

给水管网中铁释放现象的影响因素研究

牛璋彬, 王洋, 张晓健*, 陈超, 王生辉

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:在实验室静态试验下, 定量分析了给水管网中无机化学水质参数对铁释放现象的影响, 包括酸碱条件、氧化还原条件和无机离子等不同类别的水质参数。研究发现, 铁释放速率都随着 pH 值、碱度和氧化剂浓度的升高而降低, 随着氯离子浓度的升高而升高。根据管网的一般条件, 提出了控制铁释放现象的理论临界释放速率计算公式。根据理论临界铁释放速率, 达到控制管网铁释放现象的必要条件时, 管网水质条件满足的要求为 pH 大于 7.6, 碱度大于 150 mg/L, 溶解氧浓度大于 2 mg/L, 氯离子浓度小于 150 mg/L。

关键词:铁释放; 腐蚀管垢; pH; 碱度; 溶解氧; 氯离子

中图分类号:X131.2; TU993.6 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2007)10-2270-05

Effect on Iron Release in Drinking Water Distribution Systems

NIU Zhang-bin, WANG Yang, ZHANG Xiao-jian, CHEN Chao, WANG Sheng-hui

(Department of Environment Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Batch-scale experiments were done to quantitatively study the effect of inorganic chemical parameters on iron release in drinking water distribution systems. The parameters include acid-base condition, oxidation-reduction condition, and neutral ion condition. It was found that the iron release rate decreased with pH, alkalinity, the concentration of dissolved oxygen increasing, and the iron release rate increased with the concentration of chloride increasing. The theoretical critical formula of iron release rate was elucidated. According to the formula, the necessary condition for controlling iron release is that pH is above 7.6, the concentration of alkalinity and dissolved oxygen is more than 150 mg/L and 2 mg/L, and the concentration of chloride is less than 150 mg/L of distributed water.

Key words: iron release; corrosion scale; pH; alkalinity; dissolved oxygen; chloride ion

为了保障供水的安全性, 人们提出了管网水质稳定性的概念, 认为自来水进入给水管网后应保持水质的稳定, 各个水质指标不应发生变化。但国内外很多水厂在实际运行中发现, 用户出水的铁、浊度、色度和细菌总数等水质参数会出现超标的现象^[1]。这是由于自来水在给水管网这个巨大的反应器中发生了复杂的物理、化学和生物变化, 造成了管网水质二次污染现象。

有研究者认为, 给水管网中出现的各种水质问题将是 21 世纪供水行业所面临的最大挑战^[2]。也有研究者认为由管网腐蚀、管垢的形成和铁释放现象构成的铁稳定性问题是引起管网水质恶化的一个重要原因^[3]。1997 年美国自来水协会研究基金会(AWWARF)对其国内的 100 家大型水厂调研发现, 给水管网中最普遍的问题就是给水管网管道腐蚀问题和铁释放引起的“红水”问题^[4]。

实际管网中管内壁上有一层厚厚的管垢, 铁释放现象就是从管垢向管网水释放铁, 是造成管网水中铁、浊度、色度等超标的直接原因^[5]。因此对铁释放现象的影响因素研究对于控制管网水铁稳定性问题具有十分重要的意义。课题组对某市实际管网做

过调研分析, 发现铁释放现象的影响因素包括管网本身物理条件(管材等)和管网水质条件(溶解氧、余氯等)等^[6]。国外的研究者使用 pipe-loop 动态反应器研究了 pH、碱度、溶解氧以及正磷酸盐浓度对铁释放现象的影响^[7], 并定性得出了基本的影响趋势。本研究使用静态试验装置, 定量分析了维持 pH、碱度、溶解氧和氯离子等不同水质参数条件对铁释放速率的影响, 以期在实际给水管网中控制铁释放现象提供重要的理论支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本研究采用实验室静态模拟方法, 试验装置如图 1 所示。试验使用 2.5 L 广口瓶, 用 10% 的硝酸浸泡 1 d, 然后用超纯水冲洗干净。按照试验装置图搭建设备后, 加入试验水样。充入氮气直至其充满广口瓶中水面上方部分, 用橡胶塞封住瓶口, 防止空气中

收稿日期: 2006-11-10; 修订日期: 2007-01-04

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(2006AA06Z301)

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, E-mail: nzb03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhangxj@tsinghua.edu.cn

氧气扩散到待测水样中.将广口瓶放入恒温箱,温度设为 25℃.

使用 0.1 mol/L 氢氧化钠和 0.1 mol/L 盐酸调节 pH.使用 0.1 mol/L 碳酸氢钠和 CO₂ 气体来调节碱度.利用氮气吹托来调节溶解氧浓度.试验运行中尽量避免空气中的氧气直接与水接触.为了维持恒定的水质条件,定时对水样进行监测,然后进行相应的调节.

1.2 试验方法

1.2.1 试验水样与分析方法

试验所用水样有 2 种,分别取自天津市某水厂(地表水为水源)和清华大学自来水龙头(地下水为水源).其主要水质参数如表 1 所示.

表 1 清华自来水和天津自来水水质比较

Table 1 Comparison of water quality between Tianjin water and Tsinghua water

水样 类型	pH	DO /mg·L ⁻¹	碱度(以 CaCO ₃ 计) /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	电导率 /μS·cm ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	总铁 /mg·L ⁻¹	TOC /mg·L ⁻¹	铁细菌 /CFU·mL ⁻¹	余氯 /mg·L ⁻¹
天津水	7.7	4.9	268	72	1 341	147	0.083	3.7	10 ⁵	0
清华水	8.2	2.6	237	62	517	9	0.013	0.4	0.7	0

1.2.2 水质检测项目与方法

主要的水质检测项目有铁、pH、碱度、溶解氧、硬度等.具体方法见表 2.

表 2 主要检测项目与方法

Table 2 Analysis items and methods

检测项目	检测方法
pH	pHB-4 型便携式 pH 计
溶解氧	SensION 溶氧仪
碱度	酸碱指示剂滴定法
铁	邻菲罗啉分光光度法
硬度	EDTA 滴定法

1.3 理论临界铁释放速率

为了能够直观地分析不同铁释放速率下的管网水中铁增加量,本研究提出了给水管网中理论临界铁释放速率的概念.

理论临界铁释放速率基于以下 4 点假设:①管网水处于停滞状态;②管网水质参数基本保持不变;③管网水中初始铁浓度为 0 mg/L;④释放去来的铁均匀分布在管网水中,不发生沉淀.

在假设条件下,管网水中的铁增加量 c 可以由式(1)得出,经过推导得到管网水铁释放速率 v 如式(2).

$$c = \frac{v \times S \times t}{V} = \frac{v \times 2 \times \pi \times R \times l \times t}{\pi \times R^2 \times l \times 1000} \quad (1)$$

$$= \frac{v \times t}{500 \times R} \quad (2)$$

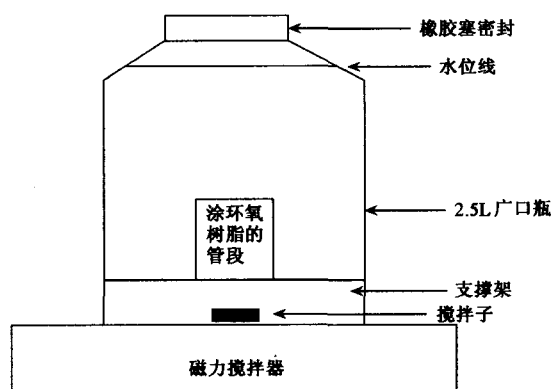


图 1 静态试验装置

Fig.1 Batch reactor for iron release

$$v = \frac{500 \times R \times c}{t} \quad (2)$$

式中, c 为管网水铁释放量,mg/L; v 为铁释放速率,mg/(m²·h); S 为管段表面积,m²; t 为停留时间,h; V 为管段中水容积,m³; R 为管段半径,m; l 为管段长度,m; π 为圆周率,取 3.14.

在管网的一般条件下,设定最不利的停滞时间为 12 h(根据夜间用水低谷持续的时间),管段的直径为 40 mm(小区中常用的入户管管段),管网水可承受的最大铁释放量 c 为 0.3 mg/L(国家水质标准的限值).在此条件下计算出理论临界铁释放速率为 0.25 mg/(m²·h).

2 结果与讨论

2.1 管垢物理化学特征分析

根据管垢物理化学特征测定的分析方法^[8],对管垢的内层和外层进行了外观特征、微观形态、化学成分和晶体结构等分析.

试验结果发现,管垢含有的主要化学元素为铁、氧、硫、硅、钙等,铁是最重要的化学组成,因此管垢基本上是含铁的化合物.外层管垢平滑而致密,主要晶体结构为 α -FeOOH (Geothite) 和 γ -FeOOH (Lepidocrocite)等;内层管垢为黑色多孔结构,主要晶体结构为 Fe₃O₄ (Magnetite)等.

管垢的主要成分就是铁化合物,外层的主要化

合物是三价铁化合物,而内层为二价铁和三价铁共同存在的化合物.其在和管网水接触的条件下可以直接溶出铁.在管网水的酸碱条件(pH和碱度条件)、氧化还原条件(溶解氧条件)和无机离子(氯离子条件)的影响下,管垢具有特殊的物理化学特征^[8],这些特征直接决定了铁释放的速率.

2.2 pH对铁释放现象的影响

试验选定溶解氧浓度为1 mg/L左右,研究了清华自来水和天津自来水在pH为6.5、7.0、7.5、7.7、8.0和8.5等6个pH梯度时对铁释放现象的影响.实验过程中保持溶解氧浓度(DO)基本恒定(上下浮动0.3 mg/L)和pH条件基本不变(上下浮动0.2),测定稳定条件下的铁释放速率.试验中发现在试验过程中调节pH时,会引起碱度的下降,特别是低pH的条件下,碱度会下降近180 mg/L.

由图2可知,对于清华自来水,pH在8.5、8.0、7.7、7.5、7.0和6.5的条件下,铁释放速率分别为0.031、0.040、0.061、0.136、0.247和0.377 mg/(m²·h).而对于天津自来水,pH在8.5、8.0、7.7、7.5、7.0和6.5的条件下,铁释放速率分别为0.059、0.096、0.213、0.280、0.618和0.886 mg/(m²·h).

由上述分析可知,高pH条件下铁释放量小,铁释放速率都随着pH值的升高而降低.其原因可能与管垢中铁化合物的溶解性有关,增加pH会降低氢氧化亚铁和碳酸亚铁等铁化合物的溶解度,从而减少铁释放的量^[9].此外,提高pH加快二价铁的氧化速率,使得管垢表面三价铁钝化层稳定,从而控制铁释放^[10].

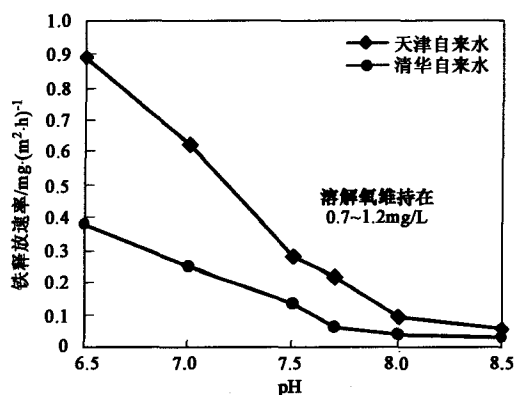


图2 pH值对铁释放速率的影响

Fig.2 Effect of pH on iron release rate

2.3 碱度对铁释放现象的影响

在研究pH对铁释放现象的影响时,使用盐酸调节pH,造成水样中碱度的降低,不能维持碱度不

变.为了更好地了解铁释放现象的影响因素,试验考察了在维持恒定pH和稳定溶解氧浓度条件下,不同碱度梯度对铁释放的影响.

试验选定pH=7.0(上下浮动0.2 mg/L),溶解氧(DO)=1.0 mg/L(上下浮动0.15 mg/L),研究了清华自来水和天津自来水在碱度为50、100、200和300 mg/L等4个梯度对铁释放速率的影响,还对比分析了清华自来水在pH为6.5和7.0的条件下,碱度对铁释放速率的影响.

从图3中可以看出,碱度为50 mg/L时,铁释放速率很高;当碱度为200 mg/L时,铁释放速率很小,基本不释放;而当碱度为300 mg/L时,铁释放速率为负值,说明管垢不会向水中释放铁,水中的铁被吸附到管垢上.由图4可以看出,在相同的碱度条件下,pH值低,铁释放量大,相应的释放速率就高.在pH为6.5的条件下,不会出现铁释放速率为负的现象.

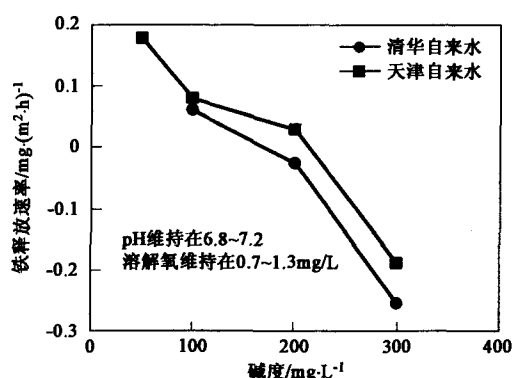


图3 碱度对铁释放速率的影响

Fig.3 Effect of alkalinity on iron release rate

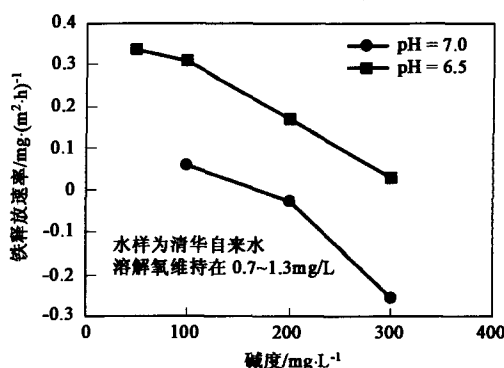


图4 不同pH条件下碱度的影响比较

Fig.4 Comparison of the effect of alkalinity on iron release rate

含碳酸盐系统的水体中,pH<10.5的情况下,碳酸根控制着水中铁的溶解度^[11].水中存在着铁与

碳酸根反应的沉淀溶解平衡.当碱度高时,水中的碳酸根含量高,反应向铁的碳酸盐化合物沉积方向进行,水中铁含量减小;当碱度低时,水中的碳酸根含量低,反应向溶解方向进行,引起铁释放.

2.4 溶解氧对铁释放现象的影响

试验针对清华自来水和天津自来水,选定 $\text{pH} = 7.0$,研究了 DO 为 0.3、1.2、3 和 5 mg/L 等 5 个溶解氧梯度对铁释放现象的影响.实验过程中保持 pH 条件基本不变(上下浮动 0.2)和溶解氧浓度基本恒定(上下浮动 0.3 mg/L),测定稳定条件下的铁释放速率.

由图 5 可知,通过对铁释放速率的计算,对于清华自来水, DO 为 0.3、1.2、3 和 5 mg/L 时,铁释放速率分别为 0.320、0.273、0.115、0.103 和 0.028 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.而对于天津自来水, DO 为 0.3、1.2、3 和 5 mg/L 时,铁释放速率分别为 0.891、0.620、0.173、0.118 和 0.092 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

由上可知,高溶解氧浓度条件下,铁释放量低;而低溶解氧浓度条件下,铁释放量很大.根据 Kuch 机理,在低浓度溶解氧条件下,三价铁化合物作为新的电子受体转化为溶解度高的亚铁化合物释放到水中.随着最外层较致密不易溶解的三价铁化合物垢的破坏,管垢内部多孔的结构和大量的亚铁化合物也随之释放到水中,加大了铁的释放量^[12].

高浓度的溶解氧可从 2 方面抑制铁释放现象:

①防止 Kuch 现象的发生;②由于三价铁化合物在 $\text{pH} > 4$ 时,溶解度很小.溶解氧可氧化 Fe^{2+} 为不溶的 Fe^{3+} 化合物,附在管垢的外层,防止易溶的亚铁化合物进一步扩散进入管网中.

无论清华水和天津水条件下,铁释放速率随着氧化剂浓度的升高而降低.维持一定浓度的溶解氧可以控制铁释放现象.从图 5 中可以看出,高溶解氧条件下,在清华水和天津水中,铁释放速率都已经很低.

在实际给水管网中,各处溶解氧浓度差异很大.在供水主干管中,流速大,溶解氧可以达到 3 mg/L 以上,因此铁释放速率非常小.但在管网末端以及滞水区、“死水”区,溶解氧浓度往往低于 1 mg/L ,造成铁的大量释放,出现明显的“红水”问题^[13].

2.5 氯离子浓度对铁释放现象的影响

从以上试验中发现,在相同的 pH 、碱度和溶解氧条件下,天津水中的铁释放速率远远高于清华水.从表 1 中可以看出,天津水的电导率、氯离子等无机离子指标远远高于清华自来水.为了分析管网水中

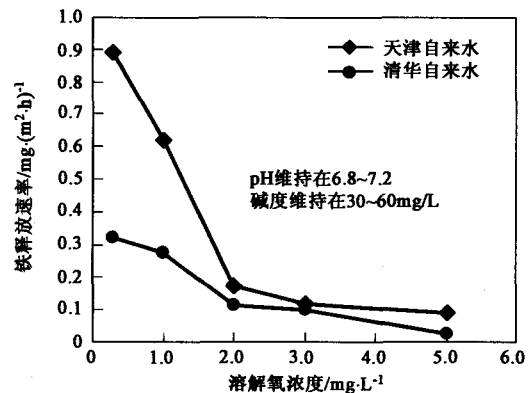


图 5 溶解氧对铁释放速率的影响

Fig.5 Effect of dissolved oxygen on iron release rate

的无机离子对于铁释放现象的影响,在清华水环境中, $\text{pH} = 7.0$,溶解氧浓度为 1.0 mg/L 时,研究了氯离子浓度为 30、100、200 和 300 mg/L 时的铁释放速率.试验过程中保持 pH 条件基本不变(上下浮动 0.2),溶解氧浓度基本恒定(上下浮动 0.2 mg/L),碱度在 40 mg/L 左右.

由图 6 可知,通过对铁释放速率的计算,氯离子浓度为 30、100、200 和 300 mg/L 时的铁释放速率分别为 0.088、0.117、0.366 和 0.830 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.氯离子浓度越高,铁释放量越大.

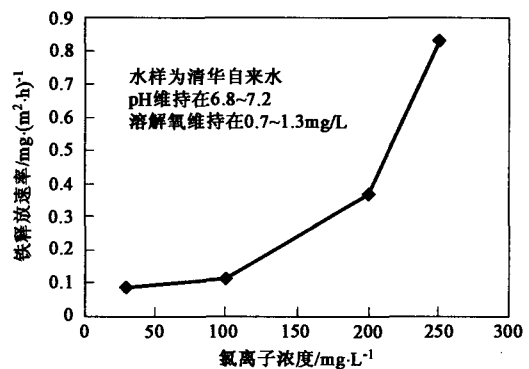


图 6 氯离子对铁释放现象的影响

Fig.6 Effect of chloride ion on iron release rate

有研究者发现氯离子和硫酸根离子可以破坏管垢的钝化层,氯离子可以取代钝化层金属离子内相互连接的氢键,从而破坏钝化层^[4].也有研究者认为高的氯离子浓度可以增加溶液中和管垢内部水的离子强度,从而增强离子迁移的速率,加快铁释放速率^[14].

在自来水厂常规处理的条件下,氯离子浓度仅发生微小变化,因此水中氯离子的浓度很难调控,靠

降低水中氯离子的浓度来控制铁释放是不可行的。

2.6 铁释放速率分析

通过静态试验得到了不同水质条件下的铁释放速率,若以计算得出的理论临界铁释放速率 $0.25 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 为控制标准,可以得到不同水质参数条件下给水管网中铁释放现象的控制要求:①在溶解氧为 1 mg/L ,氯离子浓度在约 150 mg/L 条件下,如果仅通过调节 pH 来控制管网水的铁释放现象,要求管网水的 pH 超过 7.6;②在 pH 为 6.5,低氯离子浓度的条件下,如果仅通过控制碱度来控制管网水的铁释放现象,要求管网水的碱度(以 CaCO_3 计)超过 150 mg/L ;③在 pH 为 7 的条件下,如果仅通过控制溶解氧来控制管网水的铁释放现象,要求管网水的溶解氧浓度超过 2 mg/L ;④氯离子在 150 mg/L 以上时,铁释放现象比较严重,需要调节 pH、碱度等其他水质条件来控制铁释放现象。

3 结论

(1)清华和天津水质条件下的铁释放速率都随着 pH 值的升高而降低。

(2)清华和天津水质条件下的铁释放速率都随着碱度的升高而降低。在相同的水源水质和碱度条件下,铁释放速率随 pH 值的升高而降低。

(3)清华和天津水质条件下的铁释放速率随着溶解氧浓度的升高而降低。

(4)管网水的铁释放速率随着氯离子浓度的升高而升高。

(5)根据假设,在本研究所设定的理论临界铁释放速率条件下,达到控制管网铁释放现象时管网水质满足的必要条件是:pH 大于 7.6,碱度大于 150 mg/L ,溶解氧浓度大于 2 mg/L ,氯离子浓度小于 150 mg/L 。

参考文献:

- [1] 徐兵,贺尧基.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.
- [2] 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.
- [3] Laurie S McNeill, Marc Edwards. Iron pipe corrosion in distribution systems[J]. American Water Works Association, 2001, 93(7):88~93.
- [4] Benjamin. Internal corrosion of water distribution systems[M]. (2nd edition). The USA: American Water Works Association Research Foundation, 1996.
- [5] 牛璋彬,王洋,张晓健,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.
- [6] 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.
- [7] Sarin P. Iron release from corrosion scales in old iron/steel drinking water distribution pipes[D]. The USA: UIUC, 2001.
- [8] 牛璋彬,王洋,张晓健,等.给水管网中管内壁腐蚀管垢特征分析[J].环境科学,2006,27(6):1150~1154.
- [9] 蒋展鹏,刘希曾译.水化学[M].北京:中国建筑工业出版社,1990.
- [10] Larry D Benefield, Joseph F Judkins, Barron L Weand. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment[M]. New Jersey: Prentice Hall, Inc, Englewood Cliffs, 1982.
- [11] Sontheimer H, Kolle W, Snoeyink V L. The siderite model of the formation of corrosion-resistant scales[J]. American Water Works Association, 1981, 73(11):572~578.
- [12] Kuch A. Investigations of the reduction and re-oxidation kinetics of iron (III) oxide scales formed in waters[J]. Corrosion Science, 1988, 28(3):221~231.
- [13] 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.
- [14] Lytle D A, Sarin P, Snoeyink 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-AQUA, 2005, 54(5):267~281.