

技术总结

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.09.006

南方某市锰致规模性“黄水”发生规律及应对

陈 祺^{1,2}, 鲁智礼¹, 李贵伟², 石宝友^{2,3}

(1. 华北水利水电大学 环境与市政工程学院, 河南 郑州 450045; 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; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 南方某市2019年以来给水管网“黄水”问题投诉占到用户关于水质问题投诉的约50%。总结多个水厂供水区域“黄水”发生规律发现,集中发生在2019年7月和8月的规模性“黄水”主要致色成分为锰,其与出厂水锰浓度升高至0.02 mg/L以上直接相关,“黄水”样品中的锰超过0.1 mg/L标准限值,反映出管网中发生了锰的沉积再释放问题;色度与锰浓度呈显著正相关。主要致色成分为铁锰的非规模性“黄水”的主要原因是管网腐蚀以及锰的沉积再释放。因水源而引发“黄水”的水厂在将水库水切换回Mn(Ⅱ)浓度较低的江水后,集中性“黄水”投诉很快消失。对于另一因原水锰浓度升高而导致“黄水”投诉的水厂,在水库水锰浓度升高后加大投氯量、投加氢氧化钠等控锰效果并不理想;随后同时投加5 mg/L粉末活性炭(PAC)和1 mg/L氯,通过构建催化氧化能将出厂水锰浓度迅速控制在0.01 mg/L以下,成功抑制管网“黄水”。提升水库取水高度后进厂水锰浓度也相应下降。综上,监测原水Mn(Ⅱ)浓度,采取高效除锰措施将出厂水锰浓度控制在0.02 mg/L以下,以及对管网进行维护更新是控制“黄水”的关键。

关键词: 饮用水; 黄水; 锰; 给水管网; 水源切换; 粉末活性炭

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)09-0039-06

Occurrence of and Response to Large-scale Manganese-caused “Yellow Water” Events in a Southern City

CHEN Qi^{1,2}, LU Zhi-li¹, LI Gui-wei², SHI Bao-you^{2,3}

(1. *Institute of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China*; 2. *Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Complaints about yellow water in drinking water distribution system (DWDS) in a southern city since 2019 accounted for 50% of user complaints about water quality problems. By analyzing the pattern of yellow water occurrence in the water supply area of several water treatment plants (WTPs), it was found that the main color-causing component of the large-scale yellow water events that occurred in July and August 2019 was manganese, which was directly related to the increase of manganese

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978652)

通信作者: 石宝友 E-mail: byshi@rcees.ac.cn

concentration in the finished water to more than 0.02 mg/L. Yellow water with Mn concentration exceeding the standard limit of 0.1 mg/L reflected the problem of Mn deposition and re-release in DWDS. The Mn concentration was significantly and positively correlated with the chromaticity of yellow water samples. The small-scale yellow water events with iron and manganese being the main color-causing components was mainly caused by corrosion of DWDS and the deposition and re-release of Mn. WTPs with yellow water events had no concentrated yellow water complaints after switching the reservoir water back to river water with lower Mn(II) concentrations. For another WTP that had been using reservoir water, after the Mn concentration of reservoir water increased, the efficiency of Mn control was not effectively reduced by increasing the dose of chlorine and sodium hydroxide. Then 5 mg/L powdered activated carbon and 1 mg/L chlorine were added simultaneously, and the Mn in the finished water was rapidly controlled below 0.01 mg/L by catalytic oxidation mechanisms, which successfully suppressed the yellow water occurrence in DWDS. The concentration of Mn in the influent also decreased after the depth of the reservoir water uptake location was reduced. In conclusion, monitoring Mn(II) concentration in source water, taking efficient Mn removal measures, maintaining the Mn concentration in the finished water below 0.02 mg/L and renewing DWDS are critical for controlling yellow water events.

Key words: drinking water; yellow water; manganese; drinking water distribution system; source water switch; powdered activated carbon

原水经过水厂处理后通过输配水管网进入用户端,发生饮用水问题时会引起用户投诉。用户龙头水发黄、发黑,或有肉眼可见的黄色、黑色颗粒物,导致水的浊度、色度不满足用户要求,饮用水颜色的变化也伴随着重金属及微生物的超标。“黄水”问题的一个重要原因是铁质输配水管的腐蚀及铁释放^[1]。另一方面,原水中的锰未能被水厂完全去除,也会引发“黄水”问题^[2]。这是因为,出厂水中浓度低至0.01 mg/L的锰进入管网后仍能被消毒剂或微生物氧化形成锰氧化物,并在管壁上累积形成沉积物^[3-7],而水力、水质条件变化可导致沉积的锰重新释放造成自来水色度、浊度大幅升高^[8]。

南方某市(A市)自2019年以来频发“黄水”问题,笔者在“黄水”发生的区域探究了“黄水”暴发时间及出厂水锰浓度变化规律,分析并揭示致色成分,介绍了2021年和2022年两座水厂的“黄水”案例,总结出“黄水”起因及应对措施。

1 采样与分析

1.1 样品信息

选取A市A、B和C三座水厂供水区域的“黄水”样品作为研究对象。A水厂采用“混凝+气浮+砂滤池+臭氧/活性炭滤池+消毒”工艺,供水量为12×10⁴ m³/d;B水厂采用“预氧化(液氯)+混凝+机械搅拌+

砂滤池+氯消毒”工艺,供水量为(16~18)×10⁴ m³/d;C水厂采用“混凝+气浮+V型滤池+氯消毒”工艺,供水量为2×10⁴ m³/d。三座水厂在无大量“黄水”投诉期间的出水水质如表1所示。

表1 A、B和C三座水厂的出厂水典型指标值

Tab.1 Typical values of finished water quality parameters for WTP A, WTP B and WTP C

项 目	A水厂	B水厂	C水厂
pH	6.9~7.4	7.1~7.5	7.0~7.5
温度/°C	22~25	23~28	22~26
余氯/(mg·L ⁻¹)	0.8~1.0	0.8~1.0	0.6~1.0
浊度/NTU	0.16~0.3	0.2~0.5	0.2~0.3
铝/(mg·L ⁻¹)	0.01~0.090	0.02~0.100	0.01~0.060
锰/(mg·L ⁻¹)	0.003~0.010	0.003~0.016	0.004~0.015
铁/(mg·L ⁻¹)	0.005~0.008	0.001~0.010	0.002~0.004
锌/(mg·L ⁻¹)	<0.001	<0.001	<0.001

在2019年7月,A水厂和B水厂的供水区域分别发生了一次大规模“黄水”投诉事件;在2021年7月,B水厂的供水区域再次发生了大规模“黄水”投诉;在2022年6月底至7月初,C水厂供水区域内也发生了大规模“黄水”投诉。2019年7月,自B水厂供水区域发生“黄水”投诉的位点采集16份样品,2020年(非集中投诉发生期间)在全市范围内出现“黄水”用户家中采集了14份“黄水”样品,2021年和

2022年分别对发生“黄水”投诉区域对应的B水厂和C水厂的原水及出厂水进行了取样。

1.2 分析方法

将收集到的水样储存在 15 mL 聚丙烯离心管中并使用 1% 的硝酸酸化。用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析金属浓度,每 10 个水样设置一个已知浓度的标准样品,以评估测量准确度;使用 HQ2100 便携式多用仪测量水样 pH。

2 “黄水”发生规律

据统计,2016年—2022年A市水质问题投诉分别为 108、129、233、905、1 043、1 232、747 单,其中“黄水”投诉为 62、86、95、541、477、420、236 单,各年“黄水”投诉占水质问题总投诉的比例分别为 57.4%、66.7%、40.8%、60.0%、45.8%、34.1% 和 31.6%,即“黄水”问题是A市饮用水用户投诉最为突出的问题。此外,与2016年—2018年相比,2019年—2022年间有记录的“黄水”投诉总数增加了数倍,其中2019年,仅A、B两座水厂的“黄水”投诉量就分别达到了 69 单和 162 单。从趋势上看,“黄水”问题依然严重。需要说明的是,经过对“黄水”问题的及时处置,2020年后“黄水”集中投诉开始逐年减少。从2019年和2020年“黄水”投诉的时间分布规律来看,2019年的“黄水”投诉主要集中在7月和8月,2020年的“黄水”投诉则是较为均匀地分布在各个月份(见图1)。

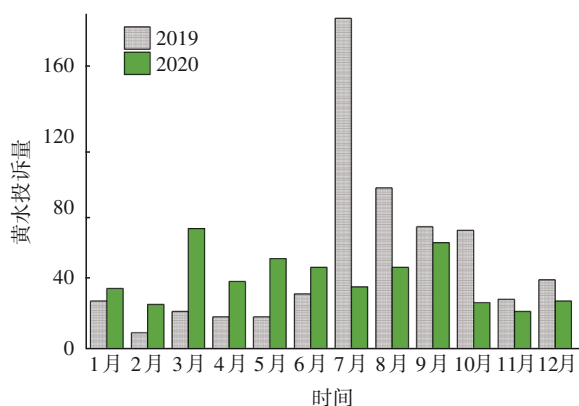


图1 A市2019年和2020年“黄水”问题投诉统计

Fig.1 Statistics on complaints about water quality problems in city A in 2019 and 2020

如2019年7月和8月这类单日“黄水”投诉超过 10 单且持续天数较长的“黄水”在本研究中被归为规模性“黄水”。2019年A、B水厂供水范围“黄水”投诉暴发期与出厂水锰浓度峰值时间一致(见图

2)。B水厂“黄水”暴发期即7月出厂水锰浓度接近 0.02 mg/L,而在10月A水厂出水锰浓度为 0.025 mg/L,需要说明的是,图2中的锰浓度由 ICP-MS 方法测得。由于常规监测方法(过硫酸铵法)检测限的限制,无更多出厂水锰数据的记录。尽管这两个值均未超过国标 0.1 mg/L,根据以往经验,出厂水锰浓度已经过高,易引发锰致“黄水”问题。投诉记录显示,“黄水”多在早上、下班后等用水高峰期时段出现。

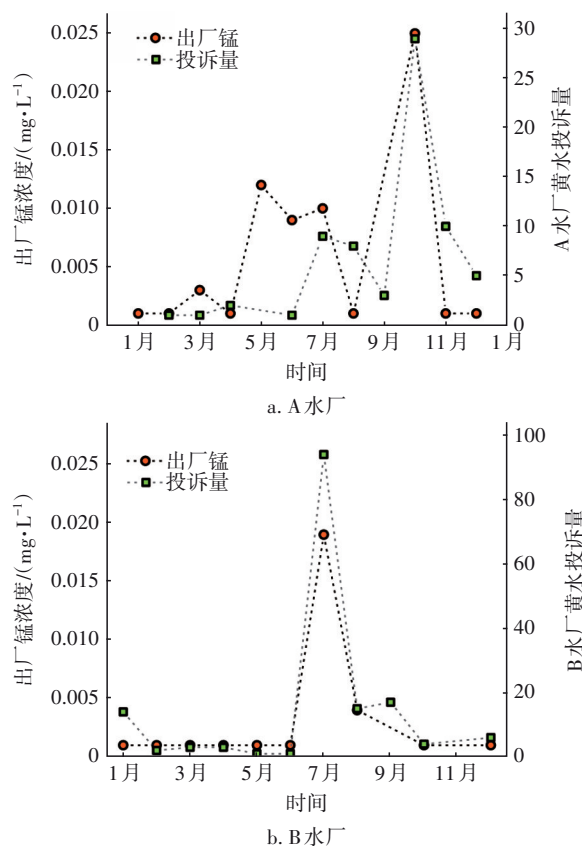


图2 2019年出厂水锰浓度与“黄水”投诉量

Fig.2 Mn concentration in finished water and the number of yellow water complaints in 2019

这类规模性“黄水”问题形成的主要机理是来自水源的锰尤其是 $Mn(II)$ 未被水厂完全去除,在进入管网后被消毒剂或微生物氧化形成颗粒态锰氧化物(MnO_x)并在管壁上逐渐累积形成沉积物,水力扰动再释放时会造成水的色度、浊度升高,引发用户投诉。锰沉积物在塑料管、金属管上均可累积。

3 致色成分分析

3.1 规模性“黄水”致色成分分析

2019年7月,对从B水厂供水区域不同用户家中收集的 16 个“黄水”样品进行检测,结果显示,约

有50%的“黄水”样品锰浓度超过了0.1 mg/L,色度、浊度也发生超标,在部分水样中还发现了肉眼可见的黑色小颗粒。用户水锰浓度高于出厂水锰浓度,反映了管网中有锰沉积物的历史存量。

对12个“黄水”样品(有4份样品中锰浓度<0.05 mg/L,不包括在拟合数据中)锰浓度与色度、浊度的相关性分析显示,水的色度和锰浓度呈显著正相关($R^2=0.9583$),而浊度和锰浓度的相关性较弱($R^2=0.3050$)。以上水样中铁的浓度均低于0.05 mg/L,因此,铁并非此类规模性“黄水”的主要致色成分。此外,“黄水”投诉开始出现后,B水厂的出厂压力由平时的0.38 MPa上升到0.48 MPa。因造成管壁沉积物脱落,这种水压的大幅度变化加剧了后续“黄水”的发生。这类锰致“黄水”与2014年徐洪福等人^[2]所研究的南方某城市发生“黄水”的原因相似,均是出厂水锰浓度过高所致。

3.2 非规模性“黄水”致色成分分析

为了探明2020年非规模性管网“黄水”的致色成分,在投诉“黄水”问题的14个家庭中分别收集了“黄水”水样,经分析后得到金属成分浓度数据如图3所示。

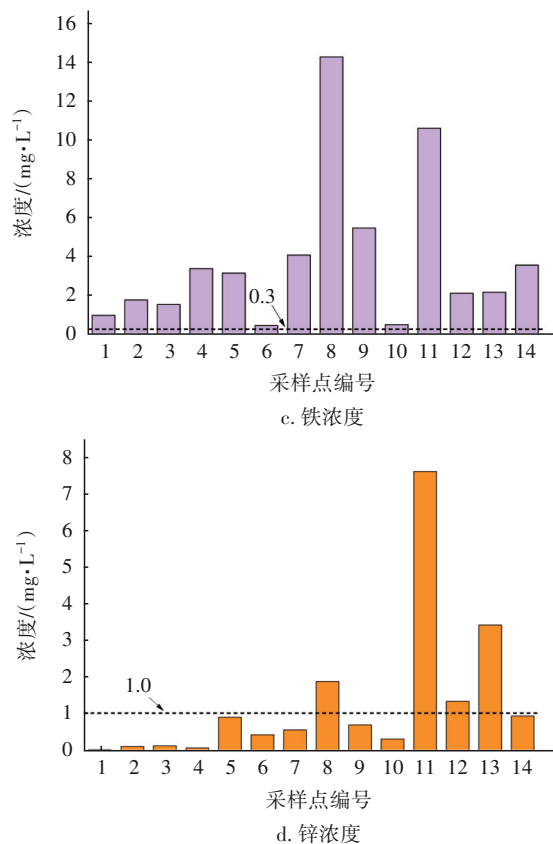
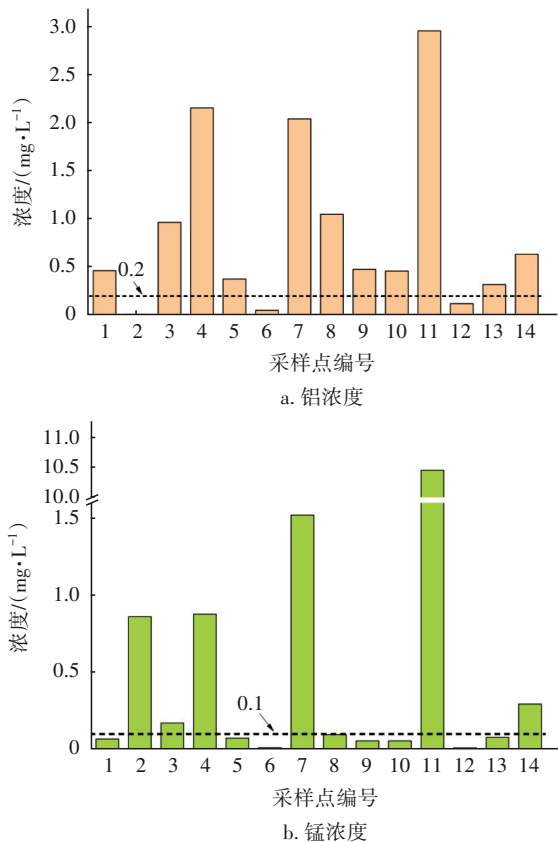


图3 2020年收集的非规模性“黄水”水样金属浓度

Fig.3 Metal concentrations in the small-scale yellow water samples collected in 2020

所采集的“黄水”水样中铁浓度全部超过国家标准0.3 mg/L,而其中约一半的水样中锰浓度超过国家标准。“黄水”样品中的铁、锰几乎完全以颗粒态形式存在。由此判断,2020年的非规模性“黄水”成分与2019年规模性“黄水”成分不完全相同。

2020年“黄水”问题是铁锰共致、以铁为主,与锰氧化物相同,铁的氢氧化物同样能够导致饮用水变色^[9]。这一结果与陈义标等人^[7]对绍兴市“黄水”样品的分析结果相似,要控制和预防此类“黄水”需要确保出厂水中的铁、锰浓度稳定维持在最小范围内。需要特别注意的是,大多数铁超标“黄水”样品中锌含量也普遍较高(0.01~7.6 mg/L),反映镀锌钢管腐蚀以及铝的沉积再释放是A市管网“黄水”形成的重要原因。因此,管网及时维护、清理以及对严重腐蚀的陈旧管网及时更换也是控制非规模性铁锰共致“黄水”问题的重要方法^[10]。

4 2021年B水厂“黄水”发生及控制

4.1 “黄水”发生起因

2021年6月28日因生产需要,B水厂的原水由

泵站抽取的江水切换为江水与B水库的掺混水(使用了36 h),这种掺杂原水的使用导致了出厂水中锰浓度的上升:切换水源24、30、52、56 h时,出厂水中Mn浓度为0.034、0.032、0.003、0.004 mg/L,Fe浓度为0.011、0.008、0.001、0.010 mg/L。

假设含0.04 mg/L锰的出厂水进入一段长为20 km、管径为DN1 000的输配水管网(体积约为 $1.6 \times 10^4 \text{ m}^3$,记为1管道体积),并在管网中沉积下来,那么24 h后就有约20个管道体积的含锰水输入管网。当沉积的锰于24 h后经过水力扰动后全部释放并进入管道中,则会造成1个管道体积的出水锰浓度升高20倍至0.8 mg/L,引发管网水变黄变混。这个结果与实际观察到的切换后管网迅速发生“黄水”的现象是一致的。

4.2 处理措施

事件发生后,在检测到进水中锰浓度升高后立即停止切换水源,将B水厂原水恢复为江水。停止切换后,出厂水锰浓度随即下降至0.003 mg/L的低水平,而针对“黄水”的投诉也逐渐停止。经过对本次“黄水”事件的处置,2021年全年“黄水”投诉相较于2020年得到了减少。

5 2022年C水厂“黄水”的发生及控制

5.1 “黄水”发生起因

2022年6月30日,C水厂原水锰含量升高,通过检测发现,C水厂水库原水中锰的平均浓度由往日的0.06 mg/L提升至0.28 mg/L,且基本全部为溶解态即Mn(II)。C水厂通过常规工艺处理未能有效去除原水中的锰,使出厂水锰含量升高。此外,C水厂于事件发生当日加压增产,使原水未能得到足够的处理,多个因素的叠加引起“黄水”投诉暴发。

5.2 处理措施

观测到C水厂水库原水锰含量升高的情况后,C水厂按过往经验投加氢氧化钠、加大进厂原水投氯量、投加除臭剂等常用方式控制出厂水锰含量,但是本次原水锰浓度比往常高且持续时间长,故除锰效果有限,并且由于在当天加压供水,最终不可避免地出现了“黄水”问题。

在出厂水Mn(II)居高不下的情况下(见表2),C水厂于“黄水”事故发生后22 h开始联合投加5 mg/L粉末活性炭和1 mg/L氯,投加后出厂水锰浓度逐步下降。“黄水”事故发生后38 h时出厂水锰浓度

降至0.004 mg/L以下。在中性pH下,氯不能有效地氧化去除Mn(II),而活性炭通过吸附作用去除Mn(II)的能力也非常有限。研究发现,在PAC低至5 mg/L的剂量下,Mn(II)的氯氧化速率能够被提升两个数量级,从而有效降低水中Mn(II)浓度。其机理是PAC表面的官能团,尤其是羧基、内酯基和酚羟基等极性基团,可以作为Mn(II)的结合位点,增强了Mn(II)的吸附,在吸附Mn(II)的同时PAC催化了被吸附的Mn(II)的氯氧化^[3,11]。

表2 C水厂原水及出厂水总锰浓度

Tab.2 Total manganese in the raw water and finished water of WTP C

时间/h	出厂水/(mg·L ⁻¹)	原水/(mg·L ⁻¹)	备注
20	0.050	0.284	
22	0.049	0.280	同时投加PAC和氯
26	0.033	0.296	
30	0.015	0.269	
34	0.005	—	
38	<0.004	0.273	
44	0.007	0.358	
47	—	0.063	增大取水高度
50	0.024	0.066	
63	0.028	0.105	

此外,根据C水厂水库水不同深度的溶解锰检测结果来看,距离库面越深,水中溶解锰的浓度就越高(距离库面0、2、4、6、8、10、12 m处的溶解锰含量分别为<0.004、<0.004、<0.004、<0.004、0.019、0.158、0.254 mg/L),因此采取了停止加压供水以及提升取水泵高度等措施,取水泵高度的提升有效降低了进水中锰的浓度。在管网方面,采取了排水的应急措施排出管网中的“黄水”。经过应急处置,“黄水”出现38 h后“黄水”投诉为3单,60 h和84 h后各1单,之后基本无本次“黄水”事件相关投诉。从表2提供的出厂水数据可以看出,出厂水中的锰浓度在0.02 mg/L左右时基本已无“黄水”投诉,因此,将出厂水中锰浓度降低至0.02 mg/L以下便可有效控制“黄水”事件的发生,经过对“黄水”的控制,2022年的“黄水”投诉相比2021年得到减少。

6 结论

① 该市锰致规模性“黄水”的发生与锰浓度升高直接相关,出厂水锰浓度达到0.02 mg/L以上会造成严重“黄水”风险;非规模性“黄水”主要由镀锌钢管腐蚀以及锰的沉积再释放造成,加强对管网

的维护与更新可降低这类“黄水”发生的风险。

② B水厂水源由江水切换为水库水后,出厂水锰浓度升高至0.034 mg/L,并在1 d内即导致了管网“黄水”的发生;而切换回原水源后出厂水锰浓度再次降低,关于“黄水”的投诉也逐渐减少。

③ 水库水Mn(II)浓度升高至0.2 mg/L以上、出厂水锰浓度升高至0.05 mg/L导致C水厂管网“黄水”的发生。PAC催化氯氧化除Mn(II)被证明可以在实际水厂中高效除锰,将出厂水Mn(II)浓度控制在0.01 mg/L以下。此外,提升水库水取水泵高度可避免进厂原水Mn(II)浓度过高的问题。

④ 在水源切换前后以及针对水库水Mn(II)浓度季节性升高的情况,及时开展对原水Mn(II)浓度的监测及预警,并采取包括PAC催化氯氧化等方法及时去除Mn(II),将出厂水Mn(II)浓度控制在0.02 mg/L以下,是控制锰致规模性“黄水”事件发生的关键。

参考文献:

- [1] SARIN P, SNOEYINK V L, BEBEE 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.
- [2] 徐洪福,李贵伟,金俊伟,等. 南方某市供水管网锰致“黄水”问题的成因与控制 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(5): 5-9.
XU Hongfu, LI Guiwei, JIN Junwei, *et al.* Mechanism and control of yellow water event in drinking water distribution system in a southern city of China [J]. *China Water & Wasterwater*, 2017, 33(5): 5-9 (in Chinese).
- [3] LI G, HAO H, ZHUANG Y, *et al.* Powdered activated carbon enhanced Manganese(II) removal by chlorine oxidation [J]. *Water Research*, 2019, 156(2): 87-96.
- [4] LI G, SU Y, WU B, *et al.* Chloramine prevents manganese accumulation in drinking water pipes compared to free chlorine by simultaneously inhibiting abiotic and biotic Mn(II) oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(17): 12278-12287.
- [5] LI G, PAN W, ZHANG L, *et al.* Effect of Cu(II) on Mn(II) oxidation by free chlorine to form Mn oxides at drinking water conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1963-1972.
- [6] LI G, SU Y, WU B, *et al.* Initial formation and accumulation of manganese deposits in drinking water pipes: investigating the role of microbial-mediated processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(9): 5497-5507.
- [7] 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.
CHEN Yibiao, ZHOU Xiaoyan, XU Jun, *et al.* The causes of yellow water in the water supply network of Shaoxing City and its prevention and control measures [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2004, 30(9): 17-20 (in Chinese).
- [8] LI G, DING Y, XU H, *et al.* Characterization and release profile of (Mn, Al)-bearing deposits in drinking water distribution systems [J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 73-80.
- [9] MUSIĆ S, KREHULA S, POPOVIĆ S, *et al.* Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl₃ solutions [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(5): 1096-1102.
- [10] 刘志刚,徐巧,周正协,等. 供水系统水质化学稳定性变化及调控策略 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(21): 45-50.
LIU Zhigang, XU Qiao, ZHOU Zhengxie, *et al.* Water quality chemical stability of water supply system and its control strategy [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(21): 45-50 (in Chinese).
- [11] AKL M, YOUSEF A, ABDELNASSER S, *et al.* Removal of iron and manganese in water samples using activated carbon derived from local agro-residues [J]. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 2013, 4(4): 154-163.

作者简介:陈祺(1996-),男,河南商丘人,硕士研究生,主要研究方向为输配过程水质。

E-mail: chenqi960423@outlook.com

收稿日期: 2023-02-11

修回日期: 2023-03-21

(编辑:李德强)