

某市给水管网中铁释放现象影响因素与控制对策分析

牛璋彬¹, 王洋¹, 张晓健¹, 何文杰², 韩宏大², 阴沛军²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 天津市自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘要: 针对某市管网水中铁浓度的变化规律进行了系统的研究, 确定了管垢向管网水中释放出的铁是管网水中铁超标的主要原因. 研究中发现铸铁管和镀锌钢管中管垢的主要化学组分为铁. 在给水管网中, 管网水的溶解氧和余氯浓度低时, 对应的管网水中铁释放现象严重, 其原因是还原条件使管垢表面的致密钝化层被破坏, 造成二价铁的大量释放. 根据试验结果提出了给水管网中铁释放和“红水”现象的控制对策.

关键词: 给水管网; 铁释放; 管材; 溶解氧; 余氯

中图分类号: X131.2; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0310-05

Analysis of Influence Factors and Control Methods on Iron Release Phenomenon in Drinking Water Distribution System

NIU Zhang-bin¹, WANG Yang¹, ZHANG Xiao-jian¹, HE Wen-jie², HAN Hong-da², YIN Pei-jun²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Tianjin Water Works Limited Company, Tianjin 300040, China)

Abstract: Variation rule of iron in drinking water distribution systems was studied, and it was found that the iron released from the scale to the bulk water was the primary reason for iron overstep. The main chemical composition of the scale in cast iron pipe and galvanized steel pipe was iron in a northern city in China. In the drinking water distribution systems, when the value of dissolved oxygen or chlorine residual was low, the iron release phenomenon was severe. The reason for that was the passivation layer of the corrosion scale was destroyed in reductive condition and the result was a great amount of iron in ferrous form was released. According to the research results, the control methods for iron release and ‘red water’ phenomenon were indicated.

Key words: drinking water distribution system; iron release; pipe material; dissolved oxygen; chlorine residual

目前, 尽管很多水厂为了提高自来水水质采用了预处理和深度处理等工艺, 但是用户出水仍然会出现浊度、铁含量和细菌总数超标的现象^[1~3]. 美国自来水协会研究基金会(AWWARF)通过对其国内的 100 家大型水厂进行调研, 认为现阶段给水管网中最普遍的问题就是由于铁制管材的腐蚀和铁释放现象引起的“红水”问题^[4,5]. 铸铁管、钢管、镀锌钢管等铁制管材广泛地应用于我国的给水管网中, 用户出水铁超标现象和出现“红水”问题普遍存在, “红水”现象给用户感官上带来不悦, 是用户普遍投诉的问题. 管网水的铁超标原因主要包括: ①使用铁盐混凝剂; ②管网中铁制管材腐蚀过程中生成的铁离子; ③管壁管垢向管网水中过量释放铁. 铁的腐蚀和释放是 2 个不同的现象. 在铁管内表面发生腐蚀后, 由于管垢铁锈的表面钝化层作用阻断了腐蚀过程中带电粒子的转移, 破坏了腐蚀电池, 从而阻止了铁制管材的进一步腐蚀, 进入相对稳定状态^[6]. 但是, 如果管网水状态发生变化, 钝化层被破坏, 则大量的管垢铁锈物质将溶于水中, 形成管垢向管网水中释放铁, 也称铁释放现象, 它不仅造成管网水铁含

量超标, 同时也大大加速了铁管的腐蚀速度^[7]. 给水管网中铁释放现象的机理与控制对策是当前国际上管网水化学稳定性研究的热点问题.

本文分析了我国北方某市用户出水中铁含量超标的原因, 研究了该市给水管网中铁释放现象的主要影响因素, 探讨了“红水”产生的原因和铁释放现象的控制对策.

1 材料与方法

1.1 取样点选取

本试验采用现场实地采样分析的方法, 沿北方某市给水管网中一条主干管进行取样分析(取样点布置见图 1), 主干管的管材为铸铁管(使用年限为 10a 左右), 采样点分为出厂水、管网中间点(取样点 1~7)和管网末梢点(取样点 8~9). 根据该市的管材使用情况, 选取了无衬铸铁管、有衬铸铁管(管内壁

收稿日期: 2004-11-27; 修订日期: 2005-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578081); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601140)

作者简介: 牛璋彬(1980~), 男, 博士研究生, 主要从事给水管网水质稳定性研究, E-mail: nzb03@mails.tsinghua.edu.cn

涂有水泥砂浆衬里) PVC 管 3 种管材组成的管网进行管材影响分析(取样点设在不同的小区内).

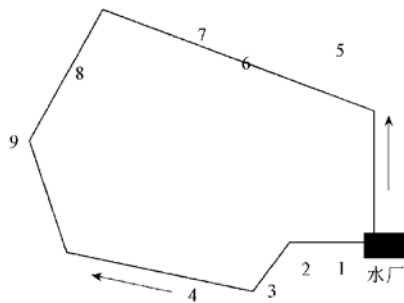


图 1 管网取样点示意图

Fig. 1 Sampling locations in the distribution system

表 1 取样点位置

Table 1 Arrangement of sampling locations

编号	1	2	3	4	5
采样地点	南开驾校	23 路车站	25 路车站	47 路车站	37 路车站
编号	6	7	8	9	水厂
采样地点	毛纺厂	34 路车站	末梢 消防栓	客车 修理厂	芥园水厂

1.2 管垢分析方法

选取该市给水管网中 DN400 的铸铁管和 DN 15 的入户镀锌钢管上的管垢进行分析. 使用 KYKY-

2800 型扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 观察管垢的微观结构, 使用 XRF-1700 顺序式 X 射线荧光光谱仪 (X-ray Fluorescence spectroscopy, XRF) 测定管垢的化学成分.

1.3 水质参数检测方法

溶解氧和余氯采用 SensION 系列溶氧仪和邻甲苯胺比色法现场测定^[8]. 铁含量采用国标规定的邻菲罗啉分光光度法^[8], 取样前在 100mL 取样瓶内加 2mL 1mol/L 的盐酸.

2 结果与分析

2.1 用户出水铁超标原因分析

2.1.1 出厂水与管网水铁含量分析

国家《生活饮用水水质规范》中规定的铁含量为 0.30mg/L, 调查发现采样点的铁含量超标率达到 66.7%, 有些取样点的铁含量甚至超过 1mg/L. 管网中间点和末梢点管网水的铁含量比水厂附近取样点高. 该市的水厂使用聚合氯化铁为混凝剂, 但水厂出水的铁含量在 0.23~ 0.26mg/L 的范围内. 可知, 管网中铁含量超标不是由于使用铁盐混凝剂造成的.

2.1.2 管垢物理结构和化学成分分析

由图 2 和图 3 可以看出, 管内壁都有一层较厚

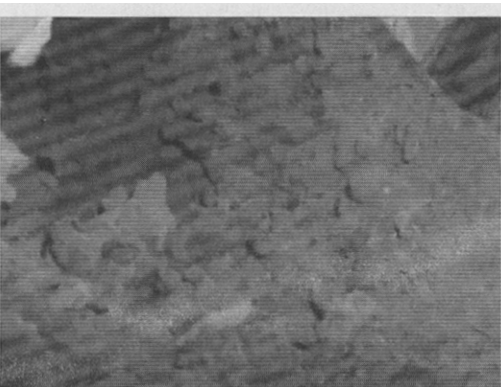
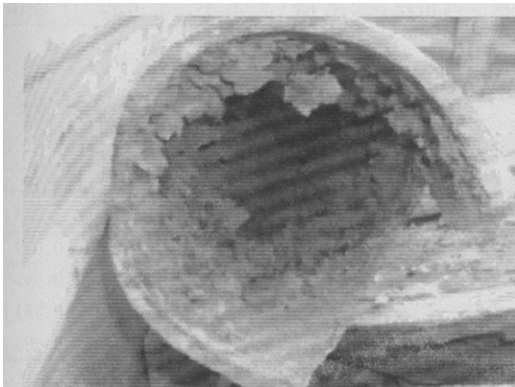


图 2 腐蚀后的 DN400 铸铁管管垢特征

Fig. 2 Characteristics of corrosion scale in corroded DN400 cast iron pipe

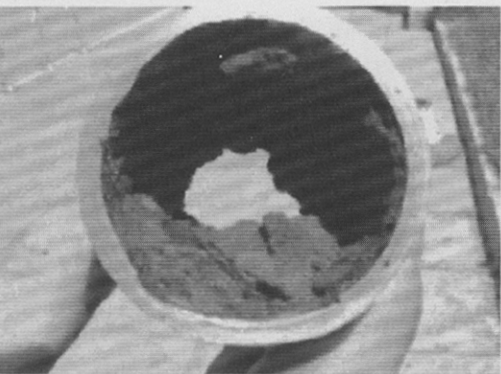
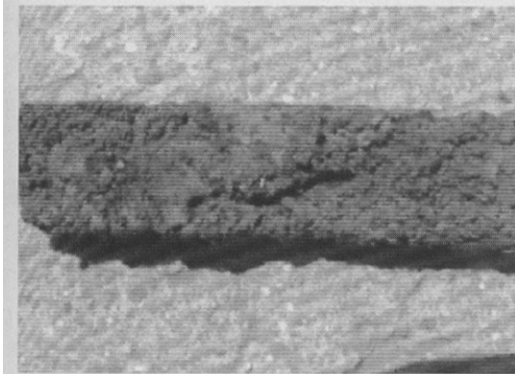


图 3 腐蚀后的 DN15 镀锌钢管管垢特征

Fig. 3 Characteristics of corrosion scale in corroded DN15 galvanized steel pipe

的管垢.其厚度在 0.5~ 3cm 之间不等,外观结构凹凸不平,特别是铸铁管的管垢中包括许多瘤状物.管垢表面颜色基本上都是棕红色,内部颜色有黑色与棕红色 2 种.管垢的外部比较致密,内部则比较松散.

在扫描电镜下,对管垢内部的微观形态进行观察,由图 4 可以看出,管垢内部为疏松多孔结构,且表面积大.由上可知,在管网中,一旦外部致密层被破坏,内部铁锈很容易发生铁释放现象进入管网水.

使用 XRF 对管垢化学成分分析结果见表 2.由表 2 可知,该市给水管网管垢的主要化学成分是铁元素,其铁含量(以铁计)分别为 64.83% 和 66.59%,而钙、镁、铝等其它金属元素含量很少,都不超过 1%.

以上测试结果与文献中吴红伟^[2]、Lin^[9] 和 Sarin^[10] 等人研究结果相似. McNeill^[5] 和 Sarin^[10~ 12] 认为这些管垢并不是由于自来水中所含铁沉积而形成的,而是在铁制管材腐蚀过程中生成

的腐蚀产物经过复杂的物理化学变化形成的.管垢在铁释放现象中起着重要的作用,是铁释放现象中铁的来源.

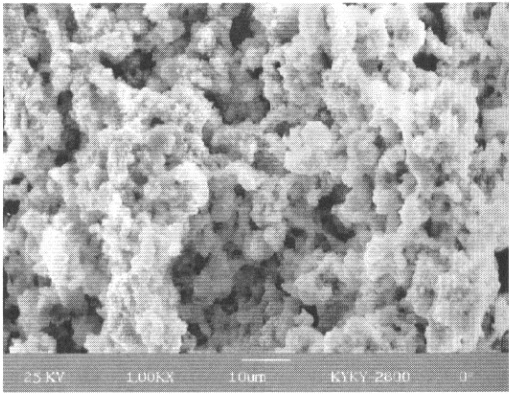


图 4 在扫描电镜下管垢的微观物理特征
Fig. 4 Micrograph of corrosion scale using SEM

由以上分析可知,该市管网水铁超标的主要原因是发生在给水管网中的铁释放现象.

表 2 铸铁管与镀锌钢管化学成分(以氧化物质量分数计)/%

Table 2 Composition of cast iron pipe and galvanized pipe(calculated as oxide weight percent)/%

化学组成	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MnO	Cr ₂ O ₃	Cl	P ₂ O ₅	MgO
铸铁管	92.62	1.64	0.09	2.17	0.18	0.33	1.42	0.20	0.05	0.49	0.57	0.23
镀锌钢管	95.13	2.10	0.89	0.72	0.19	0.45	0.14	0.08	0.05	0.04	0.04	0.16

2.2 铁释放现象影响因素分析

影响管网水铁释放的主要因素有:溶解氧、余氯、pH 值、碱度、温度、管道材质及其新旧程度等.在实际管网测试中,管网水的 pH、碱度等水质参数基本保持不变,发生较大变化的水质参数是溶解氧和余氯.因此本文重点讨论管材、溶解氧和余氯对铁释放现象的影响.

2.2.1 管材对铁释放的影响

无衬铸铁管、有衬铸铁管(管内壁涂有水泥砂浆衬里)、PVC 管是常用的典型管材.试验共设置 4 个取样点,其中选取采样点 A 为 PVC 管,采样点 B 为有衬铸铁管,采样点 C 也为有衬铸铁管,采样点 D 为无衬铸铁管.为了便于不同管材对铁释放影响的比较,设定的采样点 A 与采样点 B 距水厂的距离相同,采样点 C 与采样点 D 距水厂的距离相同.采样点 C、D 的距离远大于采样点 A、B.不同取样点的管网水中铁含量比较见表 3.可以看出,在管线长度相当的前提下,PVC 管中的铁含量小于有衬铸铁管,但差别不大;无衬铸铁管中铁含量约是有衬铸铁管的 2 倍.以上结果与对管网腐蚀和铁释放现象的一

般认识相一致.

表 3 不同管材管网水中铁含量/mg·L⁻¹

Table 3 Concentration of iron in different pipe materials/mg·L⁻¹

采样点	采样 1	采样 2	采样 3	采样 4	平均
A	0.119	0.073	0.052	0.073	0.079
B	0.124	0.088	0.160	0.099	0.118
C	0.325	0.387	0.284	0.253	0.312
D	1.283	0.629	0.426	0.233	0.643

2.2.2 溶解氧对铁释放的影响

管网水中溶解氧的浓度与铁含量的关系见图 5.可以看出,管网水中溶解氧浓度高,管网水铁含量就低,反之管网水溶解氧浓度低则铁含量高.对一般的管网中间取样点,水中溶解氧浓度一般为 7~ 9mg/L,相应的铁含量低于 0.20mg/L;但在管网末梢,溶解氧浓度为 2~ 4mg/L,相应的铁含量在 0.60 mg/L 以上,最高铁含量为 1.3mg/L.以上管网铁释放与溶解氧浓度的关系,与 Sarin^[12] 通过实验室中试规模的环状闭路管试验系统(pipe-loop)研究结果相似.

溶解氧作为水中重要的氧化剂,影响着管网管

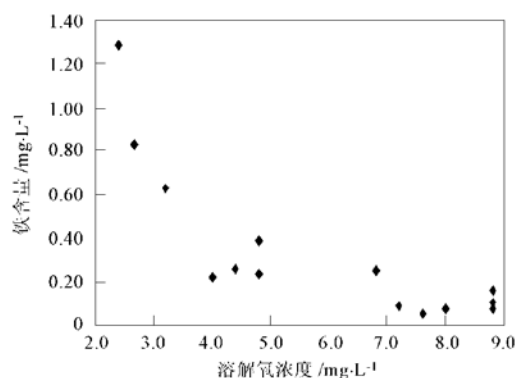


图 5 给水管网水中溶解氧浓度与铁含量的关系

Fig. 5 Relationship between dissolved oxygen and iron in distribution system

垢形成反应和铁释放反应。由于管垢的外部与含有溶解氧的管网水接触,处于高氧化状态,其构成大部分是三价铁的化合物,表面形成了致密的含有三价铁化合物的钝化层。而管垢内部处于低氧化状态,其构成为二价铁和三价铁的混合物。当管网水中溶解氧被耗尽时,管垢外部三价铁化合物被还原成二价铁,致使致密钝化层被破坏,内部的铁被释放出来。根据水化学知识^[13],二价铁的溶解度高于三价铁,低氧化状态下的二价铁容易被溶出,造成水中铁超标。因此较高的溶解氧浓度可以防止铁释放现象的发生。

2.2.3 余氯对铁释放的影响

该市给水管网中余氯浓度与铁含量关系如图 6。由图 6 可看出,和溶解氧与铁含量的关系相似,管网水中余氯浓度越高,铁含量(铁释放量)越低;反之余氯浓度低,铁含量就高。管网水中的余氯含量高于 0.3mg/L 时,相应的管网水中铁含量基本不超标;但当管网水中的余氯浓度低至 0.3mg/L 时,管网水铁含量全部超标。

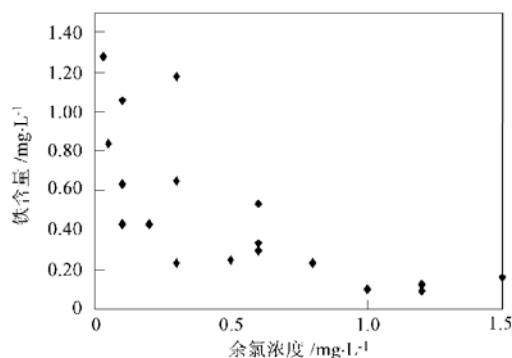


图 6 给水管网水中余氯浓度与铁含量的关系

Fig. 6 Relationship between chlorine residual and iron in distribution system

根据文献,在管网腐蚀过程中,余氯起着重要的作用^[14,15],但余氯对管网铁释放现象的影响尚未见明确报道。以下从化学和生物化学 2 个角度进行原因分析:

从化学反应角度分析,类似于溶解氧对铁释放的影响,高浓度的余氯具有强氧化性,可以防止管垢外部致密钝化层的破坏,从而降低铁释放量。由于余氯和溶解氧都是维持管垢和水接触面高氧化态的重要因素,因此余氯对于管网铁释放影响应该与溶解氧相似。在铁释放过程中释放出的二价铁是还原性物质,它与余氯和溶解氧可以发生复杂的氧化还原反应,引起余氯和溶解氧等当量的减小,研究中发现管网水中溶解氧和余氯的变化具有一定的线性相关关系。

从生物化学角度分析,作为消毒剂氯可以杀灭管垢中的微生物,这可以降低管壁微生物活性。当余氯量降低时,管壁微生物活性增加,一些代谢产物将造成管垢与水接触面微环境 pH 值的改变,从而破坏管垢外部的结构,造成二价铁的释放,从而引起铁超标现象。此外,铁细菌等的过量生长也将产生铁腐蚀释放现象^[16]。关于微生物生物作用引起铁释放的作用机理尚待进一步验证。

2.3 铁释放和“红水”现象的控制对策分析

现阶段我国大多数城市的给水管网主要是由铸铁管等铁制管材组成的,管内壁已经形成了一定的管垢,铁释放现象是给水管网中发生的普遍现象。当铁释放量很大时,用户龙头就会出现“红水”问题。“红水”现象在地点上出现在管网末梢点、管网死端处,在时间上出现早晨以及停水一段时间恢复供水时。可以看出容易出现“红水”现象的时间和地点有一个共同的特点。这就是管网水处于长期停滞的条件下。在这种条件下,管网水中的溶解氧和余氯浓度已经大量被消耗,浓度降到很低,从而造成铁大量释放的现象。

根据上述分析,控制铁释放和“红水”现象具体的控制对策应包括:①替代原有的旧无衬铸铁管,使用有衬铸铁管和 PVC 塑料管;②维持管网中一定浓度的溶解氧和余氯;③管网改造,减少管网的死水区和滞留区,使管网水一直处于流动状态;④定期进行管网清洗,去除管内壁的管垢。

3 结论

(1) 某市管网水的铁超标现象十分严重,但出厂水的铁含量并不超标。管垢向管网水中释放铁(铁释

放现象)是管网水铁超标的主要原因。

(2) 铸铁管和镀锌钢管内壁都有较厚的管垢,管垢的主要化学成分是铁,垢外部比较致密,内部是松散多孔的结构。

(3) 不同管材的铁释放量不同,无衬铸铁管中的铁释放现象比较严重,铁释放量约是 PVC 管和有衬铸铁管的 2 倍。

(4) 管网水质参数对铁释放现象有很大影响,溶解氧和余氯浓度越高,铁的释放量越低。较低的氧化剂(溶解氧和余氯)浓度造成还原条件,使管垢外部致密钝化保护层破坏,从而明显加大了铁的释放量。

(5) 控制管网中铁的过量释放和产生“红水”现象的建议措施为:保持管网水高溶解氧、高余氯条件,减少管网中的滞水区,更换管材和定期清洗管网。

参考文献:

- [1] 袁志彬,王占生,等.城市供水管网水质污染的防治研究[J].天津建设科技,2003,(2):30~31.
- [2] 吴红伟,刘文君,等.配水管网中管垢的形成特点和防治措施[J].中国给水排水,1998,14(3):37~39.
- [3] 徐兵,贺尧基,等.改善城市供水管网水质的实践与探讨[J].给水排水,2002,28(12):13~16.
- [4] Edwards M. Controlling corrosion in drinking water distribution systems: a grand challenge for the 21st century[J]. Water Science and Technology, 2004, 49(2): 1~8.
- [5] Laurie S McNeill, Marc Edwards. Iron pipe corrosion in distribution systems [J]. American Water Works Association, 2001, 93(7): 88~93.
- [6] 曹楚南.金属腐蚀学[M].北京:化学工业出版社,1994.
- [7] Sarin P. Iron release from corrosion scales in old iron/steel drinking water distribution pipes [D], The USA: UIUC, 2001.
- [8] 国家环境环保局.水与废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,1989.
- [9] Lin Jianping, Mark Ellaway, Robert Adrien, *et al.* Study of corrosion materials accumulated on the inner wall of steel water pipe[J]. Corrosion Science, 2001, 43(11): 2065~2081.
- [10] Sarin P, Snoeyink V L, Bebeeb J, *et al.* Physico-Chemical Characteristics of Corrosion Scales in Old Iron Pipes[J]. Water Research, 2001, 35(12): 2961~2969.
- [11] Sarin P, Jonathan A Clement, Vernon L Snoeyink, *et al.* Iron release from corroded, unlined cast-iron pipe [J]. American Water Works Association, 2003, 95(11): 85~96.
- [12] Sarin P, Snoeyink V L, Bebeeb J, *et al.* Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen[J]. Water Research, 2004, 38(5): 1259~1269.
- [13] 蒋展鹏,刘希曾译.水化学[M].北京:中国建筑工业出版社,1990.
- [14] Fratuer 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.
- [15] Abigail F Cantor, Jae K Park, Prasit Vaiyavatjamai, *et al.* Effect of chlorine on corrosion in drinking water systems[J]. American Water Works Association, 2003, 95(5): 112~123.
- [16] 许保玖.给水处理理论[M].北京:中国建筑工业出版社,2000.