

## 硫酸根浓度突变对给水管网铁释放的影响

米子龙<sup>1</sup>, 张晓健<sup>1</sup>, 陆品品<sup>1</sup>, 陈超<sup>1</sup>, 汪隽<sup>1</sup>, 顾军农<sup>2</sup>

(1. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 2. 北京市自来水集团, 北京 100192)

**摘要:** 针对水源频繁切换造成原水水质硫酸根质量浓度突变对给水管网铁释放的影响开展试验研究。选取北京市城区 3 个不同地区的管段, 设计并制作管段模拟反应器, 比较分析不同硫酸根质量浓度水质条件下、不同地区管段的铁释放情况。结果表明: 硫酸根质量浓度的大幅增加可导致黄水问题。给水管网铁释放量与硫酸根质量浓度具有显著相关性, 当硫酸根质量浓度从 25 mg/L 增加到 180 mg/L, 相应的 Larson 指数从 0.35 增加到 1.40 时, 8 h 滞留时间后管段出水浊度、色度的最大增加值分别约为 6 NTU 和 50 度, 总铁释放速率最大增加约 2.00 mg/(m<sup>2</sup>·h)。由此, 确定了水源切换条件下, 硫酸根和 Larson 指数对管垢铁释放的控制指标: 硫酸根质量浓度 < 75 mg/L, Larson 指数 < 0.70。在此条件下, 管网水主要水质指标(总铁质量浓度、浊度和色度)基本达标。

**关键词:** 硫酸根; 给水管网; 铁释放; 黄水

中图分类号: TU 991.33

文献标志码: A

文章编号: 1000-0054(2013)05-0660-05

### Effect of sulphate concentration change on iron release in drinking water distribution systems

MI Zilong<sup>1</sup>, ZHANG Xiaojian<sup>1</sup>, LU Pinpin<sup>1</sup>, CHEN Chao<sup>1</sup>,  
WANG Jun<sup>1</sup>, GU Junnong<sup>2</sup>

(1. School of Environment, Tsinghua University,

Beijing 100084, China;

2. Beijing Water Works Group, Beijing 100192, China)

**Abstract:** This study investigated the effect of sulphate concentration changes on the iron release in a drinking water distribution system caused frequently switching of the water source. The rates of iron release from corrosion scale for different water sources were analyzed with pipe section reactors designed to simulate the distribution system flow mode. The results showed that the sulphate concentration was the dominant factor that led to red water. The iron release rate from the corrosion scale correlated well with the sulphate concentration with a sulphate concentration increase from 25 mg/L to 180 mg/L accompanied by a Larson ratio increase from about 0.35 to 1.40. The turbidity in the pipe section reactors increased 6 NTU after 8 h, the color increased 50 degrees and the

iron release rate increased 2.00 mg/(m<sup>2</sup>·h). These results indicate that the sulphate concentration should be lower than 75 mg/L and the Larson Ratio should be controlled to less than 0.70 for the water quality in the distribution system to meet the Chinese drinking water quality standard. Based on these results, it was suggested to be and controlled less than 0.70 in order that in meet the standard of drinking in China.

**Key words:** sulphate; drinking water distribution systems; iron release; red water

饮用水水质的保障一直是供水行业普遍关注的热点, 为此国内外的很多水厂对常规工艺进行改进, 增加了预处理、深度处理等工艺, 但是用户出水仍然会出现浊度、色度和总铁质量浓度超标的现象, 严重时出现黄水现象(red water)。事实上, 这些超标现象并非都是自来水出水超标造成的。由于自来水在给水管网输送过程中停留时间较长, 水与管壁之间发生了复杂的物理、化学和生物反应, 造成了管网水的水质下降<sup>[1-2]</sup>。

同时, 由于城市供水安全性和可靠性的需求不断增加, 中国北方地区开始采用多水源供水, 这种季节性水源切换和长距离调水导致原水水质发生突变, 给管网铁稳定性带来新的问题<sup>[3]</sup>。调来的新水源与当地的原水源可能存在很大的差异, 主要包括 pH、碱度、硬度、硫酸根和氯离子等理化指标。原水中水质化学组分的突然变化, 很可能将导致管网管垢原有钝化层的溶解破坏, 造成铁释放现象的发生<sup>[4-5]</sup>。

硫酸根离子是影响给水管网铁腐蚀和铁释放的

收稿日期: 2011-09-08

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项  
(2009ZX07424-003);

国家“八六三”高技术项目(2009AA06Z308);

科技部国际科技交流与合作专项(2010DFA91830)

作者简介: 米子龙(1988—), 男(汉), 山西, 博士研究生。

通信作者: 张晓健, 教授, Email: zhangxj@mail.tsinghua.edu.cn

重要因素。Larson 和 Skold<sup>[6-7]</sup> 研究发现, 硫酸根和氯离子摩尔浓度之和与重碳酸根摩尔浓度的比值对于铁腐蚀有重要影响, 该比值定义为 Larson 指数 (LR), 如下式所示。

$$LR = \frac{2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

实际水厂和管网运行中也发现了相同现象, 例如, 北京市 2008 年水源切换后, 外地水源水中硫酸根浓度的大幅度增加, 造成了较大范围的黄水问题, 且用户水质超标现象持续了较长时间<sup>[8]</sup>。

因此, 准确地研究水质化学组分变化对给水管网铁释放的影响是进行水源切换工作的基础。为此, 本文主要针对原水水质化学组分中硫酸根浓度突变对给水管网铁释放的影响展开试验研究, 以量化确定硫酸根浓度对管垢铁释放的作用效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 管段试验装置

截取北京市城区 3 个不同地区 A、B、C 的小区干管进行模拟试验, 比较不同硫酸根浓度变化条件下对管垢铁释放的影响。试验管段为 DN100 无衬铸铁管, 每节管段长 100 mm, 使用年限约 20 a。设计并制作管段模拟反应器, 试验装置如图 1 所示。试验所取每个地区 6 个管段, 共 18 个管段反应器。

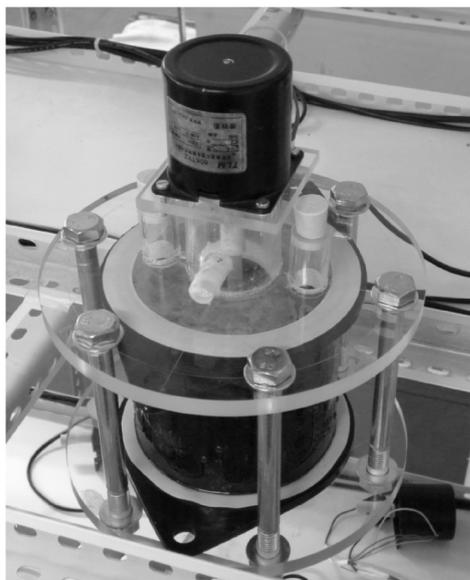


图 1 管段模拟反应器示意图

### 1.2 试验方法

试验实施方案分以下 2 个阶段:

1) 使用 25 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度所配制的试验用水, 稳定管段。管段反应器内初始一氯胺质量浓

度为 0.80~1.00 mg/L。监测 8 h 后管段反应器中水样的总铁质量浓度、浊度、色度、pH 值和电导率等水质指标, 掌握管段是否达到稳定期;

2) 待各管段达到稳定期后, 改用不同  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度条件下的试验配水, 初始一氯胺质量浓度为 0.80~1.00 mg/L, 监测 8 h 后管段反应器中水样的水质变化, 考察不同硫酸根浓度的变化对管垢铁释放的影响。

每个地区的 6 组管段模拟反应器中试验水样的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度依次为: 25 mg/L、50 mg/L、75 mg/L、100 mg/L、130 mg/L、180 mg/L; 其他水质参数均相同:  $\text{Cl}^-$  17.75 mg/L, 碱度(以  $\text{CaCO}_3$  计) 150 mg/L, 硬度(以  $\text{CaCO}_3$  计) 200 mg/L,  $\text{Ca}^{2+}$  (以  $\text{CaCO}_3$  计) 120 mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$  (以  $\text{CaCO}_3$  计) 80 mg/L, pH 值 7.80~8.00。

主要的水质检测指标有 pH、电导率、浊度、色度、碱度、总硬度以及总铁、硫酸根、氯离子和钙离子的质量浓度。具体指标的监测方法<sup>[9-10]</sup>如表 1 所示。

表 1 水质测试指标及监测方法

测试指标	监测方法
pH	Thermo Orion pH 计
电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	Thermo Orion 电导仪
浊度/(NTU)	HACH 2100P 便携式浊度仪
色度	铂-钴标准比色法
总铁/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	二氮杂菲分光光度法
硫酸盐/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	硫酸钡比浊法
氯离子/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	硝酸银容量法
碱度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{以 } \text{CaCO}_3 \text{ 计})$	酸碱滴定法
总硬度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{以 } \text{CaCO}_3 \text{ 计})$	乙二胺四乙酸二钠滴定法
钙离子/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{以 } \text{CaCO}_3 \text{ 计})$	乙二胺四乙酸二钠滴定法

## 2 结果与讨论

### 2.1 管段模拟反应器试验结果

连续运行管段反应器, 其中前 3 d 为稳定期, 第 4 d 改为不同  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度的试验配水。本试验中以总铁质量浓度、浊度和色度的变化增量为考察对象, 分析了不同硫酸根质量浓度水质条件下, 3 个地区管段铁释放速率随运行时间的变化情况, 如图 2 所示。

各管段反应器出水浊度、色度的变化趋势与铁释放速率基本相同, 在此仅列出 C 地区管段出水浊度和色度的变化情况, 如图 3 中所示。

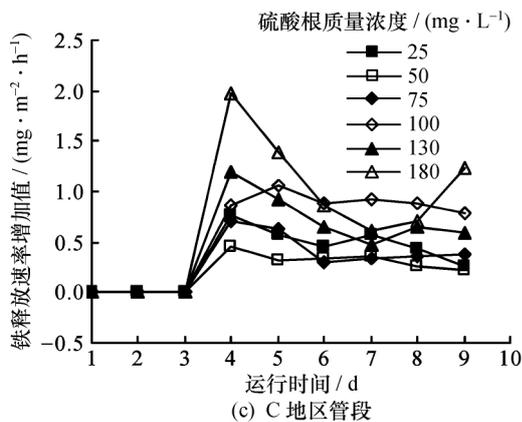
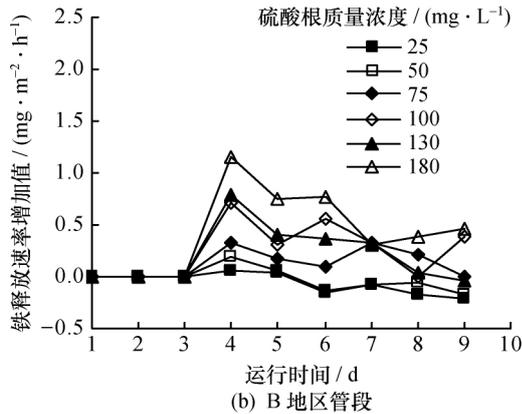
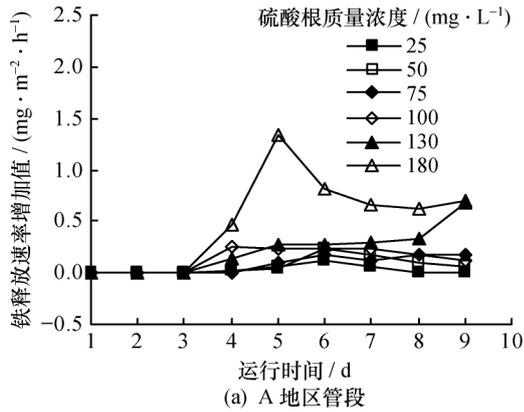


图2 硫酸根浓度对管垢铁释放速率的影响

由上述试验结果可知:对于试验测试管段,当 $\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度为25 mg/L、50 mg/L、75 mg/L的配水水质条件下,浊度、色度和总铁释放量有所增加,但增加幅度有限,仍处于可接受范围;当 $\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度增加至100 mg/L和130 mg/L时,浊度、色度和总铁释放量均明显增加,8 h滞留时间后管段出水浊度和色度最大增加值分别约为4 NTU和40度,总铁释放速率最大增加约 $0.80 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;当 $\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度增加至180 mg/L时,水质剧烈恶化,8 h滞留时间后管段出水浊度和色度最大增加值分别约为6 NTU和50度,总铁释放速率最大增

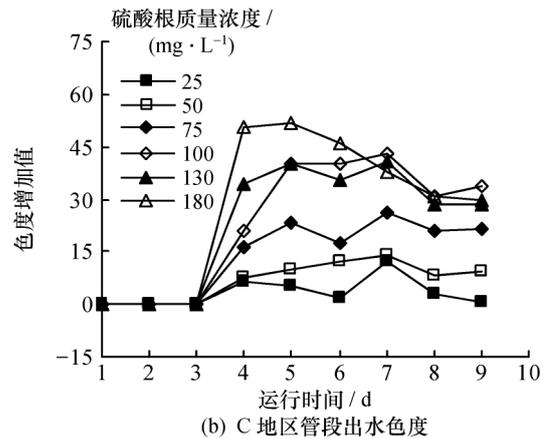
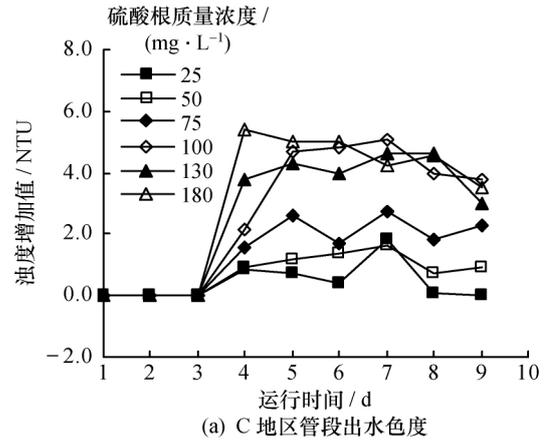


图3 硫酸根浓度对管段出水浊度和色度的影响

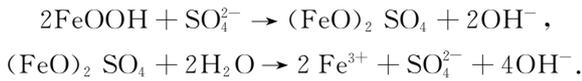
加约 $2.00 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

当水质发生突变造成硫酸根质量浓度增加后,管网水质迅速响应,总铁释放速率、浊度和色度的响应速度与硫酸根的质量浓度相关,硫酸根质量浓度越高,响应速度越快。在转换为高硫酸盐质量浓度水质条件后,1 d左右时间即可导致管网水质恶化,造成总铁质量浓度、浊度和色度的明显增加。

在高硫酸盐水质条件下,管段总铁的过量释放存在最大释放时段,随着易被溶解垢层的不断释放,后期释放量从最大值逐步下降。本试验只是针对硫酸根质量浓度改变对管垢铁释放的短期影响,高硫酸盐对给水管网管垢铁释放的长期影响还有待于进一步分析研究。

## 2.2 硫酸根对管垢铁释放的影响

硫酸根离子是铁制管材腐蚀和铁释放的非常重要的影响因素。相关研究者发现,硫酸根可以破坏管垢的钝化层,造成管垢过量铁释放。高质量浓度的硫酸根离子,能够与管垢表面的 $\text{FeOOH}$ 发生反应,生成 $(\text{FeO})_2\text{SO}_4$ 增加溶解性<sup>[11]</sup>,从而增加铁释放速率。如下式所示:



还有研究表明,硫酸根离子浓度的增加使得管网水电导率增加,促进离子和电子的迁移速率<sup>[12]</sup>,加快了电化学腐蚀速率,在管垢内部生成二价铁,最终大量铁释放到管网水中。

根据管段模拟试验结果,对不同硫酸根质量浓度水质条件下,管段反应器总铁释放速率进行统计分析,得到硫酸根质量浓度和管垢铁释放的相关关系,如图4所示。

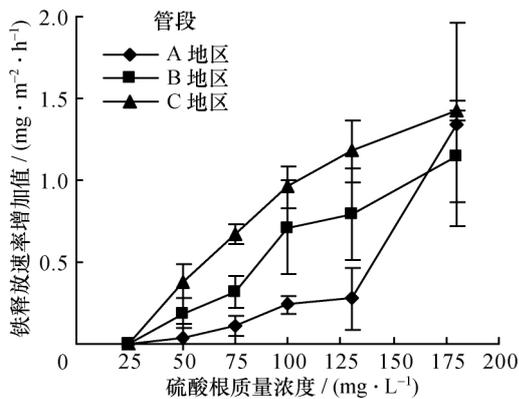


图4 硫酸根质量浓度和管垢铁释放的关系

由图4可知,对于相同地区管段,随着硫酸根质量浓度的增加,管垢铁释放速率增加值逐渐升高。水源切换后,管段反应器中水样硫酸根质量浓度由稳定期的25 mg/L发生不同幅度的增加,原有管垢钝化层也相应发生不同程度的破坏,因此导致各反应器内水质发生相应程度的恶化,且水质恶化程度与硫酸根质量浓度呈正相关。给水管网管垢铁释放速率表现出的管网水质铁稳定性(总铁质量浓度、浊度和色度)与硫酸根质量浓度有很好的相关性,硫酸根质量浓度越高,总铁释放量越大。

### 2.3 不同管垢对硫酸根浓度突变的耐受能力差异

从图4中不同地区管段的试验结果还可以看出,即使在相同硫酸根质量浓度条件下,不同地区管垢的铁释放速率也不尽相同。其中,A地区和B地区管垢对于高硫酸根质量浓度水质条件的响应相对较弱。相同硫酸根质量浓度水质条件下,A、B这2个地区的管垢铁释放速率仅是C地区管垢的1/3和2/3。管垢特性分析表明这2个地区的管垢外部壳层比较密实、坚硬,对硫酸根质量浓度的增加有一定的耐受能力。而C地区管垢对于高硫酸根质量浓度水质条件的响应最剧烈,在硫酸根质量浓度突变时,其管垢铁释放速率的增加幅度最大。管垢特

性分析表明该地区的管垢外层比较薄、比较疏松,对高质量浓度硫酸根的耐受能力较差。

因此,水质变化后管垢铁释放速率还会受到管垢自身物理化学特性的影响,管垢特性与管垢铁释放的关系还需进一步的深入研究。

### 2.4 硫酸根和 Larson 指数对管垢铁释放控制指标分析

对于硫酸根、氯离子等中性离子对给水管网的腐蚀主要采用 Larson 指数来判断。试验中3个地区管段铁释放和 Larson 指数(以摩尔浓度计)的相关关系如图5所示。对于同一地区管垢,铁释放速率随着 Larson 指数的增加而升高。从图中还可以看出,即使在相同 Larson 指数的水质条件下,不同地区管垢由于自身特性的影响,其铁释放速率也有所差异。

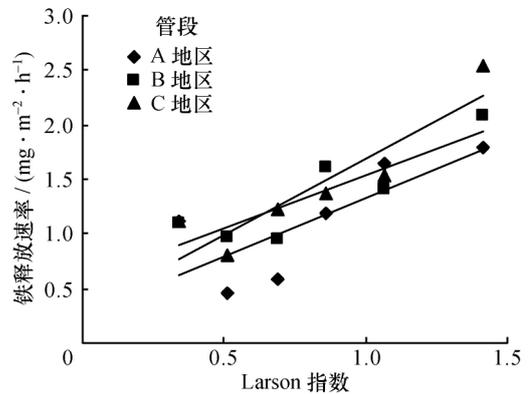


图5 Larson 指数(以摩尔浓度计)与铁释放速率的关系

根据试验所设定的条件,滞留时间8 h,管段半径50 mm,中国饮用水卫生标准中规定管网水总铁质量浓度限值为0.3 mg/L,在此条件下计算得出理论临界铁释放速率<sup>[13]</sup>为0.94 mg/(m<sup>2</sup>·h)。通过试验得到的不同水质条件下的铁释放速率,以理论临界铁释放速率为控制标准,可得出水源切换条件下,硫酸根和 Larson 指数对管垢铁释放的控制指标:硫酸根质量浓度<75 mg/L, Larson 指数(以摩尔浓度计)<0.70。在此条件下,管网水主要水质指标(总铁质量浓度、浊度和色度)满足国家生活饮用水标准<sup>[9]</sup>的要求。

## 3 结论

本文针对水源切换造成硫酸根质量浓度突变对给水管网铁释放的影响进行分析研究,主要结论如下:

1) 水源切换后,硫酸根质量浓度的大幅度增加对管网铁释放的影响作用效果很迅速,1 d左右时

间即可导致水质变化,造成总铁质量浓度、浊度和色度明显增加。

2) 当  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度为 25 mg/L、50 mg/L、75 mg/L 时,总铁质量浓度、浊度和色度略有升高;当  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度为 100 mg/L 和 130 mg/L 时,总铁质量浓度、浊度和色度均明显增加;当  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度增加至 180 mg/L 时,总铁质量浓度、浊度和色度均发生剧烈增加,水质严重恶化。

3) 管垢铁释放速率表现出的管网水质稳定性(总铁质量浓度、浊度和色度)与硫酸根质量浓度呈明显正相关,硫酸根质量浓度越高,总铁释放量越大。

4) 硫酸根质量浓度突变对管垢铁释放的影响与管垢自身理化特性有一定关系,不同管垢对硫酸根质量浓度的耐受能力不同。

5) 确定水源切换条件下,硫酸根和 Larson 指数对管垢铁释放的控制指标:硫酸根质量浓度  $< 75 \text{ mg/L}$ , Larson 指数(以摩尔浓度计)  $< 0.70$ ,管网水质不会出现突发性黄水问题。

#### 参考文献 (References)

- [1] Vreeburg J H G, Boxall J B. Discolouration in potable water distribution systems: A review [J]. *Water Research*, 2007, **41**(3): 519-529.
- [2] McNeill L S, Edwards M. Iron pipe corrosion in distribution systems [J]. *Journal of American Water Works Association*, 2001, **93**(7): 88-100.
- [3] 王洋, 牛璋彬, 张晓健, 等. 水源更换对给水管网水质的影响研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(10): 2275-2279. WANG Yang, NIU Zhangbin, ZHANG Xiaojian, et al. Influence of water source switching on water quality in drinking water distribution system [J]. *Environmental Sciences*, 2007, **28**(10): 2275-2279. (in Chinese)
- [4] Imran S A, Dietz J D, Mutoti G, et al. Red water release in drinking water distribution systems [J]. *Journal of American Water Works Association*, 2005, **97**(9): 93-100.
- [5] ZHANG Yan, Edwards M. Anticipating effects of water quality changes on iron corrosion and red water [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 2007, **56**(1): 55-68.
- [6] Larson T E, Skold R V. Corrosion and tuberculation of cast iron [J]. *Journal of American Water Works Association*, 1957, **49**(10): 1294-1302.
- [7] Larson T E, Skold R V. Laboratory studies relating mineral quality of water to corrosion of steel and cast iron [J]. *Corrosion*, 1958, **14**(6): 285-288.
- [8] 王洋, 张晓健, 陈超, 等. 水源切换引起给水管网黄水问题原因分析 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(12): 3555-3561. WANG Yang, ZHANG Xiaojian, CHEN Chao, et al. Case study of red water phenomenon in drinking water distribution systems caused by water source switch [J]. *Environmental Sciences*, 2009, **30**(12): 3555-3561. (in Chinese)
- [9] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准 [S]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2006. GB 5749-2006. Standards for Drinking Water Quality [S]. Beijing: Ministry of Health of the People's Republic of China, 2006. (in Chinese)
- [10] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法 [M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006. 221-237. State Environmental Protection Administration. Monitoring and Analysis Method of Water and Wastewater [M]. 4th Ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2006, 221-237. (in Chinese)
- [11] Stumm W, Sulzberger B. The cycling of iron in natural environments: consideration based on laboratory studies of heterogeneous redox processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, **56**(8): 3233-3257.
- [12] Lytle D A, Sarin P, Snoyink V L. The effect of chloride and orthophosphate on the release of iron from a cast iron pipe section [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 2005, **54**(5): 267-281.
- [13] 牛璋彬, 王洋, 张晓健, 等. 给水管网中铁释放现象的影响因素研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(10): 2270-2274. NIU Zhangbin, WANG Yang, ZHANG Xiaojian, et al. Effect on iron release in drinking water distribution systems [J]. *Environmental Sciences*, 2007, **28**(10): 2270-2274. (in Chinese)