

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.13.007

不同消毒方式对供水管段腐蚀的影响

黄慧婷, 邹放, 王敏, 顾军农

(北京市自来水集团有限责任公司技术研究院 北京市供水水质工程技术研究中心, 北京 100192)

摘要: 为了了解不同消毒方式(紫外消毒、紫外-氯联合消毒、氯消毒)对管段出水水质及管段腐蚀的影响,在某水厂构建了一套管网系统中试装置进行研究。根据管垢形貌特征的变化发现,氯消毒方式下管垢的形成时间比紫外-氯消毒方式下要短;另外,管垢组分分析结果显示,在紫外消毒和紫外-氯联合消毒两种方式下,管垢各组分之间存在 $\alpha\text{-FeOOH}/(\gamma\text{-FeOOH}+\beta\text{-FeOOH}+\text{Fe}_3\text{O}_4)>1$ 的关系,这表明紫外消毒和紫外-氯消毒两种方式可抑制管网腐蚀。

关键词: 饮用水; 紫外消毒; 氯消毒; 紫外-氯联合消毒; 供水管网腐蚀

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)13-0042-04

Influence of Different Disinfection Methods on Corrosion of Water Supply Pipe

HUANG Hui-ting, ZOU Fang, WANG Min, GU Jun-nong

(Beijing Engineering Research Center for Drinking Water Quality, Technology Institute of Beijing Waterworks Group Co. Ltd., Beijing 100192, China)

Abstract: A pilot-scale device of pipe network system was constructed in a water treatment plant in order to investigate the influence of different disinfection methods (UV disinfection, UV/chlorine disinfection and chlorination) on the drinking water quality and pipe corrosion. According to the morphological characteristics of the pipe scale, the scale formation time of chlorination was shorter than that of UV/chlorine disinfection. In addition, the analysis of pipe scale components in both UV disinfection and UV/chlorine disinfection showed that the ratio of $\alpha\text{-FeOOH}$ to $\gamma\text{-FeOOH}+\beta\text{-FeOOH}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ was greater than 1, indicating that the UV disinfection and UV/chlorine disinfection inhibited the corrosion of the pipe network.

Key words: drinking water; UV disinfection; chlorination; UV/chlorine disinfection; corrosion of water supply pipe network

目前虽然自来水厂出厂水水质都符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)要求,但是出厂水在管网输送和水池(箱)储存过程中,管网与其输送的水体构成一个庞大复杂的“反应器”,在其中会发生一系列的物化和生化反应,从而导致消毒剂衰减、细菌滋生、水质变差^[1]。因此,消毒作为水处理的最

后环节,对管网水的水质安全起到了至关重要的作用。当前,最常用的消毒方式是采用次氯酸钠进行消毒,该消毒方式操作简单且价格低廉,但是由于次氯酸钠本身的强氧化性会对金属管材造成腐蚀,人们逐渐把视线转移到了联合消毒工艺,如紫外线与次氯酸钠联合消毒。紫外线作为预处理强化次氯酸

基金项目:北京市科委项目(Z201100008220003)

钠消毒,不仅可提高灭菌率,杀灭对次氯酸钠具有较强抗性的致病微生物^[2],还可以降低次氯酸钠的初始投加量。笔者以搭建在某水厂的消毒管网中试装置系统为研究对象,借助X射线衍射(XRD)、X射线荧光光谱(XRF)、扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)等技术手段,探究了不同消毒方式对铸铁管段出水水质及管段腐蚀的影响,以期为保障管网的水质安全及延长管网使用寿命提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

紫外-氯联合消毒管网试验装置由手动控制系统开关、进水蠕动泵流量、加药泵的泵速调节及紫外设备的开启,紫外设备连接在某水厂的炭池出水箱后,该紫外设备选用的是特洁安的PRO10(低压汞灯)。该套管网试验装置的管段均为无内防腐的1 m长的DN50铸铁管,所用消毒剂为次氯酸钠溶液,试验装置的工艺流程如图1所示。

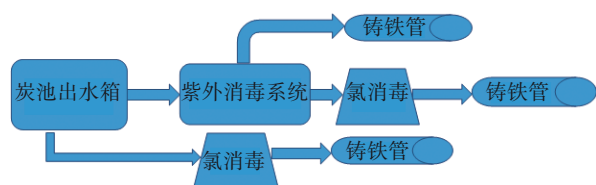


图1 中试系统的工艺流程

Fig.1 Flow chart of pilot process

1.2 试验样品的采集及处理

试验样品采集主要包括水样的采集和管垢样品的采集。试验装置共设有5个水样采集点:系统进水(某水厂的炭池出水)、紫外消毒系统出水以及采用不同消毒方式后铸铁管段的出水。管壁管垢样品的采集:分别在系统稳定运行10个月和15个月时将管段拆卸下来进行采集。管垢样品一经采集,马上运送至实验室,将其在厌氧培养箱内按照其形状特征分类(可分层的分层处理,不可分层的整体研磨),用玛瑙研钵磨制成粉,进行XRD、XRF、SEM-EDS等表征测试。所有处理好的管垢样品放入自封袋中,做好标记,-20℃冷冻过夜,再经真空冷冻干燥后立即测试。

2 试验结果与分析

2.1 不同消毒方式下管段出水中的铁浓度

试验期间,不同消毒方式下管段出水中的溶解性总铁浓度如图2所示。可以看出,采用紫外消毒、紫外-氯消毒、氯消毒方式的管段出水溶解性总铁

平均浓度分别为0.024、0.026、0.028 mg/L。采用单因素方差分析方法对3种消毒方式下的出水溶解性总铁浓度数据进行统计分析,结果显示,组间偏差平方和为0.000 2,组内偏差平方和为0.006 725, F 值为0.669 145, F -crit值为3.204 317, P -value为0.517 168, P -value>0.05且 $F<F$ -crit,表示没有显著差异,由此可知,不同消毒方式下管段出水中的溶解性总铁浓度无显著差异。

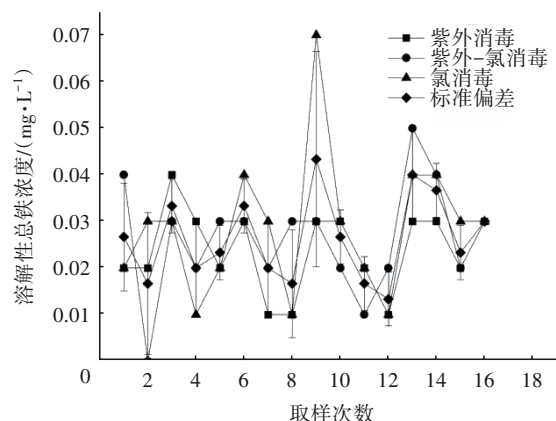


图2 不同消毒方式下管段出水中的溶解性总铁浓度

Fig.2 Total dissolved iron in effluent of pipe section under different disinfection methods

2.2 不同消毒方式下管垢的结构与形貌

一般来说,腐蚀过程中铁离子释放进入水体或再沉淀形成腐蚀垢,腐蚀垢的主要成分有针铁矿(α -FeOOH)、纤铁矿(γ -FeOOH)、磁铁矿(Fe_3O_4)、方解石(CaCO_3)、四方纤铁矿(β -FeOOH)等。

2.2.1 管垢的结构

采用XRF技术测定不同消毒方式下供水管段管垢的主要元素组成。在紫外消毒方式下,运行10个月后,管垢中主要有Fe、Ca、Si、Cl、Al元素,含量分别为53.62%、2.82%、0.624%、0.306%、0.144%;运行15个月后,主要元素种类没有变化,含量分别变为54.68%、3.22%、0.634%、0.144%、0.139%,主要的两种元素Fe和Ca的含量略有增加。

在紫外-氯消毒方式下,运行10个月后,管垢中主要有Fe、Ca、Si、Cl、Mg元素,含量分别为52.74%、3.66%、0.662%、0.259%、0.095 2%;运行15个月后,管垢中的主要元素变为Fe、Ca、Si、Zn、Al,含量分别为48.73%、3.68%、1.25%、1.96%、0.131%,可以看出,管垢中的核心元素铁的含量有一定程度的降低,降幅为4.01%。

在氯消毒方式下,运行10个月后,管垢中主要有Fe、Ca、Si、Cl、Al元素,含量分别为48.56%、5.34%、0.912%、0.32%、0.165%;运行15个月后,管垢中的主要元素变为Fe、Ca、Si、Al、Mg,含量分别为41.41%、7.25%、1.62%、0.467%、0.29%,可以看出,相较紫外-氯消毒方式,管垢中的核心元素铁的含量降低更加明显,降幅达到7.15%。

综上可知,只有紫外消毒方式下的管垢元素组分在不同运行时长下未发生变化,而在其他两种消毒方式下,管垢的元素组分随着运行时间的延长会发生一定的变化,推断认为这种变化与添加的次氯酸钠消毒剂有关。

2.2.2 管垢的形貌

不同消毒方式下管垢的形貌特征如图3所示。

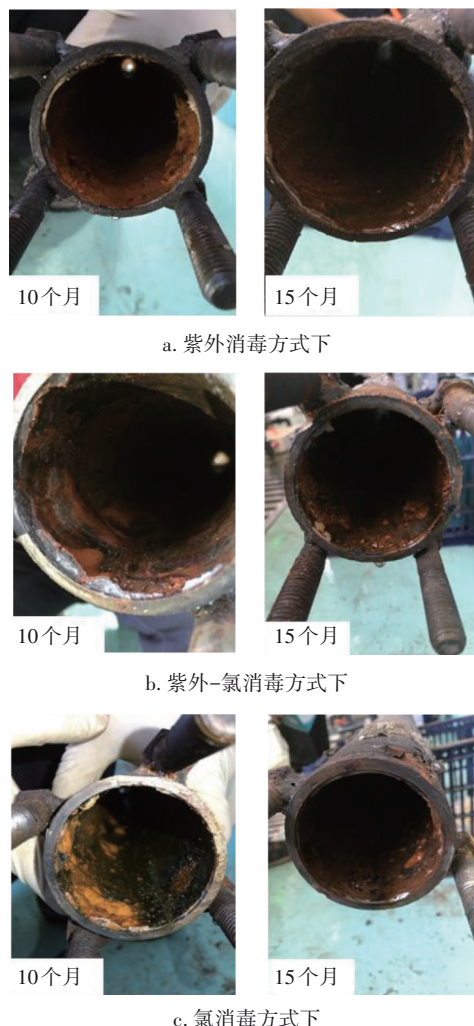


图3 不同消毒方式下的管垢形貌

Fig.3 Appearance of pipe scale under different disinfection methods

根据瘤垢的外观形貌一般分为腐蚀瘤状垢、表面薄层垢和中空瘤状垢三类。腐蚀瘤状垢一般分为表面松散层、致密硬壳层和多孔疏松内壳层;表面薄层垢一般表面相对平滑,厚度很薄,只有少量的瘤状垢分布在管壁上;中空瘤状垢的腐蚀层很薄,只有一层较硬的外壳,内部中空。从图3可以看出,紫外消毒方式下的管垢属于表面薄层垢,紫外-氯消毒方式和氯消毒方式下的管垢属于腐蚀瘤状垢。

对不同消毒方式下的管垢进行扫描电镜分析,结果如图4所示。

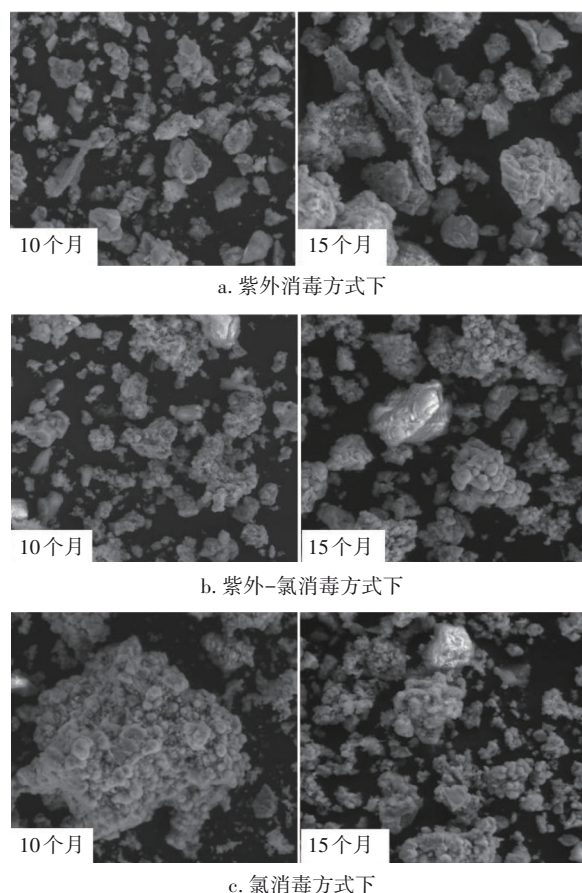


图4 不同消毒方式下管垢的扫描电镜图片

Fig.4 SEM pictures of pipe scale under different disinfection methods

从图4(a)可以看出,在紫外消毒方式下,管段运行10个月后管垢较小且较分散,再稳定运行5个月后,管垢聚集得较紧密,形成了较大的块状结构。从图4(b)可以看出,在紫外-氯消毒方式下,管段运行10个月后管垢凝结成比较小的球状结构和块状结构,再稳定运行5个月后,管垢明显变大。从图4

(c)可以看出,在氯消毒方式下,管段运行10个月管垢的形态近似于紫外-氯消毒方式下管段运行15个月的管垢形态,由此看出管垢的形态是由片状结构向球状结构发展,球状结构较片状结构更加稳定。因此,氯消毒方式下管垢的形成时间比紫外-氯消毒方式下更短。

另外,采用XRD技术检测不同消毒方式下的管垢组分,结果见表1。

表1 不同消毒方式下管垢的组分

Tab.1 Components of pipe scale under different disinfection methods %

项 目	紫外消毒		紫外-氯消毒		氯消毒	
	10个月	15个月	10个月	15个月	10个月	15个月
α -FeOOH	34	38	37	35	18	18
γ -FeOOH	18	2	17	9	21	9
Fe_3O_4	12	17	14	10	7	7
CaCO_3	36	25	32	41	54	57
β -FeOOH				5		9

管垢的主要组分包括针铁矿(α -FeOOH)、纤铁矿(γ -FeOOH)、磁铁矿(Fe_3O_4)、方解石(CaCO_3)和四方纤铁矿(β -FeOOH)。其中,管垢组分中会出现一定比例的方解石(CaCO_3),这主要是因为随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物层会加厚,细菌呼吸积累的 CO_2 会与水中的 Ca^{2+} 反应生成 CaCO_3 。四方纤铁矿(β -FeOOH)的形成需要 Cl^- 或 F^- ,所以 Cl^- 含量较多的水质环境容易产生 β -FeOOH^[3]。研究发现,在有氧条件下, α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH最终都能经过一系列的反应转化成 Fe_3O_4 ,但是相互之间的转化顺序不同,优先顺序如下: β -FeOOH> γ -FeOOH>> α -FeOOH,主要原因是这几种物质转化的反应时间不同, β -FeOOH、 γ -FeOOH、 α -FeOOH与 Fe^{2+} 在室温下反应生成 Fe_3O_4 分别需要24、48、720 h^[4]。所以 α -FeOOH和 Fe_3O_4 是比较稳定的腐蚀产物,而 β -FeOOH和 γ -FeOOH是相对不稳定的腐蚀产物,二者在一定条件下可转化为 α -FeOOH或 Fe_3O_4 。研究表明,当 α -FeOOH/(γ -FeOOH+ β -FeOOH+ Fe_3O_4)>1时,对管段的腐蚀有抑制作用^[5]。根据本试验的管垢组分检测结果可以看出,在紫外消毒方式和紫外-氯联合消毒方式下,管垢各组分之间存在

在 α -FeOOH/(γ -FeOOH+ β -FeOOH+ Fe_3O_4)>1的关系,由此表明采用这两种消毒方式对管段腐蚀有抑制作用。

3 结论

① 在不同的运行周期,管垢形貌特征的变化反映出,氯消毒方式下管垢的形成时间比紫外-氯消毒方式下更短。

② 在紫外消毒方式以及紫外-氯消毒方式下,管垢各组分之间存在 α -FeOOH/(γ -FeOOH+ β -FeOOH+ Fe_3O_4)>1的关系,表明这两种消毒方式对管段腐蚀有抑制作用。

参考文献:

- [1] 林涛. 给水管网水质及管壁生物膜细菌学研究[D]. 天津:天津大学,2008.
LIN Tao. Research on the Bacteria of Water Quality and Pipeline Biofilm in Water Supply Network [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008 (in Chinese).
- [2] GILBOA Y, FRIEDLER E. UV disinfection of RBC-treated light greywater effluent: kinetics, survival and regrowth of selected microorganisms [J]. Water Research, 2008, 42(4/5):1043-1050.
- [3] RÉMAZEILLES C, REFAIT P. On the formation of β -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments [J]. Corrosion Science, 2007, 49 (2): 844-857.
- [4] ISHIKAWA T, KONDO Y, YASUKAWA A, et al. Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides [J]. Corrosion Science, 1998, 40 (7): 1239-1251.
- [5] JIN J, WU G, GUAN Y. Effect of bacterial communities on the formation of cast iron corrosion tubercles in reclaimed water [J]. Water Research, 2015, 71: 207-218.

作者简介:黄慧婷(1984-),女,北京人,硕士,高级工程师,主要研究方向为饮用水安全技术。

E-mail:angel8026@aliyun.com

收稿日期:2020-07-29

修回日期:2020-09-25

(编辑:刘贵春)