

南方某市供水管网锰致“黄水”问题的成因与控制

徐洪福¹, 李贵伟², 金俊伟¹, 石宝友², 丁元勋²

(1. 深圳市水务<集团>有限公司, 广东 深圳 518000; 2. 中国科学院生态环境研究中心
饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 南方某市多年来频发管网“黄水”问题,尤其在2014年,仅在某供水片区就发生了多起“黄水”事件。从用户投诉入手,分析了该区“黄水”的时空分布特征。通过管段冲洗和管网水取样发现,以锰为主、锰和铁对“黄水”形成均有贡献,管网内锰的沉积是“黄水”形成的主要原因。分析该市历年“黄水”事件发现,原水高锰浓度与管网“黄水”直接关联。传统工艺无法应对原水锰浓度的升高;由于缺乏原水锰浓度监测的及时反馈,高锰酸钾氧化法也不能有效控锰。该市和其他地方的案例都表明,0.1 mg/L的锰控制水平不能有效抑制“黄水”的发生。当出厂水锰均值持续低于0.005 mg/L时,监测到管网内沉积锰发生轻度释放,锰实现负累积。为控制“黄水”,需要提高原水锰的监测和出厂水锰的检测能力。

关键词: 供水管网; 黄水; 锰; 沉积; 原水; 出厂水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0005-05

Mechanism and Control of Yellow Water Event in Drinking Water Distribution System in a Southern City of China

XU Hong-fu¹, LI Gui-wei², JIN Jun-wei¹, SHI Bao-you², DING Yuan-xun²

(1. Shenzhen Water <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518000, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Yellow water events in drinking water distribution system (DWDS) took place frequently in a southern city of China over the years, especially in 2014, when a number of yellow water failures broke out in a certain area. The temporal and spatial distribution characteristics of yellow water in DWDS were revealed through the analysis of consumer complaints. The analysis results of hydraulic flush solids and tap water samples in DWDS indicated that both manganese and iron contributed to the occurrence of yellow water while manganese was the primary contributor. Mn deposition in DWDS was considered as the main cause of yellow water in this area. High Mn concentration in source water was found to be directly related to the yellow water event, which was based on the analysis of yellow water records over the years. Traditional water treatment failed to deal with the considerable rise of Mn concentration in source water. Due to the lack of real-time feedback of source water monitoring results, potassium permanganate could not remove Mn very effectively. Cases of this city and other places suggested that 0.1 mg/L limiting value for Mn was unable to control the risk of yellow water. Based on the monitoring data of DWDS, slight re-

lease of Mn from pipe walls was observed when average Mn concentration of treated water remained below 0.005 mg/L. That is, Mn achieved negative accumulation in DWDS. To prevent yellow water events, the monitoring ability of Mn in source water and detectability of Mn in treated water need to be improved.

Key words: water distribution system; yellow water; manganese; deposition; raw water; treated water

符合生活饮用水卫生标准的出厂水,进入管网后水质发生恶化,不达标的问题仍时有发生。有统计表明,54%的饮用水用户投诉是针对水的色度问题^[1]。一方面,铁质管材的腐蚀是造成用户龙头出水色度、浊度升高的主要原因^[2];另一方面,有文献报道^[3,4],某些地区出厂水含有一定量的锰,在进入供水管网后,经历化学与生物的转化过程,会在管壁上沉积下来,遇有水力扰动时,会再次释放进入水中,造成区别于铁腐蚀的另一类“黄水”问题。相对于铁致“黄水”已有的广泛而深入的研究,国内外对锰致“黄水”发生规律和控制的报道较少,且对发生机理的解释并不相同。

南方某市(以下称A市)多年来频发“黄水”问题。笔者结合该市2014年“黄水”问题较为严重的某片区的水质投诉情况和全市范围内的历年“黄水”记录,以及管段冲洗、管垢取样和管网水监测结果,揭示了管网“黄水”的分布特征和主要致色成分,分析了“黄水”的形成与原水水质的关系,并从水质监测能力和水质控制水平等方面探讨了管网“黄水”的防控。

1 “黄水”的发生及其时空分布

A市X、Z水厂均以同一水库为水源,采用混凝、沉淀、砂滤和氯消毒的常规处理工艺,并通过环状管网共同对某一区域供水。该区域多年来夏季都会发生“黄水”问题,2014年的情况则更加严重,记录也比较完整。从2014年5月28日开始,用户陆续通过水司客服热线反映水质发黄、发黑、浑浊的问题。截至当年7月8日,共计发生此类投诉110单。通过对投诉进行统计分析,可以发现该区域“黄水”具有明显的时空分布特征。

1.1 “黄水”的时间分布

从时间上看,110单投诉中共有107单集中分布在三个阶段。图1是“黄水”(投诉)的分布情况,圆或扇形的面积正比于投诉的数目。第一阶段(图1中红色部分,5月28日—31日)投诉计40单,第二阶段(图1中蓝色部分,6月16日—19日)投诉

计46单,第三阶段(图1中黑色部分,7月3日—8日)投诉计21单,三个阶段之间分别间隔19、17d。也就是说,“黄水”是分阶段集中暴发的,这与徐毓荣等^[5]报道的阵发性黄、黑水现象相一致。进一步的分析显示,投诉多发生在早、中、晚三个供水高峰时间段之后,这种时间差可能是用户发现“黄水”后再投诉的时间延迟的缘故。



图1 “黄水”的分布

Fig.1 Distribution of yellow water

1.2 “黄水”的空间分布

尽管发生“黄水”的区域为两座水厂共同供水,但是从管线布置、水压和距离来看,可以将该区域分为X水厂供水片区和Z水厂供水片区;在2014年,前者的“黄水”问题更加严重。在图1中,矩形框内表示的是X水厂供水片区的“黄水”投诉(76单,占2/3),它们主要集中分布在四条街道围合的区域;这个区域在距离X水厂3km的范围以内,输水管包括DN1000钢筋混凝土管、DN400铸铁管和更小管径的塑料管、镀锌钢管等,部分管段管龄达十年以上。而Z水厂供水片区内的投诉(34单,占1/3)则距离水厂相对较远,投诉也相对分散。

再结合时间来看,第一阶段的“黄水”主要分布

在 X 水厂供水片区,而 Z 水厂供水片区在第二阶段才发生了“黄水”,并呈零散分布状。在第三阶段,“黄水”问题有所减轻,但在 X 水厂供水片区仍集中了该阶段主要的“黄水”投诉。单就 X 水厂供水片区内的投诉来说,“黄水”问题在以上三个时段是逐渐减轻的。

在 X 水厂供水片区,靠近水厂的个别小区“黄水”投诉频发。在查找“黄水”原因时,发现二次供水造成的水力扰动诱发了这些小区的“黄水”问题:这些小区已将传统二次加压供水改造为叠压供水,即直接从市政管网中抽水,该取水方式造成了管网内水流速度的大幅波动,引起管内腐蚀物或沉积物的释放,造成该区“黄水”现象。在水司协调将该小区加压方式复原后,“黄水”投诉基本停止。

2 “黄水”致色成分的分析

在接连发生“黄水”投诉后,水司在 2014 年 7 月利用市政供水压力,对投诉片区内一条 DN400 铸铁管段进行了排放冲洗,每隔 15 min 对冲洗水进行一次取样,检测结果如表 1 所示。在冲洗刚开始时,水的浊度和色度超过国标限值(色度 < 15 度,浊度 < 1 NTU)百倍以上,反映出该管道问题较为严重。

表 1 某铸铁管冲洗水样检测结果

Tab. 1 Water quality parameters of hydraulic flush samples of a cast iron pipe segment

项 目	时间/min						
	0	15	30	45	60	75	90
浊度/NTU	350	310	72.2	55.1	27.6	1.2	0.4
色度/度	1 200	800	500	500	200	10	10
锰/(mg · L ⁻¹)	42.30	30.50	5.16	3.87	2.64	0.09	0.05
铁/(mg · L ⁻¹)	5.78	4.55	1.46	0.58	0.14	0.05	0.05

由表 1 可以看到,在冲洗过程的前 1 h 内,冲洗水的锰浓度高于国标数十倍乃至数百倍,铁的最大浓度也高于国标近 20 倍。这说明,该管段内壁上沉积了大量的锰。由于管材本身锰含量很低,所以管网中沉积的锰应该是出厂水中残留的锰在输配过程中经过物理、化学和生物作用后在管壁上累积的结果,而冲洗水中铁的主要来源是铁管的腐蚀。

在冲洗刚开始时,水的浊度和色度均超过国标限值百倍以上;而随着冲洗的进行,色度、浊度逐渐下降,最终达到生活饮用水水质标准的要求,这也表明冲洗对管网的维护行之有效。分别对浊度、色度和锰、铁进行相关性分析,得到锰、铁与浊度的 Pear-

son 相关性系数(R^2)分别为 0.990、0.993,与色度的相关性系数分别为 0.926、0.937,均呈非常显著的正相关($p < 0.01$)。另有一处投诉点的水表前的排放水中观察到有黑色小颗粒,检测显示该水样的锰浓度为 2.38 mg/L,铁浓度为 1.40 mg/L。这些结果反映了水中的致色、致浊成分主要是锰和铁。

笔者在试验中观察到,0.05 mg/L 的 Mn(II)被完全氧化即会使水显示出淡黄色,也就是说,锰不超过国标即可在水中致色。而浓度在 0.3 mg/L 范围内的铁却难以使水显示出肉眼可辨的颜色。因此,在水中锰浓度高于铁的情况下,有理由可以推断,以上冲洗水主要致色成分是锰,而铁亦有“辅助”贡献。更高浓度的不溶态的锰氧化物则会使水显示出黑色。因此,在实际中随着锰含量的升高锰导致的所谓“黄水”还会发棕乃至发黑。

取样检测基本确定了“黄水”的主要致色成分为锰,再联系投诉特征可以推断,“黄水”在时间上间歇发生,正反映了锰首先需要一定时间在管网内不断累积、而后才能逐渐释放、引发“黄水”的规律。空间上,“黄水”靠近 X 水厂集中发生可能是因为,随着到水厂距离的增加,锰的化学氧化、沉积也会相应地减少^[4]。而在 Z 水厂供水片区,“黄水”在距离水厂较远的地方发生,可能是锰的微生物沉积机制随着管网长度的延伸、氯消毒作用的减弱而得以加强的缘故^[6]。

3 “黄水”与原水锰浓度的关系

管网内累积的锰主要来源于原水。A 市境内无大江大河大湖大库,本地水资源供给严重不足,七成以上的用水需从市外引入。输入 A 市的水被分配到各大调蓄水库后,由于水库底泥中锰的溶出,水中锰含量大幅提升。除此之外,水库原水还常常伴有锰、铁含量季节性升高的现象,这与水库下层滞水带的出现、水体溶解氧浓度降低有关^[7]。

自 1999 年—2014 年,在 A 市全市范围内多个水厂的供水片区发生了管网“黄水”现象。通过对历年“黄水”事件的调查和分析可以发现,“黄水”多发生在 6 月—9 月;当水库锰浓度季节性升高,或是出于水量需求,水厂的水源切换到锰浓度较高的水库后,易于发生管网“黄水”。

以 A 市共用同一水源的 X、Z 水厂为例,在 2014 年 5 月前,作为水源的 T 水库锰浓度基本维持在 0.1 mg/L 以下,但是从 5 月末开始直到 9 月份,原水锰

浓度有较大幅度的提高,尤其在6月中旬至7月中旬,原水锰浓度在0.3~0.98 mg/L之间高位波动。

水厂除锰的主要原理是利用生物、化学的方法,将溶解态的二价锰氧化为非溶解性的锰氧化物,最终通过沉淀、过滤工艺去除。X、Z水厂采用的则是在T水库的取水点处投加高锰酸钾预氧化的除锰方法。原水锰浓度的升高给出厂水锰的控制带来困难:由于原水锰浓度波动较大,水厂又缺乏在线仪器来监测和反馈锰浓度的变化,高锰酸钾的投量不能够及时得到调整;当原水锰浓度过高时,由于担心高锰酸钾投量过大会造成“紫水”问题,投加量也会存在不足的情况,这些都会造成锰的氧化不充分。

X、Z水厂共用同一水源,其供水片区投诉单数却相差很大,而且Z水厂供水片区在第二阶段(6月16日—19日)才发生了“黄水”,推测这与两个水厂的工艺差异,尤其是沉淀池停留时间的差异有关。Z水厂为平流沉淀池,水力停留时间能达到2 h;而X水厂采用的是斜管沉淀池,水力停留时间仅为0.5 h。Z水厂沉淀池的水力停留时间较长,锰通过沉淀去除应当更加充分。因此,水源锰浓度的升高对Z水厂影响较小,Z水厂供水片区的“黄水”问题较轻微,发生时间也较为滞后。

A市D水厂在2014年5月将水源切换到另一水库后,也发生了严重的管网“黄水”事件。未切换前,水厂原水的锰浓度始终在0.1 mg/L以下;切换水源后,在5月23日—30日近一周时间内,原水锰浓度在0.2~0.7 mg/L的范围内波动。原来仅能适应低浓度锰处理的D水厂传统工艺,在水源切换后,便无法应对原水锰浓度的大幅升高和波动了,最后不得不停用该水库水源。值得注意的是,水源切换期间,切换后水源的水质特点是锰浓度偏高,而溶解氧浓度极低,由8 mg/L左右降至3 mg/L左右,这表明,水源水体氧化还原条件的变化可能是导致锰浓度变化的重要原因。

4 出厂水锰浓度与“黄水”的控制

在除锰措施应对不力的情况下,原水锰浓度的升高会直接引起出厂水锰浓度的升高,从而加剧锰在管网内的沉积。因此,控制出厂水的锰浓度,对“黄水”的控制最为关键。

我国《生活饮用水卫生标准》中锰浓度的限值为0.1 mg/L。2014年,供水片区发生“黄水”水厂的水质监测数据显示,其出厂水锰浓度始终没有超

过0.1 mg/L。以D水厂为例,除了一次0.08 mg/L的检测数据,其出厂水的锰浓度一直控制在0.05 mg/L以下。值得说明的是,该水厂对锰的检测依据的是国标的过硫酸铵分光光度法,最低检出浓度为0.05 mg/L。由于检测方法的限制,出厂水锰浓度的实际水平并未得到准确、有效的反映,水厂也不能及时根据出厂水锰浓度的变化做出工艺的调整。同样地,X、Z水厂也面临锰检测能力不足的问题。

A市的水质数据以及国内的案例报道^[8,9]表明,出厂水锰含量未超过国标甚至远低于国标时,依然会发生“黄水”问题。在国外,Sly等^[4]基于观察指出,出厂水锰持续超过0.02 mg/L即会造成管网水质问题,因此建议采用0.01 mg/L作为控制值。美国环保署(EPA)对锰则设置了非强制性的建议值(0.05 mg/L),有研究人员基于用户水的感官要求,指出应重新考虑饮用水中锰的限值问题^[10]。理论上来说,将出厂水锰浓度控制得越低,越有利于减少锰在管网内的沉积从而降低“黄水”风险。

2015年在A市没有再发生“黄水”问题,根本原因在于出厂水锰含量一直保持在很低的水平,原水锰浓度的降低则是出厂水锰含量得以控制的关键因素。以X、Z两水厂为例,二者的原水锰浓度在2015年长期保持在0.1 mg/L以下;在该原水锰浓度水平并保持投加0.3~0.5 mg/L高锰酸钾的条件下,使用电感耦合等离子体质谱仪检测了出厂水锰浓度,监测时间段内其平均值仅为0.002 mg/L。

图2是2015年3月—10月X水厂的出厂水及其供水片区内管网水监测点的锰浓度(箱形图中,从上到下依次是最大值、75%四分位数、中位数和25%四分位数,蓝色实心点表示均值)。

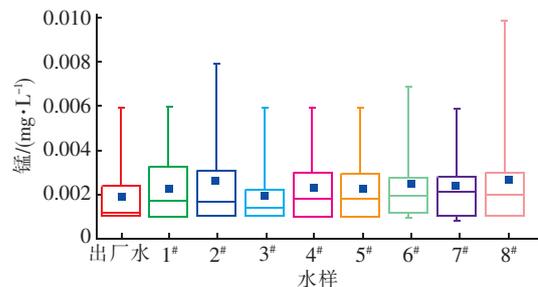


图2 出厂水及管网水监测点的锰浓度

Fig. 2 Manganese concentration of treated water and tap water sampled from monitoring points in DWDS

2015年X水厂出厂水中锰的浓度基本控制在0.005 mg/L以下;在该水质条件下,8个管网水监测

点($1^{\#} \sim 8^{\#}$)的锰浓度均高于出厂水。这表明,2015年管内没有再发生锰的沉积。相反,管网水锰浓度的升高反映了管网内沉积锰的释放。进一步推测应存在这样一个临界值——锰在管网水和管壁上的沉积与释放达到平衡,表观上显示锰的净累积量为零。在该临界值以下,便能彻底规避由锰沉积造成的“黄水”风险。

要将出厂水锰浓度控制在较低水平,仅靠沉淀、过滤等工艺难以满足要求。在水源取水点处投加高锰酸钾等氧化剂进行预氧化除锰是可行的;同时,锰的实时在线监测对及时调整药剂投量和强化工艺十分重要。另外,改进低浓度锰的检测方法,提高对锰的检测能力,对及时响应、应对潜在风险也是必不可少的。在2015年4月,A市又对2014年X水厂“黄水”投诉区域的管段进行了冲洗,此次冲洗水中锰的含量大幅下降且远低于铁含量;对比表1中锰浓度高而铁浓度较低的现象可知,针对2014年发生“黄水”进行的冲洗有效地减少了管内锰的存量,降低了锰致“黄水”的潜在风险。

5 结论

① 通过综合分析A市多年“黄水”事件的特征及管网冲洗结果,多数管网“黄水”事件是由锰导致的;其发生的根本原因是,出厂水锰浓度升高,且在管网中继续氧化,并在管壁上沉积;其发生的直接原因则是供水管网水力条件发生较大变化。而原水中锰浓度升高,常规工艺又无法有效除锰,是导致出厂水锰浓度升高的主要原因。

② 由于原水锰浓度的下降,并采取了投加高锰酸钾进行预氧化除锰和管网冲洗维护的措施,在2015年A市没有再发生“黄水”。

③ 在出厂水锰 $<0.005 \text{ mg/L}$ 时,管内沉积锰发生轻度释放,锰实现负累积。 0.1 mg/L 的出厂水锰控制水平不能有效控制“黄水”,基于色度控制和管网水质保障的锰限值需要被重新考虑。

④ 实行对原水锰的在线监测、提高出厂水低浓度锰的检测能力,对规避“黄水”风险十分必要。

参考文献:

- [1] 刘锐平,曲久辉,刘锁祥,等. 城市供水管网的安全优化运行与污染控制[J]. 中国给水排水,2011,27(15):39-43.
- [2] 杨帆,石宝友,王东升,等. 水质化学组分变化对管道

铁释放及管垢特征的影响[J]. 中国给水排水,2012,28(23):59-64.

- [3] Khoe G H, Waite T D. Manganese and iron related problems in Australian water supplies[J]. Environ Technol Lett, 1989, 10(5):479-490.
- [4] Sly L I, Hodgkinson M C, Arunpairojana V. Deposition of manganese in a drinking water distribution system[J]. Appl Environ Microbiol, 1990, 56(3):628-639.
- [5] 徐毓荣,徐钟际,徐玮,等. 贵阳市城市供水管网黄、黑水成因分析[J]. 环保科技,1999,5(3):15-18.
- [6] Devi Tumula P, Danso-Amoako E. Predicting iron and manganese accumulation potential in water distribution networks using artificial neural network[A]. International Conference on Hydroinformatics[C]. New York: City College of New York at CUNY Academic Works, 2014.
- [7] Gantzer P A, Bryant L D, Little J C. Controlling soluble iron and manganese in a water-supply reservoir using hypolimnetic oxygenation[J]. Water Res, 2009, 43(5):1285-1294.
- [8] 陈义标,周晓燕,徐军,等. 绍兴市供水管网中黄水产生的原因及其防治对策[J]. 给水排水,2004,30(9):17-20.
- [9] 李鸿斌,鄢柯,任宏伟,等. 自来水出现“黑水”现象的调查分析[J]. 环境与健康杂志,2002,19(2):126-126.
- [10] Sain A, Dietrich A. Rethinking aesthetic guidelines for manganese and iron in drinking water[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA, 2015, 64(7):775-782.



作者简介:徐洪福(1975-),男,山东平原人,博士,高级工程师,从事管网技术研究。

E-mail: xuhongfu@waterchina.com

收稿日期:2016-11-18