

南方某城市供水管网红水原因调查与研究

赵乐乐¹, 李星^{1*}, 杨艳玲¹, 黄静¹, 陈伟雄²

(1. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100124; 2. 广东省建筑设计研究院, 广州 510010)

摘要: 针对南方某城市供水管网经常出现红水现象, 对实际供水管网进行了调查. 从某城市供水管网中连续取样检测溶解氧、余氯、铁浓度、锰浓度、铁细菌和亚硝酸菌等重要水质指标, 目的是探讨管网出现红水的原因. 结果表明, 管网出现红水地区的沉淀物主要成分为铁、锰, 出厂水存在锰超标现象 (Mn 最大值达到 $0.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 4 个水厂出厂水拉森指数均 > 1 , 4 个水厂供水量及硫酸盐、电导率等供水水质指标存在较大的差别, 管网中铁细菌及亚硝酸菌 ($10^0 \sim 10^3 \text{ MPN} \cdot \text{mL}^{-1}$) 存在水平较高. 因此, 出厂水本身腐蚀性是导致管网出现红水的潜在原因; 其次, 各水厂供水量和水质差异导致管网水在低溶解氧及低余氯条件下易发生红水现象; 再者, 管网中硝化作用严重, 诱发微生物腐蚀供水管道. 为此, 针对上述原因提出控制管网红水现象的主要措施.

关键词: 红水; 铁细菌; 腐蚀; 铁释放; 硝化作用; 饮用水配水管网

中图分类号: X131.2; TU993.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3235-05

Research on the Reasons of Red Water in a Southern City in China

ZHAO Le-le¹, LI Xing¹, YANG Yan-ling¹, HUANG Jing¹, CHEN Wei-xiong²

(1. Institute of Architectural Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Architectural Design and Research Institute of Guangdong Province, Guangzhou 510010, China)

Abstract: The red water in the drinking distribution systems of a southern city was investigated by analyzing the water quality, such as DO, residual chlorine, iron, manganese, iron bacteria and ammonia-oxidizing bacteria. The objectives of this study were to identify the reasons of red water with the aim to supply the answer to this problem. The results showed that the main compositions of the deposits were iron and manganese. There were manganese overstep (the maximum of Mn could reach to $0.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) in the plant effluent with Larson ratios > 1 and the significant difference in water quantity, sulfate and electrical conductivity among the four plants. The density of the iron bacteria and ammonia-oxidizing bacteria ($10^0 \sim 10^3 \text{ MPN} \cdot \text{mL}^{-1}$) was high. The potential reason for the red water was the water corrosion of plant effluent. Secondly, the red water easily occurred in the distribution systems with lower DO and residual chlorine. In addition, serious nitrification caused microbiological corrosion was another vital reason. According to the research, the primary methods for controlling red water were proposed.

Key words: red water; iron bacteria; corrosion; iron release; nitrification; drinking distribution systems

随着生活水平的提高, 人们对于饮用水水质的要求也越来越高, 供水行业面临着严峻的挑战. 饮用水水质的安全保障一直是国内外水工业普遍关注的热点, 虽然采用先进的饮用水处理技术和工艺能保证出厂水水质完全符合甚至优于国家标准, 然而水在输送过程中会受水力停留时间、管材、水源水质突然变化等方面的影响发生各种复杂的物理、化学和生物反应, 饮用水在管网中遭受二次污染, 导致用户端出水浑浊、色度、铁含量和细菌总数超标等现象^[1-3], 严重时出现黄水现象^[4], 严重影响人们正常生活.

近年来, 南方某城市工业迅猛发展, 地表水源受工业废水污染严重, 常规的水处理工艺对污染物去除能力有限, 出厂水水质氨氮、高锰酸盐指数、铁和锰等超标的现象司空见惯. 因此, 出厂水在管网中不能维持其化学稳定性和生物稳定性, 导致城区管

网水经常出现红水现象, 严重时整个城区大面积同时出现红水现象. 因此, 管网中红水问题已经成为该地区水公司所亟待解决的问题. 本研究对南方某城区供水管网出现红水现象进行初步调查, 并从实际管网进行取样分析, 探讨管网中出现红水的原因, 以为控制管网水质稳定性提供依据.

1 材料与方法

1.1 调查范围

南方某城区由 4 个水厂负责供水, 并依据管网运行经验划定红水出现频率较高的地区, 其具体位置如图 1 所示. 本研究以调查该城区各水厂出厂水

收稿日期: 2010-12-14; 修订日期: 2011-03-14

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421-002, 2008ZX07422-005)

作者简介: 赵乐乐 (1986 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水安全保障技术, E-mail: zhaolele_2008@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lixing@bjut.edu.cn

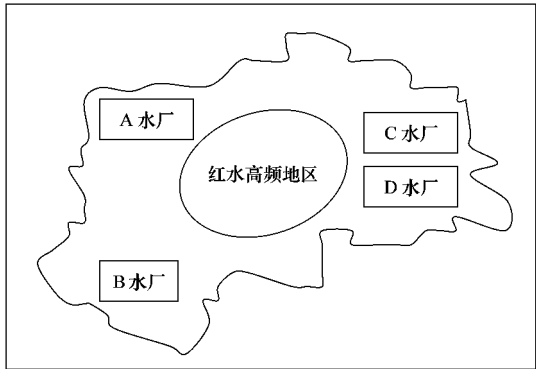


图 1 某城区水厂分布示意

Fig. 1 Water treatment plants distribution in a city

水质和管网水质为主 ,分别取 4 个水厂并与之对应

表 2 2009 年 4 个水厂出厂水部分水质指标平均值

Table 2 Average water quality of the four water treatment plants in 2009

水厂名称	浊度 /NTU	铁 /mg·L ⁻¹	锰 /mg·L ⁻¹	总碱度 ¹⁾ /mg·L ⁻¹	硫酸盐 /mg·L ⁻¹	氯化物 /mg·L ⁻¹	电导率 /μS·cm ⁻¹
A 水厂	0.09	<0.05	<0.34	30	16.83	31.05	130
B 水厂	0.04	0.07	<0.39	82	81.78	81.6	650
C 水厂	0.07	0.06	<0.05	22	27.83	21.97	155
D 水厂	0.07	0.06	<0.33	25	28.06	23.1	155

1) 以总碱度 CaCO₃ 计

1.2 材料与方法

总余氯值采用 HACH 便携式余氯仪测定; DO 采用 YSI-550A 便携式 DO 检测仪; 水温采用水银温度计. 铁、锰浓度采用原子吸收分光光度法^[5], 亚硝酸盐氮(AOB) 培养采用 Soriano and Walker 培养基^[6], 并按照 3 管 MPN 稀释培养计数方法测定. 接种后试管置于 28℃ 恒温培养箱黑暗培养 21 d 后计数. 铁细菌采用平板计数法测定, 所采用的培养基为 Winogradsky 培养基^[7], 20℃ 下恒温黑暗培养 10 d 后计数.

除了余氯需要现场检测外, pH 值、氨氮、亚硝酸盐氮、AOB、铁细菌等生物和化学等水质参数待水样运回实验室后, 在 24 h 内检测分析.

2 结果与分析

2.1 用户出水铁、锰超标原因分析

通过对此地区红水及沉淀物分析, 发生红水严重时某管段取样点铁、锰含量分别达到 0.265 mg·L⁻¹、0.113 mg·L⁻¹. 对投诉点水质过滤取得沉淀物, 对沉淀物金属元素检测, 其中铁占 24%, 锰占 2.7%, Cu 占 0.38%, Zn 占 0.62%, Al 占 0.76%. 可

的 4 个主管取样点及城区不同管网末梢取样点水质进行检测及分析. 表 1 为各个取样点与水厂距离及管径概况, 表 2 为 2009 年 4 个水厂出厂水部分水质指标平均值.

表 1 某城区供水管网取样点概况

Table 1 General sampling points of the city drinking water distribution systems

取样点编号	水样来源	距水厂距离 /m	管径 DN /mm
1	A 水厂	3 800	800
2	B 水厂	7 103	1 000
3	C 水厂	13 484	1 200
4	D 水厂	14 099	1 200
5 ~ 9	城区管网末梢取样点		较远

见沉淀物中主要金属元素为铁、锰. 对 4 个水厂出厂水铁、锰浓度调查分析可知, 各水厂出厂水铁、锰浓度一般都低于 0.06 mg·L⁻¹, 而 C 和 D 2 个水厂的出厂水存在锰偶尔超标现象. 2009 年 C、D 2 个水厂出厂水锰达标率仅为 89.5% 和 85.4%, 锰出现最大值 0.33 mg·L⁻¹ [《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 规定出厂水锰 <0.1 mg·L⁻¹]. 因此, 管网中饮用水铁、锰含量超标的主要原因之一是出厂水铁锰含量超标及管网中沉淀物释放共同作用的结果.

2.2 管网水发红原因分析

管网中出现红水现象是集物理、化学、生物共同作用的结果, 由于红水现象与管网铁释放密切相关, 因此, 结合此地区实际水质特点, 从影响铁释放角度来分析城区管网经常出现红水及大面积出现红水的原因.

2.2.1 4 个水厂出厂水的拉森指数

拉森指数是在对新管进行腐蚀试验的基础上提出的, 使用离子活度进行计算, 当拉森指数 >1 时, 水具有严重的腐蚀性, 拉森指数(LR) 的计算公式如式(1) 所示, 按照此公式计算各水厂全年平均拉森

指数列于表 3.

$$LR = \frac{2\rho(\text{SO}_4^{2-}) + \rho(\text{Cl}^-)}{\rho(\text{HCO}_3^-)} \quad (1)$$

表 3 各水厂拉森指数

Table 3 Larson ratios of water treatment plants

水厂名称	A	B	C	D
拉森指数	1.98	2.00	1.02	1.76

表 3 可知 4 个水厂的拉森指数均 > 1, 因此, 出厂水本身具有腐蚀性. 这种水会对混凝土管道和构筑物产生侵蚀作用, 在金属管道中便会溶解管道内壁碳酸钙保护膜, 对金属产生腐蚀作用. 因此, 4 个水厂水质本身腐蚀性是导致此地区管网中出现红水的潜在原因.

2.2.2 管材对水质的影响

据统计此地区供水管网中灰铸铁管材占 24%, 镀锌钢管占 39%, 球墨管占 9%, 钢管占 8%, PE 管 4%, 混凝土管占 16%, 由此可知, 传统铸铁管占相当大的比例. 牛璋彬等^[8]对某地区管网铁释放的研究中发现, 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. 因此, 此地区管材是造成管网中铁释放的重要原因之一.

2.2.3 水中 DO 和余氯浓度与铁浓度之间的关系

从图 2 中可看出管网中溶解氧 (DO) 和余氯浓度与铁浓度之间的关系相似, 即 DO、余氯浓度越高, 铁浓度越少, DO、余氯浓度越低, 铁含量越高. 1~4 号主管中 DO 浓度在 1.22~5.81 mg·L⁻¹、余氯浓度在 0.22~2.4 mg·L⁻¹. 到达 5~9 号管网末梢时 DO 浓度低至 0.49 mg·L⁻¹、余氯浓度低于 0.05 mg·L⁻¹. 1~4 号主管中铁含量一般都低于 0.1 mg·L⁻¹, 在 5~9 号管网末梢余氯和 DO 都较低的情况下, 相应铁浓度均超过 0.1 mg·L⁻¹, 个别取样点超过 0.3 mg·L⁻¹.

根据 Clement 等^[9]提出的溶解氧影响模型可知, 当管网中溶解氧浓度较低时, 由含三价铁的化合物组成的致密层将会发生反应而出现裂缝, 内层的二价铁就会释放到水中. 同样类似于 DO 对铁释放的影响, 氯作为水中的氧化剂, 浓度高时其强氧化性可以防止管垢外部致密钝化层的破坏, 可降低铁的释放. 而余氯浓度降低时, 不能有效阻止铁的释放. 可见, 此地区长期低余氯和低 DO 环境是造成铁释放的重要原因之一.

2.2.4 各水厂的供水量及水质对铁释放的影响

由图 3 可知 2009 年, B 与 D 水厂各月平均供

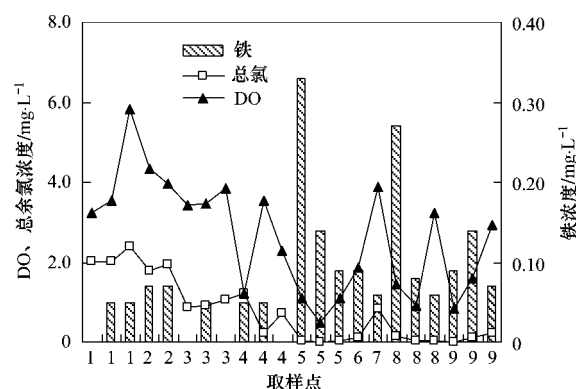


图 2 管网取样点 DO、余氯、铁浓度之间的关系

Fig. 2 Relationships between DO, residual chlorine and iron concentration

水量存在较大的变化, 且整个城区管网之间相互贯通, 由此可知, 在 4 个水厂供水交汇处管网中的水质处于不稳定状态. 调研发现, 在管网水质交汇的地方居民自来水中经常出现红水问题. 2010 年 5 月 8 日, 日平均供水量为 8.2~8.9 × 10⁴ m³·d⁻¹ 的 C 水厂停产, D、A 水厂供水量基本不变, B 水厂供水量由原来的 3~4 × 10⁴ m³·d⁻¹ 增大到 10 × 10⁴ m³·d⁻¹, 随后整个城区发生大面积水质发红事件.

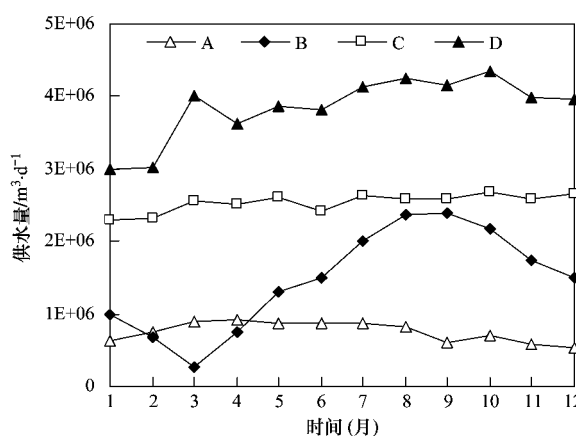


图 3 2009 年 4 个水厂各月平均供水量

Fig. 3 Average water supply quantity of four water treatment plants in 2009

由表 2 可知 4 个水厂水质指标中硫酸盐浓度、电导率相差较大, B 水厂出厂水硫酸盐浓度相比其他 3 个水厂平均高 53.72~64.55 mg·L⁻¹, 因此, 在城区管网不同水厂水质汇合处硫酸盐浓度变化较大. 4 个水厂供水量及供水水质存在较大差异, 管网中经常出现水质发红及此地区出现大面积水质发红的主要原因之一是: B 水厂供水量的较大变化, 导致

B 水厂中含较高硫酸盐浓度的水质打破管网内管垢与原先硫酸盐浓度较低水质之间的平衡,硫酸盐浓度及电导率的增加,可加快电化学腐蚀速率,使管垢铁锈发生溶解,破坏表面钝化层,造成管垢过量铁释放^[4]. 另一方面由于整个管网处于低 DO 和低余氯状态,根据 Kuch^[10] 理论,低余氯和低 DO 条件下,硫酸盐浓度、电导率的增加会加速表面三价铁变成二价铁释放到水中,从而在管垢表面钝化层较为薄弱的地区产生红水.

2.2.5 微生物腐蚀

出厂水水质的化学稳定性对管网腐蚀存在较大的影响,同样给水管网中微生物对管网的腐蚀危害不容忽视. 管网微生物腐蚀通常与铁/锰氧化细菌、硫酸盐还原菌、硫化物氧化菌、硝化细菌等有关. 本研究对管网中具有代表性的铁细菌和 AOB 检测分析.

管网中 AOB 和铁细菌与铁浓度之间的关系见图 4、5,由图 4、5 可知,相同取样点 AOB 和铁细菌数量越多水中铁浓度越高. 1~4 号主管取样点中铁细菌数量达到 $100 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$,AOB 数量达到 $100 \text{ MPN} \cdot \text{mL}^{-1}$; 5~9 号管网末梢取样点铁细菌达到 $100 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$,同样 AOB 数量为 $1000 \text{ MPN} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右;与图 2 相对应,较高浓度的余氯和 DO 已经控制不住管网中铁细菌和 AOB 的生长及繁殖.

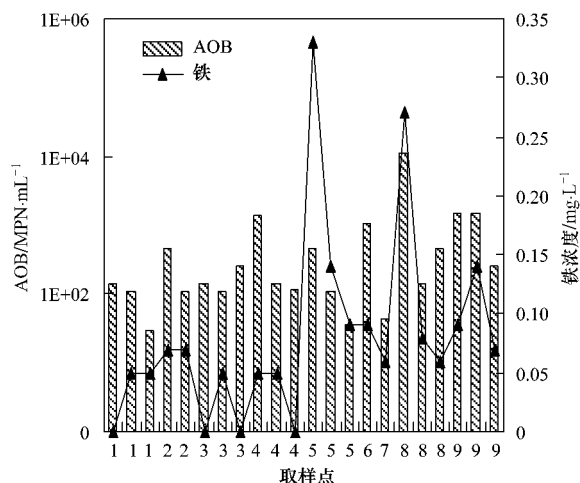


图 4 不同管网点 AOB 与铁浓度的关系

Fig. 4 Relationship between AOB and iron concentration in different samples

管网中铁细菌将二价铁氧化成三价铁而获得能量,对 Fe(II) 的生物性氧化速率大大高于非生物性氧化速率^[11,12],且能在很短时间内产生大量铁氧化物,在铁细菌周围形成大量的棕色黏泥,附着在管壁

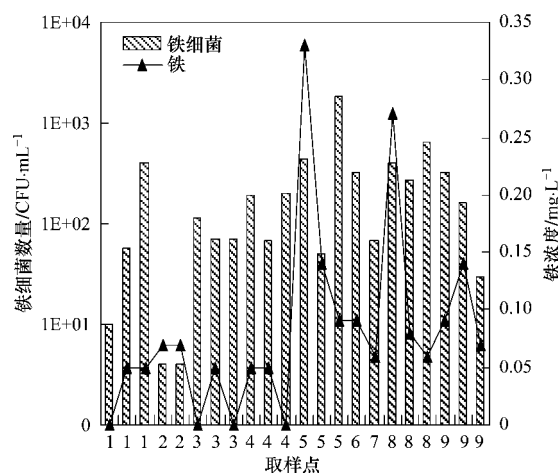


图 5 不同管网点铁细菌与铁浓度的关系

Fig. 5 Relationship between iron bacterial and iron concentration in different samples

上,当水力条件变化时,容易脱落,增加水中的浊度及色度,使管网水发红. 此外,铁细菌往往与其他微生物(硫酸盐还原菌)共同作用. 例如,铁细菌产生富含铁的厌氧环境,使得硫酸盐还原菌得以增殖,并与铁细菌相互作用,加速金属管道腐蚀^[13].

从管网中 AOB 存在水平来看,此地区管网中 AOB 的数量远远高于以往的研究结果^[14],表明该地区管网中已经发生严重的硝化作用. 管网中 AOB 大量生长,不仅降低水中的 pH 值、DO,加速管网中氯胺的衰减,而且是造成此地区管网中铁释放的重要原因之一. AOB 易附着管壁生存,容易降低管壁周围 pH 值,而低 pH 值会增加管壁的腐蚀速率. 同样,硝化作用产生的硝酸盐和亚硝酸盐与金属发生化学反应加速管材中铁和铅的释放^[15,16]. 可见,管网中严重的硝化作用也是促进此地区管网释铁的重要原因之一.

管壁的腐蚀是由多种微生物共同作用的结果,其机制是非常复杂的,因此还有待于进一步研究.

3 建议

根据上面的分析及目前一些研究和工程实践结果,针对南方某市管网水质恶化现象提出以下控制措施和对策:

- (1) 改进水处理工艺,保证出厂水质锰不超标.
- (2) 鉴于出厂水中硫酸盐和氯化物难以去除,因此可通过提高出厂水的碱度,降低出厂水的水质腐蚀性.
- (3) 加速管材改造工程,使用球墨铸铁水泥衬

里管材及 PVC、PE 塑料管材。

(4) 将环状管网改成枝状管网, 水流单方向流动, 减轻水力条件对管壁的冲刷。

(5) 采用联合消毒控制管网水质的生物稳定性, 减轻管网水质的微生物腐蚀, 提高管网余氯及 DO 浓度。

(6) 定期冲洗管网, 减少死水区域。

4 结论

(1) 出厂水铁、锰超标, 管网中铁、锰的释放, 出厂水本身具有腐蚀性是导致管网水质出现“红水”的潜在条件。

(2) 4 个水厂供水量及供水水质存在较大差别, 导致管网水质处于不平衡状态, 低 DO 和低余氯状态易发生红水现象。

(3) 管网中铁细菌及 AOB 存在水平较高, 硝化作用严重, 诱发微生物腐蚀导致铁释放。

参考文献:

- [1] 何维华, 齐宇, 邹一葵. 国内部分城市供水管网水质调研分析[J]. 给水排水, 1993, 19(11): 15-19.
- [2] 牛璋彬, 张晓健, 韩宏大, 等. 给水管网中金属离子化学稳定性分析[J]. 中国给水排水, 2005, 21(5): 18-21.
- [3] 张晓健, 牛璋彬. 给水管网中铁稳定性问题及其研究进展[J]. 中国给水排水, 2006, 22(2): 13-16.
- [4] 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.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] Soriano S, Walker N. Isolation of ammonia-oxidizing autotrophic bacteria[J]. Applied Microbiology, 1968, 31(4): 493-497.
- [7] 陈绍铭, 郑福寿. 水生微生物学实验法[M]. 北京: 海洋出版社, 1985.
- [8] 牛璋彬, 王洋, 张晓健, 等. 某市给水管网中铁释放现象影响因素与控制对策分析[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 310-314.
- [9] Clement J A, Hayes M E, Sarin P, et al. Development of red water control strategies [M]. The USA: American Water Works Association Research Foundation, 2002.
- [10] Kuch A. Investigations of the reduction and reoxidation kinetics of iron (III) oxide scales formed in waters [J]. Corrosion Science, 1988, 30(3): 221-231.
- [11] Rohwerder T, Gehrke T, Kinzler K, et al. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 63(3): 239-248.
- [12] Chan C S, De S G, Welch S A, et al. Microbial polysaccharides template assembly of nanocrystal fibers [J]. Science, 2003, 303(5664): 1656-1658.
- [13] Xu C M, Zhang Y H, Cheng G X, et al. Localized corrosion behavior of 316 L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria [J]. Materials Science and Engineering, 2007, 443: 235-241.
- [14] Cunliffe D A. Bacterial nitrification in chloraminated water supplies [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991, 57(11): 3399-3402.
- [15] Kielemoes J, De Boever P, Verstraete W. Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(4): 663-671.
- [16] Zhang Y, Edwards M. Anticipating effects of water quality changes on iron corrosion and red water [J]. Water Supply: Research and Technology, 2009, 56(1): 55-68.