

不同管网腐蚀与水质稳定性中试研究

张素佳¹, 王海波², 赵丹¹, 胡春³, 石宝友²

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215011; 2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 广州大学 大湾区环境研究院, 广东 广州 510006)

摘要: 通过中试对再生水和饮用水在带水泥内衬的新球墨铸铁管和不带水泥内衬的新球墨铸铁管管网中的腐蚀及水质稳定性进行了研究。8个月中试研究证实:带水泥内衬的球墨铸铁管腐蚀较轻,水质稳定性好,但可能会引起钙离子释放而造成水质硬度增加;不带水泥内衬的球墨铸铁管虽然一开始有一个快速腐蚀阶段,但随着致密氧化层的出现,生物膜上生长出铁氧化菌、铁还原菌和硫酸盐还原菌等细菌,铁还原菌与腐蚀产物之间的相互作用可以加速氧的消耗,有效抑制管网腐蚀,保持管网水质稳定性。

关键词: 管网腐蚀; 再生水; 饮用水; 化学与生物稳定性; 水泥内衬

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0066-05

Corrosion and Water Chemical and Biological Stability in Different Pipe Lines: Influence of Water Quality and Pipe Material

ZHANG Su-jia¹, WANG Hai-bo², ZHAO Dan¹, HU Chun³, SHI Bao-you²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Institute of Environmental Research at Greater Bay, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The corrosion and water chemical and biological stability were studied in the new cement lined ductile iron pipes and new unlined ductile iron pipes for both reclaimed water and drinking water. Results from eight months of tests showed that the corrosion in the cement lined ductile iron pipes was moderate, and the water chemical and biological characteristics were stable. However, the release of calcium ion could probably increase the hardness of the water. In the new unlined ductile iron pipes, the corrosion rate was fast at first. When a compact oxide layer was formed, the iron oxidizing bacteria, the iron reducing bacteria, and the sulfate reducing bacteria were formed in the biofilm. The interaction of iron reducing bacteria and corrosion products accelerated the consumption of oxygen and further inhibited the corrosion, and the water chemical and biological stability could be maintained.

Key words: corrosion of pipe line; reclaimed water; drinking water; chemical and biological stability; cement lining

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07404002); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51308529)

通信作者: 王海波 E-mail: wanghaibo_wang@126.com; 赵丹 E-mail: 2285431495@qq.com

管网水质稳定性是影响管网水质的主要因素^[1~3]。管网水质稳定性可分为化学稳定性和生物稳定性。水质生物稳定性是指水中可生物降解有机物支持异养细菌生长的潜力,即当有机物成为异养细菌生长的限制因素时,水中有机营养基质支持细菌生长的最大可能性^[4,5]。管网水质的化学稳定性是指水在经过处理进入管网后其自身各种组分之间继续发生反应的趋势^[6,7],化学不稳定的水进入既有管网后易溶解原先积存的管垢,并加速金属管道内壁的腐蚀速率。

根据造成管网腐蚀的原因不同,腐蚀可分为化学腐蚀、电化学腐蚀和微生物腐蚀。在各种腐蚀中电化学腐蚀是最常见的,但微生物腐蚀和电化学腐蚀通常密不可分。为了分析不同水质、不同管材的管网腐蚀与管网水质稳定性之间的关系,对饮用水和再生水在无内衬的新球墨铸铁管(UDIPs)和带水泥内衬的新球墨铸铁管(CDIPs)管网中的腐蚀及水质稳定性进行了中试研究,旨在对不同管网水质稳定性控制提供理论指导,以更好地保障管网出水水质。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验用水为T市J再生水厂的出厂再生水和该厂使用的饮用水,中试进行了再生水和自来水不同管网腐蚀对照试验。再生水水质如下:pH值为6.93~7.38、浊度为0.06~0.74 NTU、电导率为1 318~1 924 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、总悬浮物为509~890 mg/L、DO为4.37~9.25 mg/L、总氯为0.03~2.45 mg/L、总铁为0.01~0.13 mg/L、总硬度(以 CaCO_3 计)为229.5~315.6 mg/L、总碱度(以 CaCO_3 计)为103.4~192.6 mg/L、硫酸根为160~230 mg/L、氯离子为249.5~370.1 mg/L;自来水水质如下:pH值为7.17~7.83、浊度为0.20~0.68 NTU、电导率为545~725 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、总悬浮物为269~281 mg/L、DO为5.37~10.42 mg/L、总氯为0.14~1.57 mg/L、总铁为0.09~0.15 mg/L、总硬度(以 CaCO_3 计)为196.4~223.6 mg/L、总碱度(以 CaCO_3 计)为70.8~125.2 mg/L、硫酸根为85~96 mg/L、氯离子为57.3~78.27 mg/L。可以看出,再生水和自来水的水质差别很大,特别是再生水的电导率、总碱度、氯离子和硫酸根离子浓度明显高于饮用水,因此两种水质对不同管网的腐蚀也不尽相同。

1.2 试验装置

在T市J再生水厂用6根有水泥内衬的新球墨铸铁管和6根没有水泥内衬的新球墨铸铁管搭建了4套管网设备,再生水和饮用水不同管材各两套。每根管段长为5 m,直径为100 mm,管段用90°的UPVC弯头连接,顶部管道末端设有取样口。在顶部管道的中部设有管道样品取样器,内部设置宽度为30 mm、直径为100 mm且与试验管道同材质的取样环若干,以便取样观察管垢与生物膜的变化。试验装置如图1所示。进水流量均为10 m^3/h ,流速约为40 cm/s,水流在管网中循环24 h后排空再分别通入两种水进行循环。



图1 中试装置

Fig. 1 Scheme diagram of pipe lines in pilot-scale test

1.3 分析项目及方法

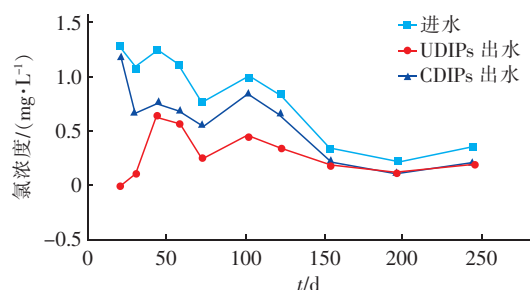
电导率:Hach HQ30D型电导率仪,pH值:Hach HQ30D型pH计,浊度:Hach 2100Q型浊度仪,其他水质指标均采用国家规定的标准方法进行检测。腐蚀产物进行X射线粉末衍射(XRD)分析^[8]。管网生物膜首先用DNA提取试剂盒提取DNA,然后进行基因扩增和变性梯度凝胶电泳(PCR-DGGE)分析,并把变性梯度电泳结果进行切胶测序,分析微生物群落特征^[9,10]。

2 结果与讨论

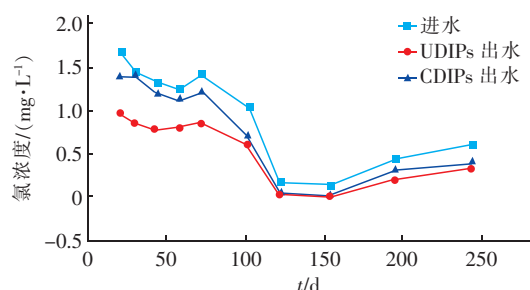
2.1 管网水质变化分析

中试对两种模拟管网CDIPs和UDIPs进出水总氯、总铁及浊度进行了分析,分析结果如图2所示。可以看出,试验前30 d,再生水UDIPs管网对氯的消耗较大,在1.0 mg/L左右,此时出水总铁浓度很高,达到了2.0 mg/L左右,浊度也在10 NTU以上;随着

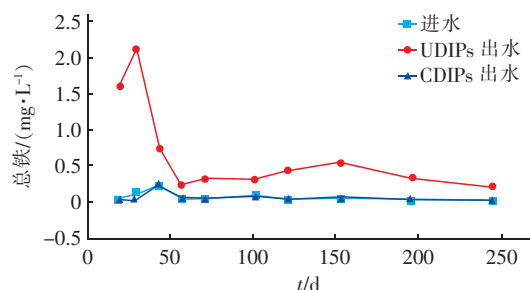
运行时间的增加,氯消耗逐渐减少,在150 d以后基本趋于稳定,此时出水总铁浓度和浊度也呈现出相同的变化趋势。而对于自来水 UDIPs 管网也出现了相同的变化,但是自来水 UDIPs 管网由于一开始进水氯浓度在1.5 mg/L以上,出水余氯维持在0.5 mg/L以上,铁释放相对较轻,试验前100 d,出水总铁浓度为0.21~0.53 mg/L、浊度为0.47~3.11 NTU;而经过100 d以后自来水管网出水水质也达到一个相对稳定的状态。



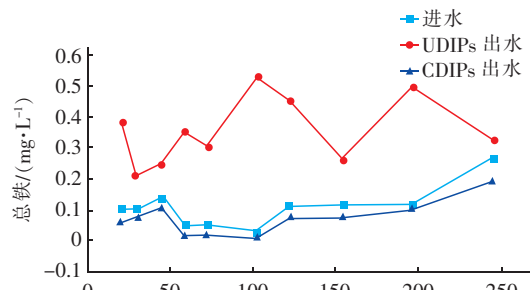
a. 氯浓度变化(再生水)



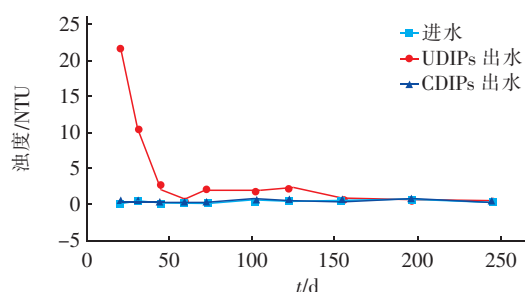
b. 氯浓度变化(自来水)



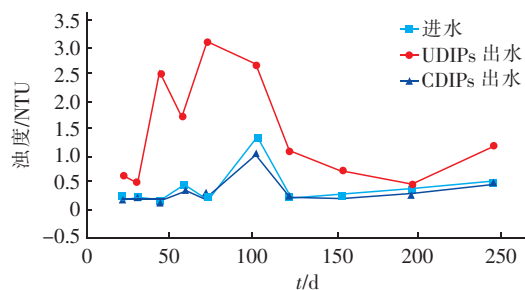
c. 总铁浓度变化(再生水)



d. 总铁浓度变化(自来水)



e. 浊度变化(再生水)



f. 浊度变化(自来水)

图2 两种管网 CDIPs 和 UDIPs 的进出水水质变化

Fig. 2 Change of water quality of CDIPs and UDIPs

从以上分析可以看出,对于新的球墨铸铁管网,由于再生水水质比自来水水质复杂,硫酸根及氯离子浓度高,很容易对无内衬的新球墨铸铁管网形成腐蚀,导致管网中氯很快消耗,铁离子释放,出水总铁浓度和浊度明显升高。然而,再生水管网经过150 d左右、自来水经过100 d左右,无内衬的新球墨铸铁管形成了稳定的氧化层,抑制了管网的快速腐蚀,从而使得对进入管网的氯消耗量降低,无论是再生水还是自来水,氯的消耗量基本维持在0.2 mg/L左右,管网出水余氯为0.2 mg/L,总铁浓度都基本维持在0.2~0.3 mg/L,浊度在1.0 NTU以下,满足相应水质标准。

对于带水泥内衬的新球墨铸铁管网来说,其整个过程中氯的消耗、出水总铁和浊度的变化基本相同,十分稳定。无论是再生水还是自来水,管网出水余氯均随进水浓度的变化而相应发生变化,其对氯的消耗量基本维持在0.2 mg/L左右,而试验中发现出水总铁浓度一般比进水要低,这可能是发生了铁离子部分沉积,但是由于量很少,管网中并没有形成明显的腐蚀层,出水浊度也较低。通过这种现象可以看出,CDIPs可以有效抑制管网腐蚀,减少铁离子释放,满足管网出水水质要求,但是其可能也会相应地产生一系列问题,比如水泥内衬中钙的释放使

得出水硬度增加等。

2.2 不同管网腐蚀产物表征

在中试基地管网运行3个月后,取管网部分管段进行腐蚀产物分析。各种管材在不同水质条件下的腐蚀产物如图3所示,可以看出,无论是再生水还是自来水对UDIPs的腐蚀都比较严重,而CDIPs没有明显的变化,管壁上只有很少的一层呈浅黄色的物质,其可能是铁的沉积产物,但由于其量相当少,因而无法对其进行分析。此外还可以看出,再生水UDIPs管壁上形成一层致密的氧化层,而且有球形凸起;另外由于其形成的氧化层比较致密,可以有效阻止管网水中溶解氧向铸铁表面扩散从而有效阻止铁的进一步腐蚀,减少铁离子释放。而在自来水UDIPs中腐蚀产物呈层状分布,结合不是很致密,容易造成铁离子释放,特别是当进水水质发生变化时,出水水质变化较大,这与自来水在UDIPs中出水总铁及浊度的波动变化相一致。

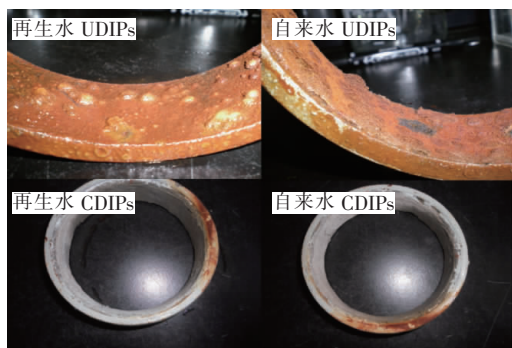


图3 中试管网腐蚀产物

Fig.3 Corrosion products of pipe lines

为了进一步分析UDIPs在不同水质条件(再生水与自来水)下腐蚀产物的变化,对其腐蚀产物进行了XRD分析。两种水质条件下腐蚀产物的组成主要是 α -FeOOH和 γ -FeOOH,但是其组成比例不同,在再生水UDIPs中 α -FeOOH所占比例为84%,而 γ -FeOOH所占比例为16%;在自来水UDIPs中 α -FeOOH所占比例为46%,而 γ -FeOOH所占比例为54%。从铁离子释放和浊度变化可以看出,再生水UDIPs形成致密的氧化层后出水总铁和浊度变化不大,比较稳定;而自来水UDIPs形成较稳定的氧化层后管网出水总铁和浊度波动较大。这说明再生水形成的腐蚀产物中 α -FeOOH比例高,更有利于管网水质的稳定,同时证明 α -FeOOH相较于 γ -FeOOH更有利于提高管网水质稳定性。

2.3 不同管网腐蚀与微生物群落特征

为了表征再生水及自来水UDIPs管网中生物膜的微生物群落变化,分别于通水3个月和8个月后取管段进行微生物群落分析。由于CDIPs管壁上观察不到很明显的微生物生长情况,因而没有对其生物膜进行分析。结果表明,UDIPs通自来水3个月后生物膜中可检测到的微生物群落很少,而通自来水8个月后,出现了3株细菌,分别为硫酸盐还原菌Uncultured *Acidithiobacillus* sp.和两种铁氧化菌Uncultured *Gallionella* sp.、Uncultured *Acidovorax* sp.。UDIPs通再生水3个月后生物膜上出现了2株细菌,分别为亚硝化细菌Uncultured *Nitrosomonadales* bacterium clone和反硝化细菌*Sulfuricella denitrificans* gene,而通水8个月后生物膜上出现了7株细菌,有铁氧化菌*Sediminibacterium salmoneum* gene,铁还原菌*Geothrix fermentans* strain、Uncultured *Rhodocyclaceae* bacterium clone,硫酸盐还原菌Uncultured *Thiobacillus* sp.,亚硝化细菌Uncultured *Nitrosospira* sp.,以及其他细菌*Magnetospirillum gryphiswaldense* gene和*Candidatus Nitrotoga* sp.。

通过以上分析可知,无论是自来水还是再生水都有一个对UDIPs逐渐腐蚀的过程。在这个过程中,开始阶段铸铁管腐蚀比较严重,铁离子释放较多,管网出水总铁浓度和浊度比较高,微生物种类也比较少,当形成致密的氧化层后,铁离子释放减少,腐蚀速率放慢,这时在致密的氧化层下生成铁还原菌和硫酸盐还原菌等。铁还原菌可以把Fe(Ⅲ)还原为Fe(Ⅱ),Fe(Ⅱ)的氧化需要消耗溶解氧,从而减弱了氧对铸铁表面的腐蚀,也可以保证管网水质稳定性。试验结果还证实CDIPs可以有效防止生物膜的形成,但是CDIPs会造成钙释放的问题,这有待于进一步研究。

3 结论

① 无论是再生水还是自来水,其对UDIPs都有一个快速腐蚀过程。当形成稳定的氧化层后,生物膜达到一个相对稳定的状态,生物膜上微生物群落包括铁氧化菌、铁还原菌和硫酸盐还原菌等与金属腐蚀有关的细菌。铁还原菌与腐蚀产物之间的相互作用可以抑制管网进一步腐蚀。

② 无论是再生水还是自来水,CDIPs管网水质稳定性好,出水总铁及浊度变化小,管网中很难形成生物膜,可以有效保障管网水质稳定性。

③ α -FeOOH 相比于 γ -FeOOH 更加有利于提高管网水质稳定性。

参考文献:

- [1] Edwards M. Controlling corrosion in drinking water distribution systems: a grand challenge for the 21st century [J]. *Water Sci Technol*, 2004, 49(2): 1-8.
- [2] 孙慧芳, 石宝友, 王东升. 供水管网内壁生物膜的特征及其对水质的影响[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(21): 40-45.
Sun Huifang, Shi Baoyou, Wang Dongsheng. Characteristics of biofilm in water distribution system and its influence on water quality[J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(21): 40-45 (in Chinese).
- [3] van Dijk J C, van der Kooij D. Water quality 21 research programme for water supplies in the Netherlands [J]. *Water Sci Technol*, 2004, 4(5/6): 181-188.
- [4] Dai D S, Li S H, Li J. Research on drinking water biological stability in water supply network [J]. *Adv Environ Sci Eng*, 2012, 518/523: 3735-3739.
- [5] 张新瑜, 李欣, 王亮亮, 等. 北方某城市给水管网水质生物稳定性研究[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(19): 95-98.
Zhang Xinyu, Li Xin, Wang Liangliang, *et al.* Study on biological stability of water in water distribution system in a northern city [J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(19): 95-98 (in Chinese).
- [6] 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 Science*, 2009, 30(12): 3555-3561 (in Chinese).
- [7] 骆碧君, 刘志强, 郑毅, 等. 海水淡化水在既有管网中的水质变化研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(23): 57-60.
Luo Bijun, Liu Zhiqiang, Zheng Yi, *et al.* Water quality change of desalinated seawater in existing water distribution systems [J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(23): 57-60 (in Chinese).
- [8] Tang Z J, Hong S, Xiao W Z, *et al.* Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(2): 322-342.
- [9] Neria-González I, Wang E T, Ramírez F, *et al.* Characterization of bacterial community associated to biofilms of corroded oil pipelines from the southeast of Mexico [J]. *Anaerobe*, 2006, 12(3): 122-133.
- [10] Teng F, Guan Y T, Zhu W P. Effect of biofilm on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution system: Corrosion scales characterization and microbial community structure investigation [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(10): 2816-2823.



作者简介:张素佳(1990-),男,山东济宁人,硕士,工程师,从事给水处理与饮用水安全保障技术研究。

E-mail: zhsj166431@126.com

收稿日期:2017-12-11