

技术总结

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.23.006

铬在供水管道中的释放行为研究

刘菁¹, 田一梅¹, 刘云慧^{1,2}, 彭柱¹, 申海亮³, 贾世超¹

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司, 天津 300381; 3. 计算水力国际, 加拿大)

摘要: 以实际管道中的腐蚀垢和水为研究对象,考察腐蚀垢中重金属的赋存情况,分析管道腐蚀垢中Cr的释放行为,利用管道动态循环装置探究不同水质环境对管道不同位置水中Cr释放的影响。结果显示,管垢各层均存在Cr、As、Pb等重金属,且含量呈现由表层向疏松多孔层递减的规律。双常数动力学模型对管垢中Cr释放过程的描述较为合理,Elovich动力学模型的拟合效果次之,表明管垢表面具有高度的非均质性,Cr的释放过程较为复杂,且初始释放速率与腐蚀垢中的重金属富集量呈正相关。依据ANSYS水力模拟结果将管道内的水体分为主体水、稳态水和闭塞水三类。相同水质环境下,Cr释放量由大到小的顺序均为稳态水、主体水、闭塞水;水质条件对管道不同位置Cr释放有相似的影响,低pH、高水温、高浓度 SO_4^{2-} 有利于Cr释放;此外,流动状态下水流剪切力的作用会加速管道中Cr的释放。

关键词: 供水管网; 铬释放; 稳态水; 主体水; 闭塞水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)23-0040-09

Investigation of Chromium Release Dynamics in Water Supply Pipelines

LIU Jing¹, TIAN Yi-mei¹, LIU Yun-hui^{1,2}, PENG Zhu¹, SHEN Hai-liang³,
JIA Shi-chao¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. North China Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Tianjin 300381, China; 3. Computational Hydraulics International, Canada)

Abstract: This study focuses on the corrosion scale and water present in actual drinking water pipelines. The presence of heavy metals within the corrosion scale was investigated, the release behavior of chromium (Cr) from pipeline corrosion scale was analyzed, and the impact of varying water quality environments on Cr release at different locations within the pipeline was examined using a dynamic pipeline circulation device. Heavy metals such as Cr, arsenic (As), and lead (Pb) were detected in all layers of the pipe scale, with concentrations diminishing from the surface layer to the underlying loose porous layer. The two-constant kinetic model effectively characterized the Cr release process from the pipe scale, while the Elovich kinetic model demonstrated a secondary fitting performance. This suggested that the surface of the pipe scale exhibited a significant degree of heterogeneity, indicating that the Cr release process was relatively intricate and that the initial release rate showed a positive correlation with heavy

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778409); 天津市研究生科研创新项目(2021YJSB119)

通信作者: 田一梅 E-mail: ymtian_2000@126.com

metal concentrations within the corrosion scale. Based on the hydraulic simulation results from ANSYS, the water within the pipeline was categorized into three distinct types: bulk water, steady water, and occluded water. Under identical water quality conditions, the sequence of chromium release from highest to lowest was as follows: steady water, bulk water, and occluded water. The water quality exhibited comparable effects on Cr release at various locations within the pipeline. Conditions characterized by low pH, elevated water temperature, and high SO_4^{2-} concentration facilitated the release of Cr. Furthermore, the hydrodynamic shear stress expedited the release of Cr within the pipeline.

Key words: water supply pipelines; chromium release; steady water; bulk water; occluded water

饮用水水质安全对人体健康至关重要。供水管网是连接自来水厂和用户水龙头的关键设施,其中金属管道内具有强吸附性能的腐蚀垢会富集水中的微量金属污染物,成为管网中的“二次污染源”,使得管网水质出现“倒挂”现象,即末梢水检测到的污染物含量大于水源水^[1]。重金属铬(Cr)是管网中的关键水质指标,其在环境中迁移转化为不同价态,其中六价铬[Cr(VI)]多以较为稳定的含氧酸根离子形式存在。Cr(VI)是强致突变物质,已被列入有毒有害水污染物名录,因此管垢吸附Cr(VI)后引发的再释放问题应引起重视。

供水管道内管垢往往呈鳞状且不规则状生长,其特殊结构使得管垢内外的水力条件有所差异,从而导致管道不同位置的水质条件不同。据此将管道内的水分为主体水、稳态水和闭塞水,佟慧妍^[2]发现闭塞水呈酸性且含有大量 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子,结合以往研究,其水质环境会促进Cr从腐蚀垢中释放^[3],对管网水质构成威胁。

探明管垢中重金属Cr的释放规律是控制其释放进而确保水质安全的前提。当前针对管垢中Cr释放的研究较少,且多集中于静态实验,尚未考察管网水质对动态管网管道中Cr释放的影响。为此,笔者以实际管道中的腐蚀垢和水为研究对象,探究管道腐蚀垢中Cr的释放行为,利用管道动态循环装置分析不同水质环境对管道不同位置Cr释放的影响。

1 材料与方 法

1.1 实验管道和原水水质

为保证实验设置尽可能贴近实际管网,使用华北某市实际市政管网中因爆管抢修替换下来的两根DN150钢管及其内部腐蚀垢作为实验材料,管道

长度分别为1.85和1.74 m,内部管垢生长鳞状,多呈黄棕色,形状不一,存在包含闭塞水的包覆型管垢。

对两根管道所在管网位置的实际水质进行季节性检测,以确定管道及腐蚀垢所处的原始水环境状态,统计结果见表1。除春季外,其余季节均可检测到微量Cr,且其浓度在秋季达到最大,夏季次之,冬季最小,说明水质波动可能会导致管道内Cr的释放。

表 1 管道实测水质

Tab.1 Measured water quality indexes of pipes

项 目	春季	夏季	秋季	冬季
pH	7.76	7.11	7.83	7.86
温度/℃	16.8	27.3	17.1	7.1
浊度/NTU	0.10	0.19	0.10	0.52
DO/(mg·L ⁻¹)	10.09	6.89	10.05	12.96
TDS/(mg·L ⁻¹)	115.67	112.01	111.03	111.53
ORP/mV	379.4	364.0	478.5	344.2
电导率/(μS·cm ⁻¹)	321.3	293.3	279.5	328.0
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	29.06	32.17	27.73	26.97
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	11.87	15.88	14.46	9.65
Cr/(μg·L ⁻¹)	—	0.386	0.844	0.225

1.2 实验方法

释放动力学:鉴于重金属会对管道造成不可逆损害,在烧杯中开展释放动力学实验,以探究腐蚀垢中Cr(VI)富集量不同时其释放规律。通过对比管道与管垢浸泡实验结果^[4],确定垢水投加比为20 g/L时与管道状态较接近。配制500 mL浓度分别为5、10、20 mg/L的铬酸钠溶液,向其中加入10 g块状管垢,于密闭遮光条件下静态吸附24 h后,将管垢抽滤并简单冲洗后转移到500 mL超纯水中进行静态释放实验,控制温度为15℃、pH为7.4、 SO_4^{2-} 为0,

按时间间隔取样,过0.45 μm滤膜,酸化后放入4℃冰箱保存,检测溶液中的Cr浓度。

实验装置:以前文取自实际管网的两根管道搭建两套平行的动态模拟装置,如图1所示。装置中管道流速的设置,一方面调研该管网近年实际运行资料,其管道流速多在0.6 m/s以下;另一方面,不同流速对管道腐蚀垢影响的预实验显示,若管道流速大,其水流剪切力将破坏腐蚀垢形貌,故设置实验管道进水端流速为0.4 m/s。

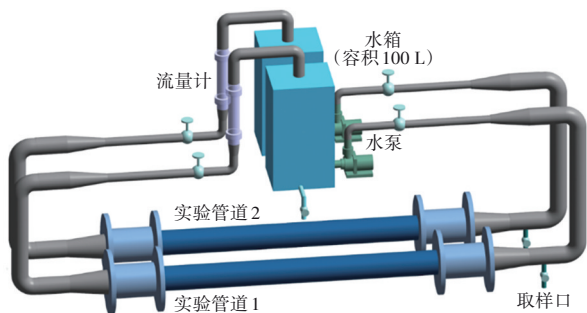


图1 管道动态模拟实验装置

Fig.1 Schematic diagram of dynamic experimental device

水力模拟:使用ANSYS软件对实验管道的水力状态进行模拟,利用SpaceClaim工具对管道和管垢建模,以模拟腐蚀结垢管道内部的水力状态。将模型导入Fluent,管壁设为无滑移静止壁面,选择湍流模型 $k-\varepsilon$ 进行瞬态模拟计算,湍流定义方法采用湍流强度与黏度比,设置进水口及出水口湍流强度均为5%,湍流黏度比为10,管道流速为0.4 m/s。使用SIMPLE算法求解管道各处压力和速度,迭代运算的残差值设为0.000 01,计算结果收敛至小于残差值时迭代终止。通过水力模拟,分析管道各空间点位水力特性,选取三个具有代表性的空间点位,分别对应主体水、稳态水和闭塞水,并从对应位置的外壁打孔取水,考察管道不同空间点位的水体水质。

水质因素动态实验:为考察水质因素对管道不同位置Cr释放的影响,开展水质因素实验。根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022),硫酸盐和氯化物的限值均为250 mg/L,且水中的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 均可吸附于管垢而加速管道腐蚀;此外,Tian等^[5]发现, SO_4^{2-} 和 Cl^- 对腐蚀垢中Cr(VI)释放具有相似的影响,且 SO_4^{2-} 影响效果更为显著,因此选取 SO_4^{2-} 和常规水质参数pH及温度作为典型水质影响因素。设置pH梯度为6.4、7.4、8.4,控制温度为15℃、 SO_4^{2-}

浓度为0;设置 SO_4^{2-} 浓度梯度为50、150、250 mg/L,控制温度为15℃、pH=7.4;设置温度梯度为5、15、25℃,控制pH=7.4、 SO_4^{2-} 浓度为0。由于原始管道富集的Cr含量极少,为确保实验数据的稳定可信,使用Cr(VI)浓度为10 mg/L的自来水溶液对管道进行预吸附处理,24 h后将预处理溶液排净并使用自来水冲洗管道循环系统3次,再依据水质因素梯度设置向水箱中加入不同水质的自来水溶液,进行动态Cr释放实验,24 h后分别抽取主体水、稳态水和闭塞水检测Cr浓度。释放过程中控制实验管道进水端流速为0.4 m/s。

1.3 分析项目及检测方法

溶液中重金属的浓度采用电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)测定;为定量检测管垢中的重金属含量,使用上海密闭微波反应系统对管垢粉末进行微波消解,再利用ICP-MS检测其中重金属离子的含量。

1.4 释放模型

在研究释放动力学过程时,采用准二级动力学方程、Elovich动力学方程和双常数动力学方程进行拟合,分别见式(1)~(3),采用Origin 2021进行模型拟合。

$$t/C_t = a + bt \quad (1)$$

$$C_t = a + b \ln t \quad (2)$$

$$C_t = at^b \quad (3)$$

式中: t 为反应时间,h; C_t 为 t 时刻溶液中重金属Cr的浓度,μg/L; a 、 b 均为常数。

2 结果与分析

2.1 管垢中重金属种类及含量

从管道中刮取得到块状管垢,按照截面的分层结构将其分为表层、硬壳层和疏松多孔层,其中表层管垢与主体水直接接触,硬壳层位于管垢中部,疏松多孔层则紧贴管壁,内部往往保有一定的闭塞水。

利用消解法提取各层管垢中的重金属,经ICP-MS测定浓度后,依据管垢质量换算得到其中金属含量,结果见表2。管道发生腐蚀的本质是铁腐蚀,因此Fe是构成各层管垢的主要元素。Al、Mn和Ca在管垢中含量较高,可能来自于水源水或水处理过程中的残留药剂^[6]。此外,管垢各层中也存在重金属污染物如Cr、As、Pb等,其含量均呈现由表层向疏松

多孔层逐渐降低的规律,表明 Cr、As、Pb 主要来自主体水中微量重金属在管垢上的长期积累^[7]。富集在管垢表层的重金属极有可能在管网水力水质条件发生改变时释放进入管网,进而威胁管网水质安全。

表 2 管垢中的金属含量

Tab.2 Metal contents in pipe scales $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

项 目	Fe	Al	Mn	Ca	Cr	As	Pb
表层	7.78×10^5	4.30×10^3	2.02×10^3	161.99	48.78	42.66	26.23
硬壳层	5.91×10^5	4.00×10^2	3.44×10^2	320.45	3.86	5.91	1.93
疏松多孔层	5.33×10^5	1.39×10^2	3.98×10^2	222.19	3.06	3.20	1.29

2.2 管垢中铬的释放动力学分析

由 2.1 节可知,实际管垢各层均富集一定量重金属 Cr,故而开展释放动力学实验以探究 Cr 的释放规律。腐蚀垢中 Cr(VI) 富集量不同时其释放动力学实验结果如图 2 所示。可以看出,当 Cr(VI) 预处理浓度为 5、10、20 mg/L 时,其释放平衡浓度分别为 39.70、98.88、319.90 $\mu\text{g/L}$,可见管垢中 Cr 的富集量越高,Cr 释放浓度越大。

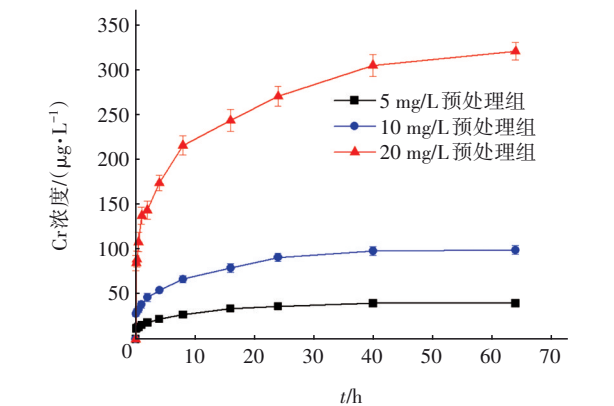


图 2 不同 Cr(VI) 预处理浓度下管垢中 Cr 的释放

Fig.2 Cr release from pipe scales after pretreatment with different Cr(VI) concentrations

由图 2 还可以发现,溶液中的 Cr 浓度随释放时间的推移而增大,且预处理浓度越高,Cr 释放趋于动态平衡所需的时间越长。释放过程可依据释放速率分为三个阶段:0~8 h 为快速解吸阶段,管垢中的 Cr 释放速率较快,优先释放的可能是管垢中以不稳定可交换态和碳酸盐结合态形式存在的 Cr^[8]。对于 5、10 mg/L 的 Cr(VI) 预处理组,8~24 h 为慢速解吸阶段,20 mg/L 预处理组的慢速解吸阶段则为 8~

40 h,此阶段管垢中 Cr 释放速率减缓。Pan 等^[9]研究发现,管垢经长期浸泡后内部不稳定结合态 Cr 的占比增加,可能成为这一阶段释放的主要来源。24 h 后,5、10 mg/L 的 Cr(VI) 预处理组进入解吸平衡阶段,而 20 mg/L 预处理组于 40 h 后进入解吸平衡阶段,此阶段 Cr 在管垢上的吸附与管垢中 Cr 的释放逐渐趋于动态平衡,溶液中 Cr 浓度基本稳定。

Cr 的释放动力学模型拟合结果如图 3 所示,拟合参数见表 3。在不同预处理浓度下,Elovich 动力学方程和双常数动力学方程都能够较好地反映管垢中 Cr 的释放过程,其中双常数动力学方程的 R^2 可达到 0.98 以上,拟合效果更佳。

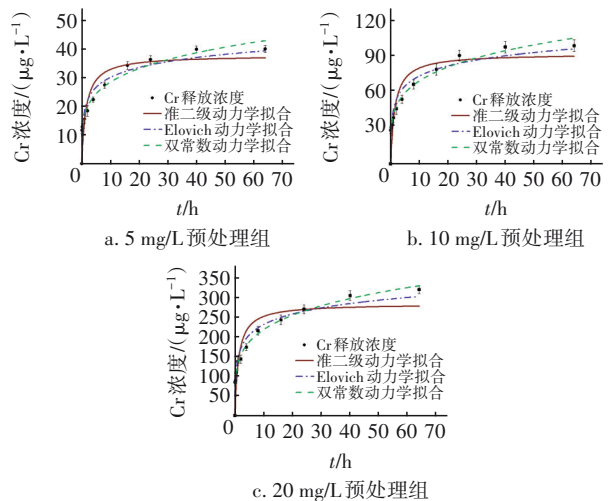


图 3 Cr 的释放动力学模型拟合结果

Fig.3 Cr release fitted by different kinetic models

表 3 Cr 的释放动力学模型拟合参数

Tab.3 Fitting parameters for Cr release kinetic models

项 目		5 mg/L 预 处理组	10 mg/L 预 处理组	20 mg/L 预 处理组
准二级动 力学	a	0.039	0.039	0.004
	b	0.027	0.027	0.004
	R^2	0.854	0.854	0.857
Elovich 动 力学	a	18.543	45.443	143.300
	b	4.938	12.201	38.206
	R^2	0.926	0.951	0.964
双常数动 力学	a	16.945	41.388	130.974
	b	0.222	0.224	0.222
	ab	3.762	9.271	29.076
	R^2	0.982	0.986	0.994

双常数方程也称为 Freundlich 修正式,是经验模型,适用于描述较为复杂的非均相动力学过程,

其较好的拟合效果表明Cr的释放过程较为复杂。模型中的参数 a 与初始释放速率呈正相关,参数 b 是与解吸速率相关的常数,Boostani等^[10]指出取 $t=1$ s,初始释放速率可表示为 ab 。Reyhanitabar等^[11]的研究则认为 a 值可以表示吸附剂表面可解吸点位的数量,参数 b 表示金属与这些点位之间的亲和力。由表3可知,随着Cr(VI)预处理浓度的升高, ab 值逐渐增大,表明Cr的初始释放速率与管垢中的重金属富集量呈正相关。5、10、20 mg/L预处理组的 a 值分别为16.945、41.388、130.974,表明在5~20 mg/L预处理浓度范围内,管垢表面的可结合点位可能并未达到饱和,而不同Cr(VI)预处理浓度下的 b 值基本接近,证明Cr与结合点位间的亲和力不随腐蚀垢中重金属富集量的变化而改变,也印证了各实验组管垢成分的一致性。

Elovich方程是在准二级动力学的基础上假设吸附剂存在多相异质表面,可用于描述非均相快速解吸和慢速解吸叠加的扩散机制,不同预处理浓度下Elovich方程良好的拟合结果表明管垢表面具有高度的非均质性。模型中的参数 b 越小,由快速解吸向慢速解吸的转变过程越明显^[12],据此推断,低浓度预处理组管垢中的Cr释放在后期更趋向于慢速解吸。准二级动力学方程的 R^2 均小于0.9,表明管垢中的Cr释放并非简单的化学过程^[13]。

2.3 管道不同空间点位的水力状态及其水质特性

管垢的压力分布如图4所示。

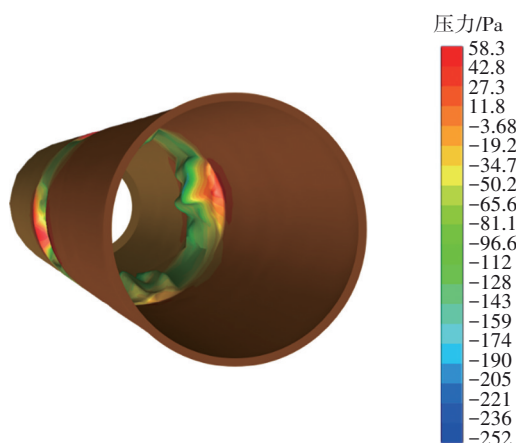


图4 管垢的压力分布

Fig.4 Pressure distribution of pipe scales

利用ANSYS软件完成了实验管道水体流速、管道内壁压力及水体压力的模拟分析。根据管道水体流速的模拟结果可知,管垢的存在使得管道过水

面积减小^[4],因此管道结垢部分的流速高于未结垢区域,最高可达0.59 m/s,而未结垢区域主体水的流速则为0.40 m/s左右。管垢的迎水面和背水面与管壁所围成的区域内稳态水的流速大多介于0.20~0.32 m/s,较低的流速可能会增大污染物与管垢的接触时间,加速污染物在管垢中的富集。压力与速度分布则呈现相反的趋势,结合图4分析发现,结垢区域的压力低于主体水流区域,此外由于管垢段的能量损失,水流经过管垢段后压力有所下降。管垢凸起的迎水面压力较高,可能导致管垢破裂使得内部的闭塞水释放到主体水中,进而影响管网水质。

综上所述,管道各空间点位水体因其不同的水力特性大致可分为管道中心的主体水、管垢背水面与管壁围成的稳态水和管垢内部的闭塞水。

为探究管道不同空间点位水体的水质,搭好实验装置后,先向管内通入自来水,运行24 h后取样检测主体水、稳态水和闭塞水的pH、阴离子浓度和重金属Cr浓度,结果如图5所示。

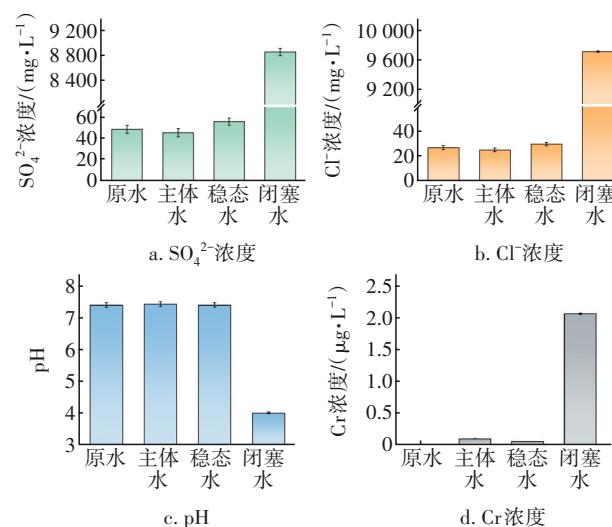


图5 管道中主体水、稳态水和闭塞水水质

Fig.5 Water quality indexes of bulk water, steady water and occluded water in pipes

由图5可知,主体水中的 SO_4^{2-} 和Cl⁻浓度相比原水略有降低,表明管道中的腐蚀产物对阴离子有一定的吸附作用。有研究发现^[14-15],水中的 SO_4^{2-} 会与管垢中的FeOOH生成 $(\text{FeO})_2\text{SO}_4$,还可能为管网中的硫酸盐还原菌所摄取,而Cl⁻能够取代管垢钝化层金属离子相互连接的氢键,从而吸附固定在管垢中。管垢背水面的低流速^[4]可能是导致稳态水中的 SO_4^{2-} 和Cl⁻浓度略大于主体水的直接原因。闭塞水

中则富含大量阴离子, SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度分别达到 8 853.52 和 9 703.36 mg/L, 远高于主体水中的浓度。这可能是由于闭塞区内发生了电化学腐蚀, 阳极溶解, 水中金属离子浓度随之增大, 然而腐蚀沉积膜具有阴离子选择性^[2], 使得主体水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 能够有效吸附在膜表面并渗透进入闭塞区以维持闭塞水的电中性, 而 Fe^{2+} 却不易向外迁移。此外, 管网中存在的嗜酸硫氧化菌在 pH=4.02 的闭塞水环境下更易生存, 可能将管道或管垢中的低价硫化物氧化为高价硫酸盐, 致使闭塞水中的 SO_4^{2-} 浓度过高。

主体水、稳态水与原水的 pH 相近, 约为 7.42, 而渗透和包裹在管垢内部的闭塞水的 pH 则远低于主体水。推测金属离子的大量水解是导致闭塞水酸化的主要原因^[16], 而闭塞环境使得水解产生的 H^+ 难以渗透进入主体水, 因此闭塞水的 pH 能够维持在 4.02 左右。

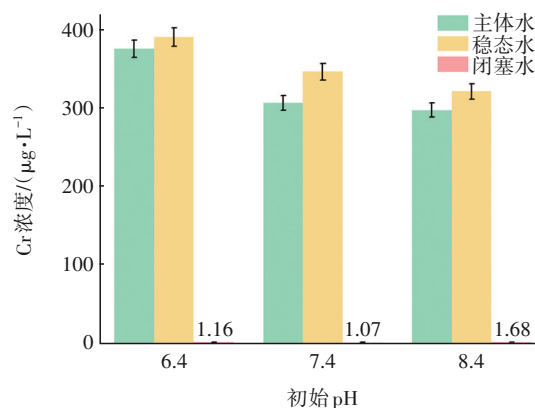
尽管原水中未检测到 Cr, 但实验管道的主体水和稳态水中 Cr 浓度分别为 0.10 和 0.06 $\mu\text{g/L}$ 。由表 2 可知, Cr 在各层管垢中均存在不同程度的富集, 可能在水力冲刷的作用下释放到主体水和稳态水中^[3], 而闭塞水中的重金属 Cr 浓度分别为主体水和稳态水的 20 和 34 倍, 这可能与闭塞水的低 pH 和高硫酸盐、高氯离子环境有关^[5]。

2.4 水质对管道不同位置铬释放的影响

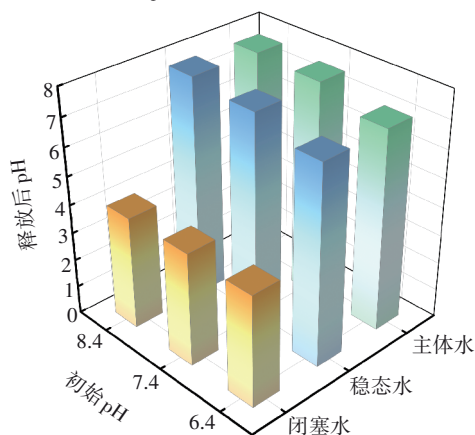
2.4.1 初始 pH

为保证管道可重复利用, 动态实验选取的初始 pH 为 6.4~8.4, pH 不同时管道不同位置的 Cr 释放情况如图 6(a) 所示。可知, 稳态水中的 Cr 浓度最大, 在初始 pH 为 6.4、7.4 和 8.4 的环境中释放浓度分别为 390.62、346.03、321.00 $\mu\text{g/L}$, 略大于主体水中 Cr 的释放浓度。根据 2.3 节的模拟结果, 稳态水处的低流速可能增大稳态水与管垢的接触时间, 从而导致初始 pH 不同时稳态水中 Cr 的释放量始终大于主体水。闭塞水中的 Cr 释放量始终远小于主体水和稳态水, 结合图 6(b) 中闭塞水释放后 pH 无明显变化, 推测闭塞水的封闭环境难以与外界进行物质交换, 吸附预处理阶段 Cr 溶液难以渗透进入闭塞区, 因此闭塞水中 Cr 释放量较小且受管道初始 pH 影响不显著。主体水和稳态水中的 Cr 释放量均随初始 pH 的增大而减小, 即酸性条件有利于 Cr 的释放, 而碱性条件抑制 Cr 的释放。Zhang 等人^[17]认为,

钢管管垢成分主要为针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$)、磁铁矿(Fe_3O_4), 在酸性条件下会发生溶蚀, 促进其中富集的 Cr 释放进入管网。Cr(VI) 在碱性条件下主要以 CrO_4^{2-} 的形式存在, CrO_4^{2-} 易与管垢中的重金属结合吸附在管垢上^[5], 因此碱性条件下 Cr 的释放量最小。



a. 初始 pH 不同时管道不同位置的 Cr 释放量



b. 释放后溶液中 pH 的变化

图6 初始 pH 不同时主体水、稳态水和闭塞水中的 Cr 释放量以及释放后溶液 pH 的变化

Fig.6 Release amount of Cr in bulk water, steady water, occluded water and change in pH in the solution after release under different initial pH

从图 6(b) 发现, 初始 pH 为 6.4、7.4 和 8.4 的主体水和稳态水释放后 pH 分别为 7.08 和 7.05、7.64 和 7.59、7.72 和 7.79, 主体水和稳态水释放后的 pH 相差不大, 且释放后的 pH 相比初始 pH 均趋向中性, 表明动态循环管道对 pH 具有一定的缓冲能力。管垢中存在一定量的碳酸盐和羟基, 对偏酸性原水具有缓冲作用。而 Li 等^[18]对内壁结垢的镀锌铁管进行静态浸泡发现, 实验初期管道中的 H^+ 浓度达到 10^{-5} ~ 10^{-4} mg/L, 可能是由于管垢中存在酸性物质, 结

合图5推测渗透在管垢中的少部分闭塞水使得动态循环管道对高pH具有一定的缓冲能力。

2.4.2 温度

温度对管道不同位置Cr释放的影响如图7所示。可知,与初始pH实验相似,受稳态水处的低流速和闭塞区的封闭环境影响,相同水质环境下,管道运行24 h时其不同位置Cr释放量由大到小的顺序为稳态水、主体水、闭塞水。随着温度从5℃升高到25℃,主体水、稳态水和闭塞水中的Cr释放量均逐渐增大。Zhang等^[19]对某自来水管网不同位置水中的重金属含量进行季节性检测,发现饮用水中Cr、As和Mn等含量在温度较高的夏季和秋季均高于春季和冬季,表1管道中的Cr浓度也呈现相同的规律。温度越高,金属离子的迁移速率越大,富集在管垢中的重金属更易吸热释放进入管网。以往研究^[20]发现,高温还会加速镀锌钢管的腐蚀和管垢中碳酸盐等沉淀的溶解,进而增加Cr的释放量。因此,管网中的Cr释放量与温度呈正相关,应关注温度较高时管网中可能存在的由Cr释放引发的水质问题。

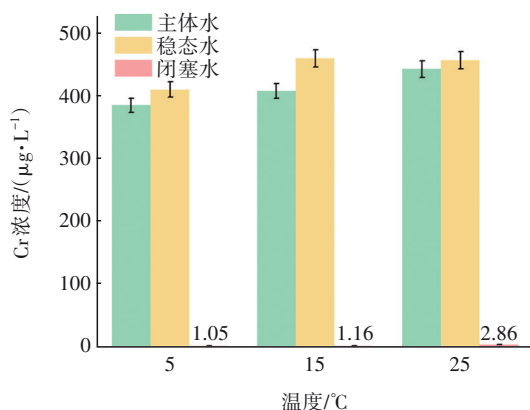


图7 温度不同时主体水、稳态水和闭塞水中的Cr释放量

Fig.7 Release amount of Cr in bulk water, steady water and occluded water under different temperatures

此外,对比图7中温度为15℃时流动状态下管道主体水与图2中10 mg/L的Cr(VI)预处理组静态浸泡24 h时的Cr浓度(两组实验水质条件相同),发现流动状态下Cr的释放量明显提升。相比滞流状态,流动状态下的水流剪切力能够加速管垢中Cr的释放^[21]。当管网处于夜间滞流状态时,管垢表面能够富集更多的重金属Cr,而当早高峰时段用户用水量增大,管道流速激增,管垢表面富集的Cr极有可能释放进入管网水中,因此,昼夜交替时段的管网

水质监测尤其是重金属指标需引起重视。

2.4.3 SO_4^{2-} 浓度

SO_4^{2-} 浓度对管道不同位置Cr释放的影响如图8所示。可知,相同水质环境下,管道运行24 h时其不同位置的Cr释放量由大到小的顺序仍为稳态水、主体水、闭塞水,其原因与2.4.1节的分析相似。 SO_4^{2-} 浓度越高,主体水、稳态水和闭塞水中的Cr释放量越大。当 SO_4^{2-} 浓度为250 mg/L时,主体水、稳态水和闭塞水中的Cr释放量分别是 SO_4^{2-} 浓度为50 mg/L的2.13、2.24和1.64倍。高浓度的 SO_4^{2-} 会促进管道内硫酸盐还原菌的增殖,硫酸盐还原菌的大量存在会加速管道腐蚀。付军等^[22]的研究结果同样证明,硫酸盐是加速管道腐蚀和导致“红水”现象产生的主要原因之一,而“红水”现象的发生往往伴随着管道内Fe、Mn等金属元素的释放。此外,Cr(VI)在溶液中一般以阴离子形式存在, SO_4^{2-} 与铬酸根离子间的竞争吸附^[19]也可能会加速管垢中Cr的释放。因此,保证供水管网的低硫酸盐水平对保障供水安全具有重要意义。

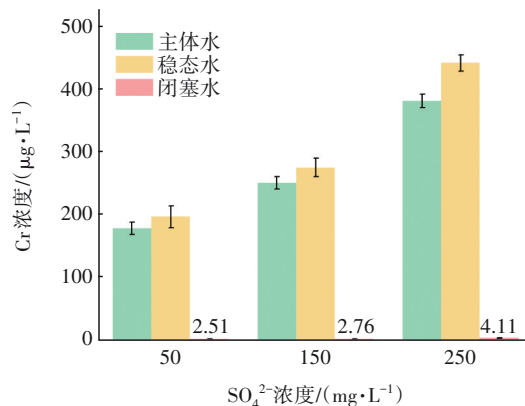


图8 SO_4^{2-} 浓度不同时主体水、稳态水和闭塞水中的Cr释放量

Fig.8 Release amount of Cr in bulk water, steady water and occluded water under different SO_4^{2-} concentrations

3 结论

① Fe是管垢的主要组成元素,水源水或水处理过程残留药剂中的Al、Mn和Ca在管垢中含量较高。除此以外,管垢各层也会吸附富集部分重金属污染物,如Cr、As、Pb等,且含量呈现由表层向疏松多孔层递减的规律。管网水力水质条件发生改变时,管垢中赋存的重金属污染物有一定释放风险。

② 在准二级动力学方程、Elovich动力学方程和双常数动力学方程中,双常数动力学方程用于描

述管垢中Cr的释放行为最为合理,管垢表面具有高度非均质性,其中Cr的释放过程较为复杂,且初始释放速率与管垢中的重金属富集量呈正相关。

③ 管道内不同位置水体中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度由大到小的顺序为闭塞水、稳态水、主体水,闭塞水中大量金属离子的存在和腐蚀沉积膜的阴离子选择性使得 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度最大,管垢背水面的低流速导致稳态水中的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度较大。主体水和稳态水的pH接近,闭塞水则呈强酸性,金属离子的大量水解和闭塞环境是导致闭塞水酸化的主要原因。闭塞水中的Cr浓度约为主体水和稳态水中的20和34倍,这与闭塞水的水质环境有关,如果管垢结构遭到破坏,其中的高浓度污染物极有可能进入管网水中,对管网水质构成威胁。

④ 受稳态水处的低流速和闭塞区的封闭环境影响,相同水质环境下管道不同位置的Cr释放量由大到小的顺序均为稳态水、主体水、闭塞水。水质条件对管道不同位置的Cr释放有相似的影响,酸性条件下管垢发生溶蚀,加速其中Cr的释放。水温与金属离子的迁移速率和管垢的溶解速率呈正相关,温度升高会促进Cr释放。 SO_4^{2-} 浓度越高,管道腐蚀越严重,且竞争吸附效应越明显,Cr释放量越大。因此,保证供水管网的中性偏碱、低硫酸盐水平能够有效抑制Cr释放。

⑤ 流动状态下Cr的释放量相比管垢的静态释放有明显提升,表明流动状态下水流剪切力的作用能够加速管垢中的Cr释放,而昼夜交替时段管网水力状态容易发生突变,促进管垢中的Cr释放,因此该时段的管网水质监测尤其是重金属指标需引起重视。

参考文献:

- [1] 史绵红,胡雅琴,张敏. 末梢水与水源水数据“倒挂”现象探讨[J]. 环境监控与预警, 2021, 13(5): 138-142.
SHI Mianhong, HU Yaqin, ZHANG Min. Discussion on the phenomenon of data inversion between the tap water and its source water [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2021, 13(5): 138-142(in Chinese).
- [2] 佟慧妍. 给水管网闭塞水中铸铁腐蚀机理研究[D]. 天津:天津大学, 2015: 11-31.
TONG Huiyan. Corrosion Mechanism of Cast Iron in

- Occluded Water in Drinking Water Distribution Systems [D]. Tianjin: Tianjin University, 2015: 11-31 (in Chinese).
- [3] LI M J, WANG Y H, LIU Z W, *et al.* Metal-release potential from iron corrosion scales under stagnant and active flow, and varying water quality conditions [J]. Water Research, 2020, 175: 115675.
- [4] TIAN Y M, PENG Z, LIU Y H, *et al.* Characteristics of vanadium release from layered steel pipe scales to bulk, steady and occluded water in drinking water distribution systems [J]. Science of the Total Environment, 2022, 838: 156465.
- [5] TIAN Y M, YU T T, SHEN J Y, *et al.* Cr release after Cr(III) and Cr(VI) enrichment from different layers of cast iron corrosion scales in drinking water distribution systems: the impact of pH, temperature, sulfate, and chloride [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(13): 18778-18792.
- [6] LI G W, DING Y X, XU H F, *et al.* Characterization and release profile of (Mn, Al)-bearing deposits in drinking water distribution systems [J]. Chemosphere, 2018, 197: 73-80.
- [7] 陈环宇,柳景青,魏宗元,等. 供水管网大口径管道管垢中污染物分布的径向差异[J]. 中国环境科学, 2015, 35(9): 2706-2712.
CHEN Huanyu, LIU Jingqing, WEI Zongyuan, *et al.* Radial differences in contaminant distribution in large-diameter pipe scales of main pipelines in drinking water distribution system [J]. China Environmental Science, 2015, 35(9): 2706-2712 (in Chinese).
- [8] GAO J L, LIU Q L, SONG L Z, *et al.* Risk assessment of heavy metals in pipe scales and loose deposits formed in drinking water distribution systems [J]. Science of the Total Environment, 2019, 652: 1387-1395.
- [9] PAN L L, LI G W, LI J L, *et al.* Heavy metal enrichment in drinking water pipe scales and speciation change with water parameters [J]. Science of the Total Environment, 2022, 806: 150549.
- [10] BOOSTANI H R, NAJAFI-GHIRI M, AMIN H, *et al.* Zinc desorption kinetics from some calcareous soils of orange (*Citrus sinensis* L.) orchards, southern Iran [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2019, 65(1): 20-27.
- [11] REYHANITABAR A, GILKES R J. Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils [J]. Geoderma, 2010, 154(3/4): 289-293.
- [12] 张婷婷,杨艳玲,李星,等. 粉末活性炭对偶氮染料的

- 吸附特性及作用机制[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(12): 2938–2947.
- ZHANG Tingting, YANG Yanling, LI Xing, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of azo dyes by powdered activated carbon [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(12): 2938–2947 (in Chinese).
- [13] 马明明, 何成毅, 崔淑慧, 等. 基于零流电位法的氯吡啶分子印迹聚合物印迹吸附[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(5): 1008–1015.
- MA Mingming, HE Chengyi, CUI Shuhui, *et al.* Imprinted adsorption of forchlorfenuron by molecular imprinted polymer based on zero-current potential method [J]. Chemical Research and Application, 2022, 34(5): 1008–1015 (in Chinese).
- [14] 李维珍. 供水管网铸铁管材的阴极保护研究[D]. 天津: 天津大学, 2017: 50–56.
- LI Weizhen. Study on Cathodic Protection of Cast Iron in Drinking Water Distribution Systems [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017: 50–56 (in Chinese).
- [15] 周雪. 氯离子对供水管网重金属释放的影响及淡化海水铁释放控制研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019: 38–53.
- ZHOU Xue. Effect of Chloride on Heavy Metal Release from Water Distribution System and Control of Iron Release from Desalinated Seawater [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019: 38–53 (in Chinese).
- [16] TONG H Y, HU X S, ZHAO P, *et al.* Iron corrosion in occluded water in drinking water distribution systems [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14(11): 10213–10226.
- [17] ZHANG H, LIU Y K, WANG L B, *et al.* Iron release and characteristics of corrosion scales and bacterial communities in drinking water supply pipes of different materials with varied nitrate concentrations [J]. Chemosphere, 2022, 301: 134652.
- [18] LI M J, LIU W Z, CHEN Y C, *et al.* Characteristics of iron corrosion scales and water quality variations in drinking water distribution systems of different pipe materials [J]. Water Research, 2016, 106: 593–603.
- [19] ZHANG S N, TIAN Y M, GUO H, *et al.* Study on the occurrence of typical heavy metals in drinking water and corrosion scales in a large community in northern China [J]. Chemosphere, 2022, 290: 133145.
- [20] LI M J, LIU Z W, CHEN Y C, *et al.* Effects of varying temperatures and alkalinities on the corrosion and heavy metal release from low-lead galvanized steel [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(2): 2412–2422.
- [21] PENG C, HUANG Y Y, YAN X C, *et al.* Effect of overlying water pH, temperature, and hydraulic disturbance on heavy metal and nutrient release from drinking water reservoir sediments [J]. Water Environment Research, 2021, 93(10): 2135–2148.
- [22] 付军, 周斌, 滕曼. 含氯胺水管网输配过程中红水现象的产生机理[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2575–2581.
- FU Jun, ZHOU Bin, TENG Man. Study on the mechanism of red water phenomenon during drinking water distribution by chloramination disinfection [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2575–2581 (in Chinese).

作者简介: 刘菁(1998–), 女, 山西忻州人, 硕士研究生, 主要研究方向为供水管网水质安全。

E-mail: liujing610@tju.edu.cn

收稿日期: 2022-06-21

修回日期: 2022-10-17

(编辑: 任莹莹)