

北方某市给水管网铁稳定性问题判断与分析
[我要评论] [返回]
作者： 张晓健;牛璋彬;王洋;王生辉;季一鸣;何文杰;韩宏大;
出自： 中国土木工程学会水工业分会给水委员会第十次年会暨 2005 年中日水处理技术交流会
发表时间： 2005-11-9
摘要： 本文对北方某市给水管网中铁稳定性问题进行了判断和分析。发现铁系统是不稳定的，具有较强的 Fe（OH） ₃ 沉淀趋势。管垢的主要成分是铁，管网中的铁不稳定是由于管垢向水中释放铁引起的。管网中铁的不稳定引起用户出水浊度的升高。管材、溶解氧和余氯都会影响铁释放现象，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。
北方某市给水管网铁稳定性问题判断与分析 张晓健¹，牛璋彬^{1,*}，王洋¹，王生辉¹，季一鸣¹，何文杰²，韩宏大² 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：本文对北方某市给水管网中铁稳定性问题进行了判断和分析。发现铁系统是不稳定的，具有较强的 Fe（OH）₃ 沉淀趋势。管垢的主要成分是铁，管网中的铁不稳定是由于管垢向水中释放铁引起的。管网中铁的不稳定引起用户出水浊度的升高。管材、溶解氧和余氯都会影响铁释放现象，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。 关键词：给水管网；铁稳定性；管垢；铁释放 The Estimation and Analysis of Iron Stability In Drinking Water Distribution Systems ZHANG Xiao-jian¹，NIU Zhang-bin^{1,*}，WANG Yang¹，WANG Sheng-hui¹，JI Yi-ming¹，HE Wen-jie²，HAN Hong-da² (1.Department of Environment Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.Tianjin Water Works Limited Company, Tianjin 300040 ,China) Abstract: In this paper, the iron stability in drinking water distribution system of a northern city is estimated and analyzed. It is found that iron is not stable, with a high Fe(OH)₃ precipitation tendency. The main composition of the scale is iron and the reason for iron unstable is that iron release from scale in distribution system. Iron unstable brings about the increase of tap water turbidity. Pipe materials, dissolved oxygen and chlorine residual influence iron release phenomenon. When the value of dissolved oxygen or chlorine residual was low, the iron release phenomenon was severe. Key words: drinking water distribution system; iron stability; corrosion scale; iron release 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]，表现为管网水质化学不稳定和生物不稳定。水在管网发生许多复杂的化学变化。金属离子可以沉积出来在管壁上结垢；铸铁、铜等金属管长期与水接触也可发生腐蚀。 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的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，很多城市几乎每天都会接到大量关于“红水”问题的投诉电话。这是国内很多供水企业急待解决的问题。因此，对管网水铁超标、管道腐蚀和铁释放现象等给水管网铁稳定性问题的研究显得十分必要。

1 研究方法

1.1 管网取样点设置

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（管内壁涂有水泥砂浆衬里）、PVC 管三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 The sampling locations in the distribution systems

1.2 检测项目与方法

研究分析了管网水质情况和管垢化学成分。对于管网中水质主要的检测项目有 pH、水温、溶解氧、余氯、铁、碱度、浊度。具体方法见表 1。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。管垢的化学成分分析采用 X 荧光光谱法（X-ray fluorescence, XRF），XRF 可以定量检测 Be~U 之间的元素。试验设备采用日本岛津公司的 XRF-1700 顺序式 X 射线荧光光谱仪。

主要检测项目与方法
The analysis items and methods
表 1
Table1

检测项目	检测方法
PH	pHB—4 型便携式 pH 计
水温	酒精温度计
溶解氧	SensION 系列溶氧仪
浊度	Hach2100 型浊度仪
余氯	邻甲苯胺比色法
铁	邻菲罗啉分光光度法

碱度	酸碱指示剂滴定法
----	----------

2 铁离子稳定性的判断

利用 pC-pH 图判断铁离子的稳定性。根据表格 2 测得的铁离子含量,画出三价铁在水中沉淀溶解平衡的 pC-pH 图如图 2^[6]。从图中可以看出,水样的铁浓度和 pH 范围对应在图中的实心椭圆内,管网中的铁离子可以形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体,并且具有较强的沉淀趋势。管网中铁是不稳定的。

取样点水样的铁浓度
The iron concentration of the samples

表 2

Table2

取样点	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	7.96	7.86	7.91	8.14	8.02	8.14	8.05	7.93	8.10
铁浓度 (mg/L)	0.12	0.23	0.29	0.25	0.43	0.54	1.06	0.83	0.43
铁浓度 (μmol/L)	2.14	4.11	5.18	4.46	7.68	9.64	18.93	14.82	7.68

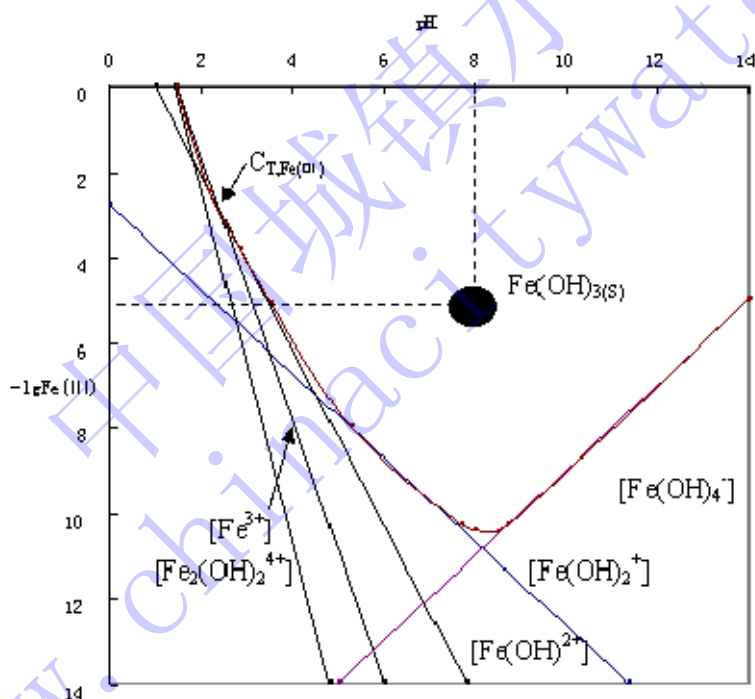


图 2 三价铁在水中沉淀溶解的 pC-pH 图

Fig.2 The solubility equilibrium pC—pH figure of iron(III)

3 铁离子不稳定分析

我国饮用水水质标准规定出水总铁含量小于 0.3mg/L, 从表 2 可以看出, 取样点水样铁的超标率达到 55.6%, 个别取样点甚至铁含量超过 1mg/L, 超标 3 倍之多。对水厂出厂水的铁含量进行检测, 发现铁浓度在 0.25mg/L 左右, 因此铁超标并不是由于水厂使用铁盐混凝剂而造成的, 主要是来自管网的腐蚀后腐



蚀产物的释放。

3.1 管垢物理结构和化学成分分析



图 3 腐蚀后的 DN400 铸铁管管垢特征

Fig.3 The characteristics of corrosion scale in corroded DN400 cast iron pipe



图 4 腐蚀后的 DN15 镀锌钢管管垢特征

Fig.4 The characteristics of corrosion scale in corroded DN15 galvanized steel pipe

由图 3 和图 4 可以看出，管内壁都有一层较厚的管垢。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。管垢的表面颜色基本上都是棕红色的，内部颜色有黑色与棕红色两种。管垢的外部比较致密，内部则比较松散。

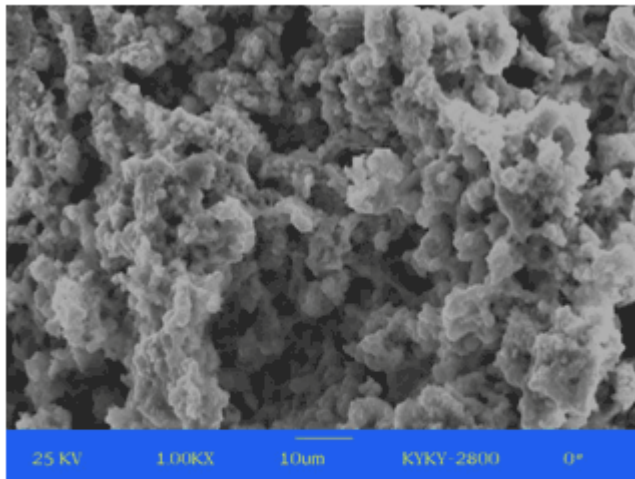


图 5 在扫描电镜下管垢的微观物理特征

Fig.5 Micrograph of corrosion scale using SEM

在扫描电镜下，对于管垢内部的微观形态进行观察，由图 5 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。

铸铁管与镀锌钢管化学成分（以氧化物质量分数计，%） 表 3

The composition of cast iron pipe and galvanized pipe（calculated as oxide weight percent，%）Table3

化学成分	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

使用 XRF 对管垢化学成分分析结果见表 3。由表可知，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^[7]和 Sarin^[8]等人研究结果相似。McNeill^[5]和 Sarin^[9]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。

由上分析可知，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。

3.2 铁含量与浊度的关系

管网设立的取样点出水的浊度全部大于 1NTU，超出国家饮用水标准，由于出厂水的浊度是达标的，因此管网水浊度的超标也是由于铁不稳定造成的。铁从管垢释放后，在管网水中形成铁的颗粒悬浮物，因此当管网中铁释放量增加后，管网水中的颗粒悬浮物也相应增加，从而导致管网水的浊度增加^[5- 8]。从图 6 可以看出，随着铁的增加，水中的浊度有增加的趋势，当水中铁的含量超过 1mg/L 时，管网水的浊度达到 6NTU 以上。铁含量和浊度之间有一定的线性关系。

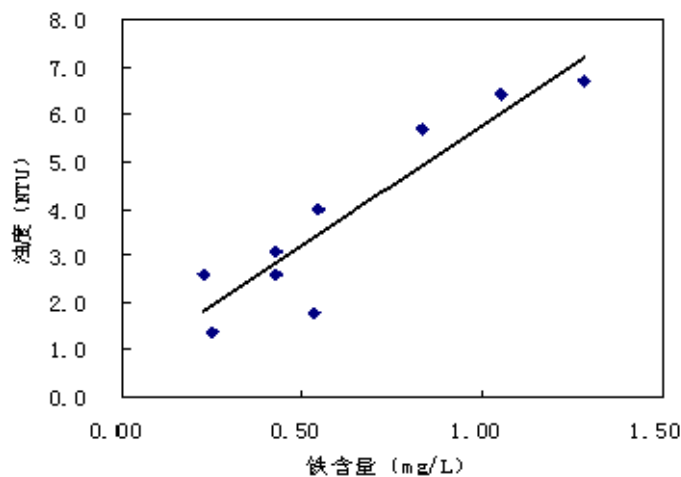


图 6 铁含量与浊度关系图
Fig.6 The relationship between iron concentration and turbidity

3.3 管材、溶解氧和余氯对铁稳定性的影响

3.3.1 管材对铁稳定性的影响

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 4。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两倍。以上结果与对管网腐蚀和铁释放现象的一般认识相一致。

不同管材管网水中铁含量/mg·L-1
The concentration of iron in different pipe materials/ mg·L-1

表 4
Table4

采样点	总铁含量（mg/L）				
	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

3.3.2 溶解氧对铁稳定性的影响

管网水中溶解氧的浓度与铁含量的关系见图 7，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 0.60mg/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^[10]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。

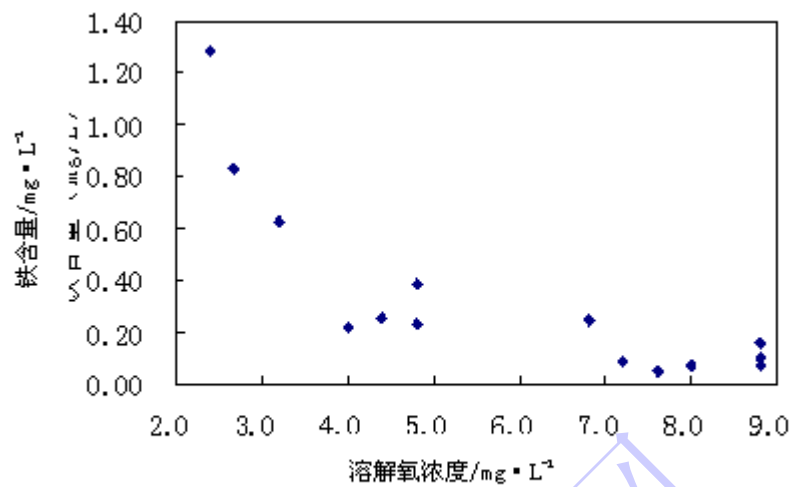


图 7 给水管网水中溶解氧浓度与铁含量的关系图

Fig.7 The relationship between dissolved oxygen and iron in distribution system

溶解氧作为水中重要的氧化剂，影响着管网管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^[6]，二价铁的溶解度高于三价铁，因此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。

3.3.3 余氯对铁稳定性的影响

该市给水管网中余氯浓度与铁含量关系如图 8，由图可看出，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。

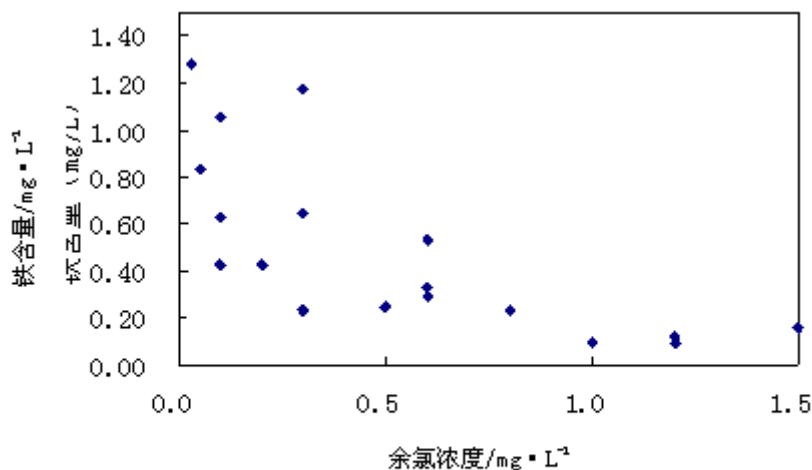


图 8 给水管网水中余氯浓度与铁含量的关系图

Fig.8 The relationship between chlorine residual and iron in distribution system

根据文献调研，在管网腐蚀过程中，余氯起着重要的作用^[11,12]，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两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，从而引起的铁超标现象。此外，铁细菌等的过量生长也将产生铁腐蚀释放现象^[13]。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。

4 结论

通过对北方某市给水管网铁稳定性问题进行判断和分析。得到如下结论：

- (1) 给水管网中铁离子是不稳定的，有较强的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀倾向。
- (2) 给水管网管垢的主要金属成分是铁元素，占到 60% 以上，可以向外界自来水中释放铁，是管网水铁超标的原因。
- (3) 铁从管垢释放出后，在管网水中形成铁的颗粒悬浮物，导致管网水的浊度增加。随着铁的增加，水中的浊度有增加的趋势，当水中铁的含量超过 1mg/L 时，管网水的浊度达到 6NTU 以上。铁含量和浊度之间有一定的线性关系。
- (4) 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。管网水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。