t$ , 从而使预测氯的衰减问题转化为定义一个函数来表述  $\kappa_t$  的变化.

由于  $\kappa_t$  的初始值只取决于各反应的反应速率系数和各种反应物质量浓度之比, 且  $\kappa_t$  趋近于全部  $k_i$  中的最小值 (非零), 则由  $\kappa_t = \frac{\sum_{i=1}^n (k_i X_{t,i})}{X_t}$  及每种反应物的衰减速率  $\frac{dX_{t,i}}{dt}$

$= -k_i X_{t,i} C_t$  可得到  $\kappa_t$  的微分方程:

$$\frac{d\kappa_t}{dt} = C_t \left( \kappa_t^2 - \frac{\sum_{i=1}^n (k_i^2 X_{t,i})}{X_t} \right). \quad (4)$$

对式(4)进行简化, 可得到下列近似方程:

$$\frac{d\kappa_t}{dt} \approx -\alpha (\kappa_t - k_{\min}) \kappa_t C_t. \quad (5)$$

式中:  $\alpha$  为无量纲因数;  $k_{\min}$  为  $\kappa_t$  的最小值.

本研究用方程(3)和(5)作为给水管网中主体水氯衰减的数学模型.

## 2 实验

### 2.1 实验方法

实验用水取自哈尔滨某水厂未加氯的出厂水, 实验在 5 d 内完成以防水质发生较大变化. 氯质量浓度使用 Hach 和 Hanna (HI-95711) 便携式测氯仪进行测定.

### 2.2 模型校核

VRC 模型需要用 4 个参数进行校核:  $X_0$ ,  $\kappa_0$ ,  $k_{\min}$  和  $\alpha$ . 其中,  $X_0$  为所有与氯产生反应的物质质量浓度组合 (mg/L), 其仅在水样稀释或浓缩时变化;  $\kappa_0$  和  $k_{\min}$  仅与温度有关;  $\alpha$  为无量纲系数.

方程(3)中的两个未知数 ( $X_0$  和  $\kappa_0$ ) 存在无数组组合, 这些组合具有相同的拟合度, 其真实值难以确定, 但已知  $X_0$  至少应达到烧杯实验最大的需氯量, 因此, 可首先在一定范围内确定  $X_0$ , 而后再在该范围内校核其余 3 个参数.  $\kappa_0$ ,  $k_{\min}$  和  $\alpha$  的校核采用复合形混合演化算法 (Shuffled Complex Evolution, SCE 法), 该算法结合了单纯形法、随机搜索、生物竞争进化以及混和分区等方法的优点, 将生物自然演化过程引入到数值计算中, 通过模拟生物进化的过程来提高计算效率和全局搜索整体最优的能力, 因此, 可一致、有效、快速地搜索到模型参数全局最优解<sup>[10-12]</sup>. 在校核模型参数的同时, 还应调整输入 VRC 模型中的初始氯质量浓度 (对于二次加氯情况, 还应调整二次加氯后的初始氯质量浓度) 以减小模型预测值和实测值之间的差距. 输入模型中的初始氯质量浓度并不是指最初的投氯量, 也不是指第一次测定的氯质量浓度, 而是对第一次测定的氯质量浓度 (投氯后 10 ~ 15 min 左右测得的质量浓度) 进行优化调整后的数值. 这是因为本模型假设开始预测时氯已与水完全混合, 而在实际中, 氯投加到水体后, 会由于混合不均、局部质量浓度过高等原因在最初的一段接触时间内迅速衰减, 所以, 有必要对初始氯质量浓度进行调整, 其调整的幅度主要与第一次

测定的时间和温度有关. 输入 VRC 模型中各初始氯质量浓度的最优值通过局部搜索法确定.

### 2.3 目标函数

模型优化的目标是为了使模拟值和测定值之间残差平方和( $E_{SS}$ )最小,即

$$\min \left( \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (C_{t_j,i}^{obs} - C_{t_j,i}^{mod})^2 \right).$$

式中: $n$ 为校核时使用的数据集数, $m_i$ 为对于数据集*i*的氯质量浓度测量次数, $C_{t_j,i}^{obs}$ 和 $C_{t_j,i}^{mod}$ 分别为数据集*i*、*t*时刻、第*j*次氯质量浓度的测定值和模拟值,包括*t* = 0时刻的数值.

适于一次加氯和多次加氯的优化步骤如下:

- 1) 首先确定 $X_0$ 的值, $\kappa_0$ 、 $k_{min}$ 和 $\alpha$ 的值由SCE法得到;
- 2) 使用局部搜索法,调整初始氯质量浓度,减小 $E_{SS}$ ;
- 3) 对于每次二次加氯:a. 从第2)步起由模型预测确定二次加氯时的 $X_t$ 和 $\kappa_t$ 值,参数 $\kappa_0$ 和 $k_{min}$ 恒定;b. 对于每组二次加氯数据集,使用局部搜索法,调整二次加氯质量浓度,使 $E_{SS}$ 最小. 每次加氯实验都要重复上述步骤. 为保证结果的稳定性和重现性,每次均需进行3组独立的校核,每组校核是随机的且初始氯质量浓度不同. 计算 $C_t$ 、 $X_t$ 和 $\kappa_t$ 变化的时间间隔设为1 min.

## 3 结果与讨论

为使模型适用范围更广,在3.5、15.5、28℃温度条件下分别进行了3组独立的烧杯实验(共9组). 当余氯质量浓度达到0.1~0.3 mg/L时,对5组进行二次加氯. 模型性能的评价采用本实验的数据(HRB)和Boccelli等人的实验数据(HLW、TX、OH、NV和CT)<sup>[2]</sup>.

### 3.1 模型性能分析

对于HRB(28℃)数据集,校核后 $E_{SS}$ 随 $X_0$ 的变化如图1所示.

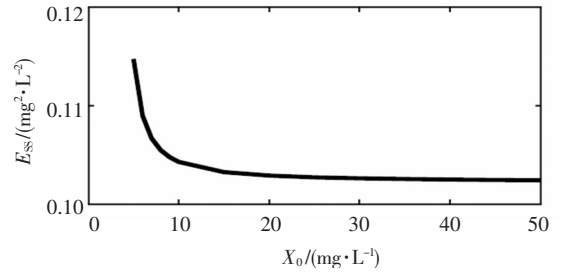


图1 校核后 $E_{SS}$ 随 $X_0$ 的变化(HRB 28℃)

由图1可以看出,当 $X_0 < 10$  mg/L时, $E_{SS}$ 值变化较为剧烈. 而后,随着 $X_0$ 值增加, $E_{SS}$ 值变化逐渐趋于平稳. 当 $X_0 > 30$  mg/L时, $E_{SS}$ 值基本稳定在0.103左右. 尽管赋予较高的 $X_0$ 估值可得到较小的 $E_{SS}$ 值,进而得到更可靠的预测结果. 然而随着 $X_0$ 估值的增大, $\alpha$ 值也会随之增大, $\kappa_t$ 在第一个时间段内可能产生负值,从而导致模型不稳定(特别是对初始氯质量浓度较高的情况). 因此,本研究中将 $X_0$ 取30 mg/L,在这一条件下,6组数据集均可得到较稳定的结果和较好的拟合度.

表1所示为包括VRC模型在内的3种模型校核后的参数以及各模型的均方根误差( $E_{RMS}$ ). 其中,各模型均分别使用同一组参数来进行拟合. 由表1可知,对于HRB数据集,与预期相反的是 $\kappa_0$ 值没有随温度升高而升高,其最高值出现在15.5℃条件下. 这可能是由于在不影响模型准确性的前提下,调整了输入模型的初始氯质量浓度,却没有考虑 $\kappa_t$ 在最初一段时间的衰减情况导致的.

表1 校核后的参数及模型误差

名称	VRC 模型					Boccelli 等人建立的模型			一级模型	
	$X_0$ mg · L <sup>-1</sup>	$\kappa_0$ L · mg <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup>	$\alpha$	$k_{min}$ L · mg <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup>	$E_{RMS}$ mg · L <sup>-1</sup>	$\alpha$ mg · L <sup>-1</sup>	$K$ d <sup>-1</sup>	$E_{RMS}$ mg · L <sup>-1</sup>	$K$ d <sup>-1</sup>	$E_{RMS}$ mg · L <sup>-1</sup>
HLW	30	0.05	17.3	1.02e-3	0.21	6.07	0.35	0.33	0.09	2.31
TX	30	2.58	279.5	2.27e-03	0.04	0.52	1.43	0.05	0.28	0.28
OH	30	3.70	394.1	5.56e-03	0.03	0.56	0.69	0.04	0.26	0.29
NV	30	0.17	84.3	6.16e-03	0.04	1.39	1.71	0.05	0.58	0.61
CT	30	0.46	115.1	1.10e-02	0.06	1.45	1.73	0.08	0.63	0.60
HRB (3.5)	30	0.83	91.0	7.47e-03	0.04	1.43	2.59	0.09	0.59	0.71
HRB (15.5)	30	3.50	95.1	2.72e-02	0.03	1.82	3.34	0.09	1.49	0.86
HRB (28.0)	30	0.86	48.9	3.17e-02	0.04	3.07	6.10	0.10	2.02	0.91

对于HLW数据集,用VRC模型和Boccelli等人建立的模型拟合氯衰减情况,其中一组结果

如图2所示. 可以看出,VRC模型可以用同一组参数较为准确地拟合所有情况下的氯衰减过程,

而 Boccelli 等人建立的模型则存在一定的偏差。

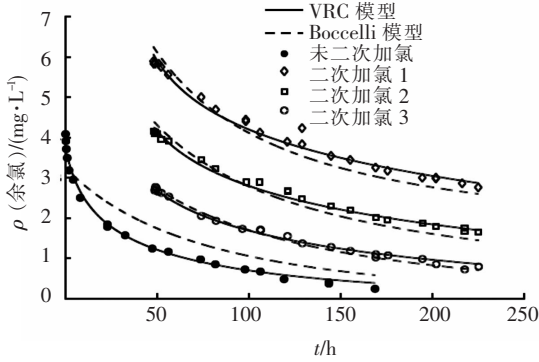


图2 用 VRC 模型和 Boccelli 模型拟合氯衰减(HLW)

### 3.2 模型可靠性

VRC 模型的可靠性用模型校核时未使用的数据集进行评价. 例如对于 HRB 数据集, 首先选取 3 组数据中的任意 2 组数据进行参数  $\kappa_0, k_{min}$  和  $\alpha$  的校核, 剩余 1 组数据用来评价模型可靠性; 而后重新选择 3 组数据中的 2 组数据(数据组不得重复)进行再次校核, 以判断模型的可靠性是否取决于数据集的选择. 试验中  $X_0$  设为 30 mg/L, 同时调整输入模型的氯质量浓度. 对于 Boccelli 等人模型的可靠性评价采用同样的方法, 结果如图 3 所示.

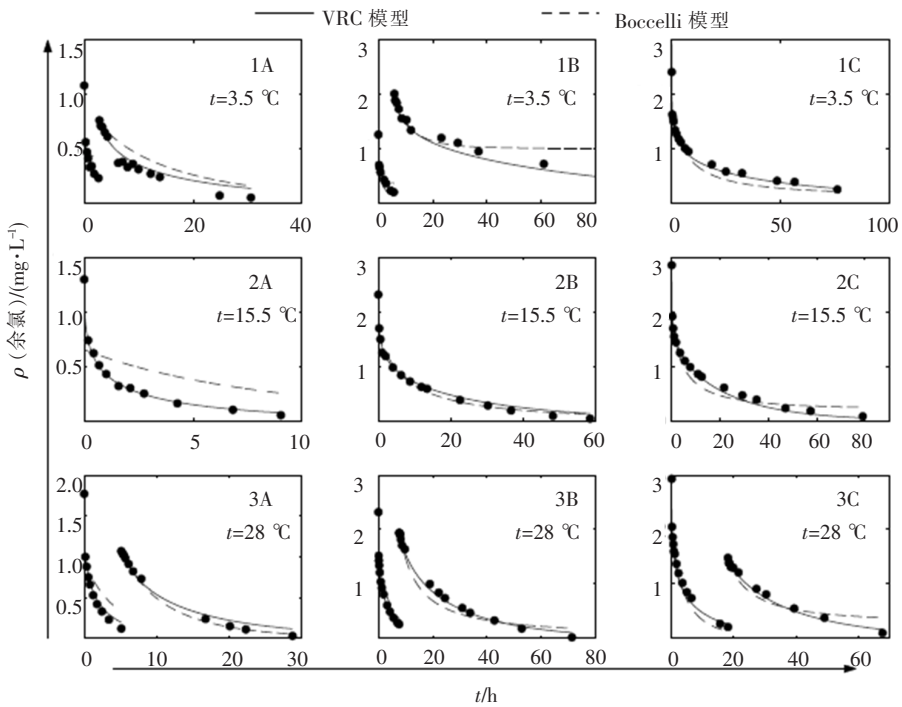


图3 用 VRC 模型和 Boccelli 模型预测氯衰减(HRB)

由图 3 可见, VRC 模型可以准确地预测氯的衰减过程. 但对图 1C, 若时间间隔仍设为 1 min, 则  $\kappa_t$  在第一个时间段内的衰减值比  $\kappa_0$  大, 从而导致  $\kappa_t$  产生负值, 这可能是由于校核时使用的氯质量浓度数据(1A 和 1B)比验证数据低造成的. 因此, 时间间隔需由 1 min 缩短至 1 s.

对 HRB (15.5 °C) 数据集, 即使用氯质量浓度较高的两组数据(2B 和 2C)来进行校核, VRC 模型仍具有较高的可靠性. 这表明 VRC 模型良好地描述了水中氯衰减的动力学过程. 同时也表明, 校核 VRC 模型时, 最好使用至少 1 组初始氯质量浓度较高的数据集. 对于 HRB 数据集, 不同温度下平均速率系数  $\kappa_t$  随时间的变化如图 4 所示.

图 4 中 3 条曲线的绘制均使用表 1 所列的模

型参数值, 且输入模型的初始氯质量浓度均为 2.00 mg/L. 由图 4 可见, 在初始阶段  $\kappa_t$  值并没有随温度升高而升高, 而 15 min 后温度越高  $\kappa_t$  值越高. 同时可知, VRC 模型可以使用具有一定误差的初始氯质量浓度来预测氯的衰减过程, 但调整该输入值, 模型的性能会得到进一步改善.

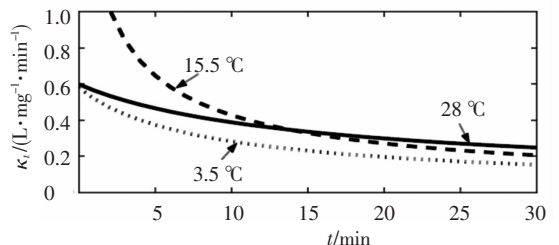


图4 不同温度下  $\kappa_t$  随时间的变化

## 4 结 论

1) 提出了一种新的氯衰减模型——VRC 模型,该模型基于双分子二级反应动力学速率方程(式(3)),同时定义了一个微分方程(式(5))来描述  $\kappa_t$  随时间的变化,通过二者结合来模拟氯的衰减过程,模型包含  $X_0$ ,  $\kappa_0$ ,  $k_{\min}$  和  $\alpha$  4 个参数.

2) 采用 6 组氯衰减数据集对 VRC 模型、一级模型以及由 Boccelli 等人建立的二级模型进行校核. 实验结果表明:VRC 模型对所有数据集的拟合情况均明显优于另外两个模型,可以更准确的预测氯的衰减过程.

3) 校核 VRC 模型时最好使用至少 1 组初始氯质量浓度较高的数据集,以保证模型的稳定性. 在校核模型参数的同时,还应调整输入 VRC 模型中的初始氯质量浓度以减小模型预测值和实测值之间的差距.

## 参考文献:

- [1] MUNAVALLI G R, MOHAN K M S. Water quality parameter estimation in a distribution system under dynamic state[J]. *Water Research*, 2005, 39: 4287 - 4298.
- [2] COZZOLINO L, PIANESE D, PIROZZI F. Control of DBPs in water distribution systems through optimal chlorine dosage and disinfection station allocation[J]. *Desalination*, 2005, 176: 113 - 125.
- [3] CLARK R M, HAUGHT R C. Characterizing pipe wall demand: Implications for water quality modeling [J]. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 2005, 131: 208 - 217.
- [4] HAAS C N, KARRA S B. Kinetics of microbial inactivation by chlorine - I: Review of results in demand - free systems[J]. *Water Research*, 1984, 18 (11): 1443 - 1449.
- [5] BOCCELLI D L, TRYBY M E, UBER J G, *et al.* A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions [J]. *Water Research*, 2003, 37(11): 2654 - 2666.
- [6] DUGAN N R, SUMMERS R S, MILTNER R J, *et al.* An alternative approach to predicting chlorine residual decay [C]//*Proceedings of the Water Quality Technology Conference*. New Orleans: American Water Works Association, 1995: 1317 - 1337.
- [7] KOECHLING M T. Assessment and Modeling of Chlorine Reactions with Natural Organic Matter: Impact of Source Water Quality and Reaction Conditions [D]. Cincinnati, Ohio: Department of Civil and Environmental Engineering, University of Cincinnati, 1998.
- [8] 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.
- [9] HALLAM N B, WEST J R, FORSTER C F, *et al.* The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems [J]. *Water Research*, 2002, 36(14): 3479 - 3488.
- [10] LEE G, TACHIKAWA Y, TAKARA K. Analysis of hydrologic model parameter characteristics using automatic global optimization method, *annuals of disaster Prev Res Inst, Kyoto Univ*, 2006, (49 B): 67 - 81.
- [11] 李向阳,程春田,武新宇,等. 水文模型模糊多目标 SCE——UA 参数优选方法研究[J]. *中国工程科学*, 2007, 9(3): 52 - 57.
- [12] 郝媛,徐天东,孙立军,高速公路路面养护辅助决策系统[J]. *计算机辅助工程*, 2007, 16(3): 128 - 131.

(编辑 刘 彤)