

给水管网中管内壁腐蚀管垢特征分析

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: 使用扫描电镜(SEM)、X 荧光光谱分析(XRF)、X 射线衍射分析(XRD)以及 X 光电子能谱(XPS)对给水管网中铸铁管和镀锌钢管上的管内壁腐蚀管垢进行微观形态、化学组成、晶体结构和化合物构成等物理化学特征分析。发现管垢外部平滑而致密, 内部为多孔结构。铁是管垢最重要的化学组成, 管垢基本上是含铁的化合物。外层管垢可能的化学组成是 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、FeCl₃ 等三价铁化合物, 而内层管垢则为 Fe₃O₄、FeCl₂、FeCO₃ 等二价铁及二价铁与三价铁共同存在的化合物。管垢的特征取决于管网水力条件、水质条件和管材本身特性。

关键词: 给水管网; 腐蚀管垢; 扫描电镜; X 荧光光谱分析; X 射线衍射分析; X 光电子能谱

中图分类号: TU991.27 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)06-1150-05

Analysis of the Characteristics of Corrosion Scale in Drinking Water Distribution Systems

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

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

Abstract: Scanning electron microscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy were used to analyze the microstructure, chemical composition, crystalline structure and compound constitute of the corrosion scale from cast iron pipe and galvanized steel pipe in drinking water distribution systems. The outer of the corrosion scale was compact, while the inner was porous. Iron was the primary chemical element of the corrosion scale, and the composition of the scale was iron compounds. The outer scale were ferric compounds such as α -FeOOH, γ -FeOOH, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, FeCl₃, while the inner were ferrous compounds such as Fe₃O₄, FeCl₂, FeCO₃. The characteristics of the corrosion scale was lying on hydraulic conditions and water quality in distribution systems, and the characteristics of iron pipe materials.

Key words: drinking water distribution systems; corrosion scale; SEM; XRF; XRD; XPS

目前, 铸铁管和镀锌钢管仍大量存在于我国给水管网中。由于其发生严重的腐蚀, 腐蚀产物长时间在管内部沉积形成管垢^[1,2]。这些管垢不但可以造成输水能耗的增加, 而且可以与管网水发生化学反应, 引起管网水浊度和铁含量增加以及余氯和溶解氧的衰减, 此外其还为微生物提供良好的“栖息地”, 使管内壁易于生长生物膜, 增加管网水的生物不稳定性^[1~4]。本文应用材料分析化学的方法, 全面研究分析了给水管网中腐蚀管垢的物理、化学等方面的特征。

1 材料与方法

1.1 取样与保存方法

试验分析所用的管垢取自北方某市的给水管网, 管材分为铸铁管和镀锌钢管 2 种。当管网发生“爆管”和进行管网改造时, 将埋于地下的管段取出, 切割所需的部分, 然后向选取管段内充入自来水, 将管段两端封闭, 最后用自来水将管段外部的污泥等

清洗干净。

取好的管段放入盛有塑料泡沫和棉花的箱子内, 防止取样路上颠簸引起管垢的破坏。

1.2 样品预处理方法

被分析的管垢分为外层和内层, 使用刮刀将管垢的外层部分和内层部分小心刮下。样品的形式分为块状和粉末状 2 种, 块状样品为直接使用刮刀取下的样品, 用于扫描电镜分析, 粉末状样品使用研钵将块状样品磨碎, 用于 X 荧光光谱分析、X 射线衍射分析以及 X 光电子能谱分析。

1.3 分析方法

使用 KYKY-2800 型扫描电镜对管垢表面和内部的微观形态进行观测, 使用 XRF-1700 顺序式 X 射线荧光光谱仪对管垢进行化学成分分析, 使用

收稿日期: 2005-04-17; 修订日期: 2005-06-03

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, 主要研究方向为给水管网水质稳定性研究。

BRUKER-P4 型 X 射线单晶衍射仪对管垢外层和内层进行晶体结构分析,使用 PHI-5300X 射线光电子能谱仪对管垢外层和内层进行表面化学特征分析.

2 结果与讨论

2.1 管垢的外观特征

如图 1 和 2 所示,铸铁管和镀锌钢管的内壁都

附有明显的管垢.铸铁管上的管垢呈瘤状,其厚度在 0.3~0.9cm 之间,管垢体现出密实状,难被破坏,外部具有红褐色的圆滑表面,内部为黑色密实物质.而镀锌钢管上的管垢则比较均匀,厚度在 0.1~0.3cm 之间,管垢较为松散,易被破坏,外部为红褐色凹凸面并散布着细碎颗粒物,内部为松散黑色固体.

铸铁管管垢与 Sarin、Kevin 描述的管垢特征相

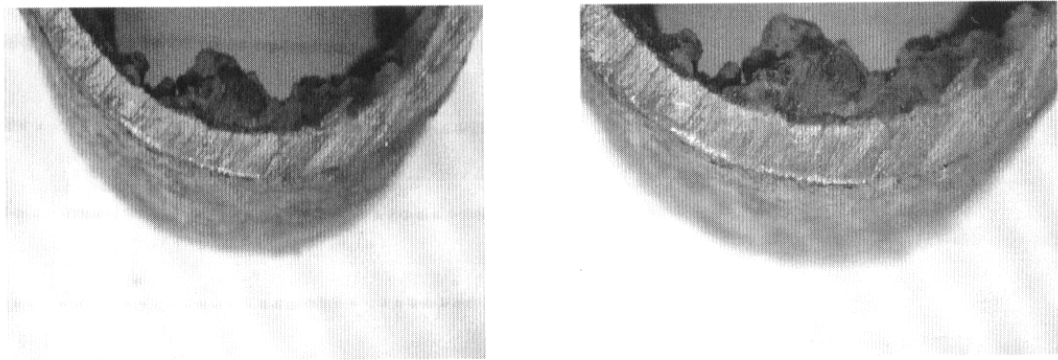


图 1 铸铁管管垢的外观特征

Fig. 1 Appearance characteristics of corrosion scale in corroded cast iron pipe

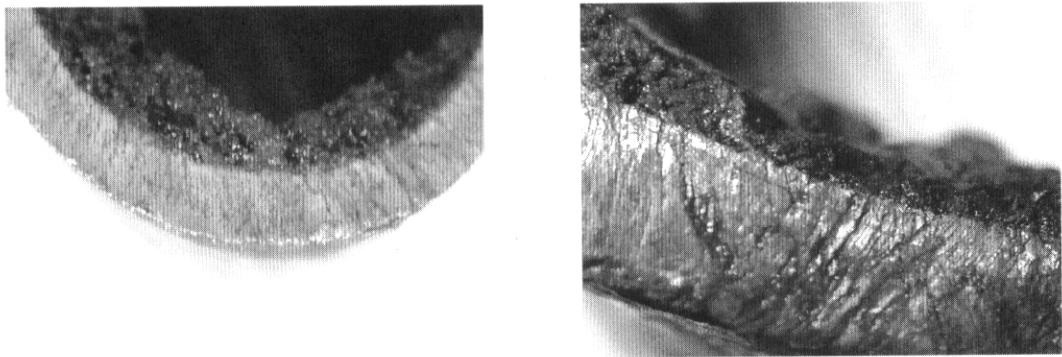


图 2 镀锌钢管管垢的外观特征

Fig. 2 Appearance characteristics of corrosion scale in corroded galvanized steel pipe

似^[5,6],而镀锌钢管管垢呈现出不同的外观特征.造成这种现象的原因可能有 2 种:一是给水管网管垢的形成特征与管材有关,由于管材不同,其发生腐蚀的过程也不相同,产生的管垢表现出不同的特征;二是和给水管网的水力条件有关,取样中发现铸铁管的位置在小区内的环状配水管网中,而镀锌钢管在入户的树状网上,因此铸铁管内为双向流条件,而镀锌钢管内为单向流条件,因此铸铁管管垢在反复的水力冲刷下,形成密实的管垢,而镀锌钢管管垢经受水力冲刷力度小,管垢比较疏松.

2.2 管垢的微观形态分析

为了进一步了解管垢的特征,对其微观形态进

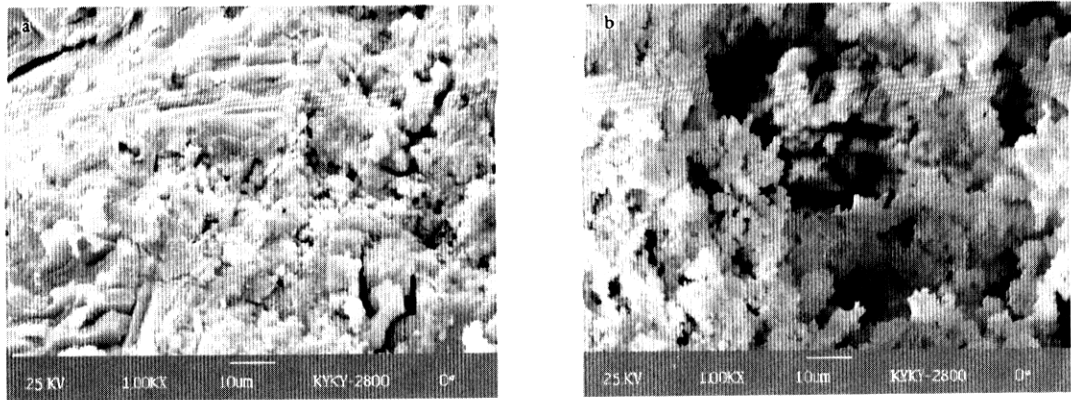
行了扫描电镜分析.如图 3 和 4 所示,不论铸铁管和镀锌钢管的管垢,其内、外部特征相差很大,外部平滑而致密,内部则为凹凸不平的多孔结构,这与 Lin 的描述相似^[7].铸铁管和镀锌钢管外部管垢的外观特征差异在扫描电镜下表现得更加明显.铸铁管外部管垢比较密实、光滑,而镀锌钢管外部管垢比较松散,表面上附着很多细碎的颗粒.

管垢形成这样的微观特征的原因是复杂的,笔者认为在管垢外部,由于水力冲刷使管垢外表面平滑且致密,在水流流速低时,管网水中的颗粒物可能沉积在管垢上.由于管网水可以进入管垢内部,长期与管垢内部接触将管垢内部的化合物溶解,形成多

孔的结构.

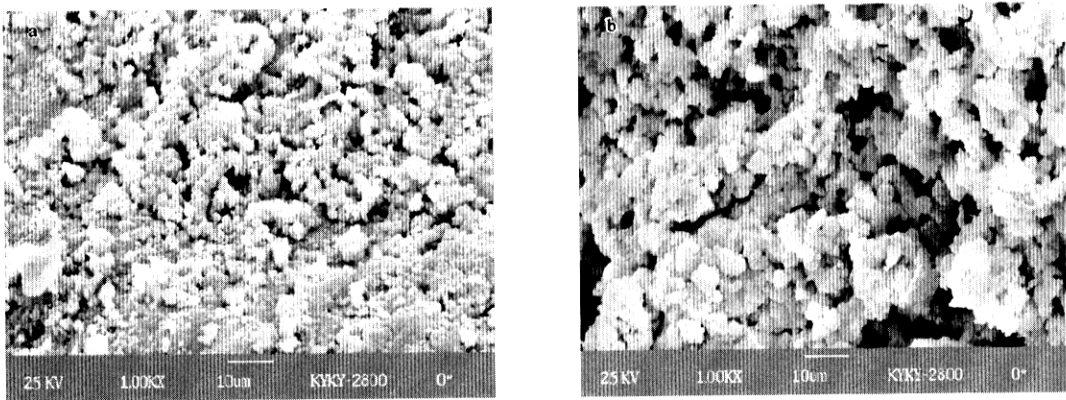
从管垢的微观特征可知,管网水可以通过多孔

的内部管垢与金属铁直接接触,因此即使管段形成管垢,管段内部的金属仍具有会发生腐蚀的条件.



(a) 铸铁管外部管垢 SEM 图 (b) 铸铁管内部管垢 SEM 图

图 3 扫描电镜下铸铁管管垢特征
Fig. 3 Micrograph of corrosion scale of cast iron pipe using SEM



(a) 镀锌钢管外部管垢 SEM 图 (b) 镀锌钢管内部管垢 SEM 图

图 4 扫描电镜下镀锌钢管管垢特征
Fig. 4 Micrograph of corrosion scale of galvanized steel pipe using SEM

2.3 管垢的化学成分分析

很多研究者使用与扫描电镜配套的能谱仪 (energy dispersive spectrometer,EDS)对管垢进行元素分析^[5,7].但笔者对管垢进行的 EDS 分析发现管垢中只含有铁元素.为此本研究使用了精密度更高的 XRF 进行管垢的化学成分分析(EDS 仅能分析元素周期表中钠以后的元素,而 XRF 可以分析元素周期表中硼以后的元素).

元素分析结果见表 1.从表 1 可以看出,铸铁管管垢含有的主要化学元素依次是铁、氧、硫、硅、钙等,而镀锌钢管管垢含有的主要化学元素依次是铁、氧、硅、锌、硫、钙等,由于管材本身的特性,镀锌钢管管垢的主要成分比铸铁管多了锌一项.除了氧元素

外,铁是管垢的最重要的化学组成,其含量占到 90% 以上(以 Fe_2O_3 计),其他的元素含量很低,因此管垢基本上是含铁的化合物.

Sarin、Lin 等人的研究认为管垢的化学成分主要是铁、氧、锌和硅等^[5,7].这与本研究结果基本相似,不同管材的管垢化学成分微小差异是由于管材特性造成的.

2.4 管垢的晶体结构分析

为了对管垢中铁化合物的特性进行分析,对管垢的晶体结构进行了 XRD 分析(图 5,图 6).由于试验使用的 XRD 衍射仪精度有限并且不能对结果进行定量分析,研究中发现管垢中含有的晶体种类很少.

表 1 铸铁管与镀锌钢管化学成分(以氧化物质量分计)/%

Table 1 Composition of cast iron pipe and galvanized pipe(calculated as oxide weight percent)/%

类型	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	93.38	1.99	0.09	3.42	0.27	0.02	1.02	0.11	0.07	0.30	0.15	0.03
镀锌钢管	92.10	2.58	1.75	1.41	0.73	0.05	1.09	0.08	0.06	0.08	0.07	0.01

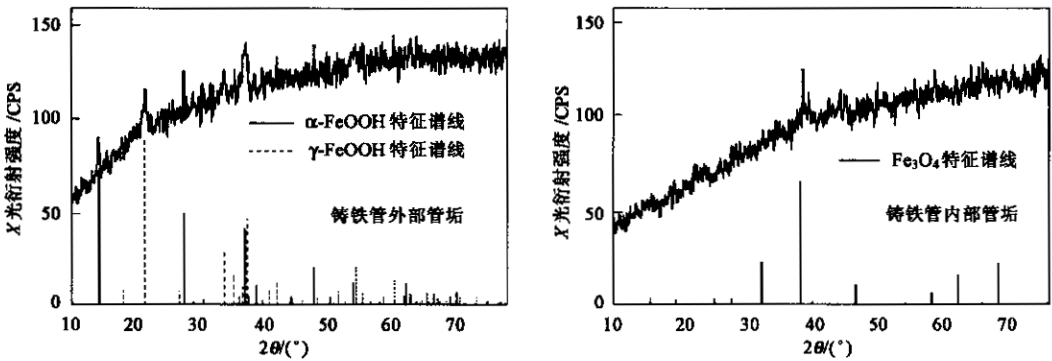


图 5 铸铁管管垢 XRD 谱图

Fig. 5 Corrosion scale in corroded cast iron pipe analyzed by XRD

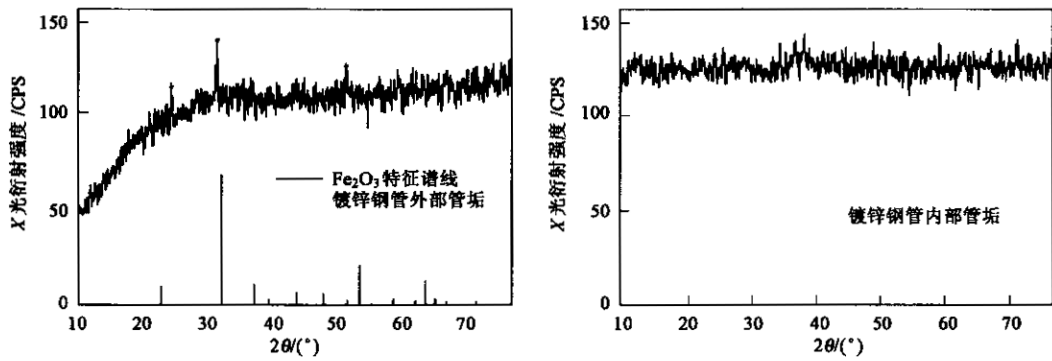


图 6 镀锌钢管管垢 XRD 谱图

Fig. 6 Corrosion scale in corroded galvanized steel pipe analyzed by XRD

对于铸铁管管垢,其外层主要晶体结构为 α -FeOOH(Geothite)和 γ -FeOOH(Lepidocrocite),而其内层主要晶体结构为 Fe_3O_4 (Magnetite),这与 Sarin、Lin、Kevin 等人的研究结果一致.而对于镀锌钢管,其外层主要晶体为 Fe_2O_3 (Iron Oxide),内层几乎没有晶体结构,主要以无定形态化合物存在,这与 Kevin 研究的结果相差较大^[6].

从晶体结构可以看出,不论铸铁管管垢还是镀锌钢管管垢,外层的主要化合物都是三价铁化合物,而内层为二价铁和三价铁共存的化合物.铁离子在高氧化电位时以三价铁的形式存在,而在低的氧化电位时以二价铁的形式存在.因此管垢从内层到外层氧化电位逐渐升高.在实际给水管网中,管网水中

含有余氯和溶解氧等氧化剂,与管网水接触的管垢外层具有高的氧化电位,而管垢内部则基本处于厌氧和无氯条件,其氧化电位低.

造成铸铁管管垢和镀锌钢管管垢晶体结构不一致的原因可能是管网水力、水质条件的不同.在环状网中,水流流速快并且能够维持双向流条件,腐蚀和铁释放过程中形成的松散的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不能沉积在管内壁,在这种水力条件下形成的管垢密实,晶体结构好.而在树状网情况下,由于管网水冲刷力小,很多松散的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉积在管内壁,这样形成的管垢晶体结构差,多表现为无定形结构.

2.5 管垢的化合物构成分析

为了证实 XRD 的测定结果并进一步了解管垢

的化合物组成,对样品进行了 XPS 分析. XPS 可以对样品表面的化合物组成,原子排列以及电子状态等进行分析.

XPS 的试验谱图比较接近,发现铸铁管和镀锌钢管管垢中可能存在的铁化合物差别不大. 其外层管垢可能存在 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、FeCl₃ 等,而内层管垢可能存在 Fe₃O₄、FeCl₂、FeCO₃ 等. 这与 Sontheimer 的研究结果基本相似^[8],但是并没有发现文献[9]所述的绿锈 [Fe^{II}Fe^{III}(OH)₁₂(CO₃)] 化合物. 由于绿锈很容易被氧化,而在进行 XPS 测试时样品存放了 1 个月,时间较长,绿锈已经被氧化成其它的铁化合物.

3 结论

(1) 使用扫描电镜 (SEM)、X 荧光光谱分析 (XRF)、X 射线衍射分析 (XRD) 以及 X 光电子能谱 (XPS) 对给水管网中的铸铁管和镀锌钢管管垢进行外观特征、微观形态、化学成分、晶体结构和化合物构成分析. 结果表明,铸铁管和镀锌钢管的内壁都附有明显的管垢. 铸铁管上的管垢呈瘤状,外部具有红褐色的圆滑表面,内部为黑色密实物质. 镀锌钢管上的管垢则比较均匀,管垢较为松散,易被破坏,外部为红褐色凹凸面并散布着细碎颗粒物,内部为松散黑色固体. 其形成原因可能与管材和给水管网的水力条件有关.

(2) 铸铁管管垢含有的主要化学元素依次是铁、氧、硫、硅、钙等,而镀锌钢管管垢含有的主要化学元素依次是铁、氧、硅、锌、硫、钙等. 除了氧元素外,铁是管垢的最重要的化学组成,因此管垢基本上是含铁的化合物.

(3) 铸铁管管垢外层主要晶体结构为 α -FeOOH (Geothite) 和 γ -FeOOH (Lepidocrocite),内层主要晶体结构为 Fe₃O₄ (Magnetite); 镀锌钢管外层主要晶

体为 Fe₂O₃ (Iron Oxide),内层几乎没有晶体结构,主要以无定形态化合物存在. 不论铸铁管管垢还是镀锌钢管管垢,外层的主要化合物都是三价铁化合物,而内层为二价铁和三价铁共存的化合物. 造成铸铁管管垢和镀锌钢管管垢晶体结构不一致的原因可能是管网水力、水质条件的不同.

(4) 铸铁管和镀锌钢管管垢试验谱图比较接近,可能存在的铁化合物差别不大. 外层管垢可能存在 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、FeCl₃ 等,而内层管垢可能存在 Fe₃O₄、FeCl₂、FeCO₃ 等.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Laurie S McNeill, Marc Edwards. Iron pipe corrosion in distribution systems [J]. *American Water Works Association*, 2001, **93**(7): 88~93.
- [3] Sarin P. Iron release from corrosion scales in old iron/steel drinking water distribution pipes [D]. USA: UIUC, 2001.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Kevin Jim. Investigation of iron release from galvanized pipe section [D]. Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign, 1996.
- [7] 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.
- [8] Sontheimer H, Kolbe W, Snoeyink V L, *et al.* The siderite model of the formation of corrosion-resistant scales [J]. *American Water Works Association*, 1981, **73**(11): 572~579.
- [9] Refait P, Abdelmoula M, Genin J M, *et al.* Mechanisms of formation and structure of green rust in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions [J]. *Corrosion Science*, 1998, **40**(9): 1547~1560.