

王 龙,张 卉,张 珊,等.流速、pH 值、硫酸根和碱度耦合变化对管网铁释放的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):124-131.

Wang L, Zhang H, Zhang S, et al. Coupling effects of flow rate, pH value, sulfate, and alkalinity on iron release from drinking water distribution systems [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):124-131.

流速、pH 值、硫酸根和碱度耦合变化对管网铁释放的影响

王 龙,张 卉*,张 珊,苗梓怡,刘 卓,范明洲,贾培馨,冯永嘉 (西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西 西安 710055)

摘要: 当饮用水水质和水力条件发生变化时,给水管网中管垢和水相之间的固液平衡会被破坏,引起铁释放,造成饮用水的二次污染.本文通过建立动态模拟系统,重点分析了流速(v)、pH 值、硫酸根(SO_4^{2-})和碱度(Alk)耦合变化影响下的给水管网铁释放过程,并运用主成分回归法构建了铁释放预测模型.结果表明,在 $v=0.12\text{m/s}$ 、 $\text{pH}=6.5$ 、 $C_{\text{SO}_4^{2-}}=250\text{mg/L}$ 、 $\text{Alk}=100\text{mg/L}$ CaCO_3 的条件下,钢管和铸铁管总铁浓度达到最大,分别为 1.423mg/L 和 0.184mg/L ;2 种管道腐蚀产物中均存在大量片状和散射球状结构,主要成分均为 $\alpha\text{-FeOOH}$,且实验后钢管和铸铁管管垢中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 Fe_2O_3 含量增加, Fe_3O_4 含量减少;预测模型表明,总铁浓度与 pH 值和 Alk 呈负相关关系,与 SO_4^{2-} 和 v 呈正相关关系,四种因素的影响程度排序为 $v > \text{pH} > \text{Alk} > \text{SO}_4^{2-}$.

关键词: 给水管网; 管垢; 铁释放; 黄水

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0124-08

Coupling effects of flow rate, pH value, sulfate, and alkalinity on iron release from drinking water distribution systems.

WANG Long, ZHANG Hui*, ZHANG Shan, MIAO Zi-yi, LIU Zhuo, FAN Ming-zhou, JIA Pei-xin, FENG Yan-jia (School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Shanxi Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 124-131

Abstract: When drinking water quality and hydraulic conditions change, the solid-liquid balance between pipe scales and water in drinking water distribution systems (DWDSs) will be destroyed, causing iron release and secondary pollution of drinking water. In this paper, dynamic experimental systems were set up to analyze the process of iron release in DWDSs under coupled changes of flow rate (v), pH, sulfate (SO_4^{2-}), and alkalinity (Alk). Principal component regression was used to establish the model for predicting the release of iron. The results indicated that under the condition of $v=0.12\text{m/s}$, $\text{pH}=6.5$, $[\text{SO}_4^{2-}]=250\text{mg/L}$, and $\text{Alk}=100\text{mg/L}$ CaCO_3 , the total iron concentrations in steel and cast iron pipes reached the maximum of 1.423mg/L and 0.184mg/L , respectively. A large amount of flaky and scattered spherical structures were observed in steel and cast iron pipe scales, with $\alpha\text{-FeOOH}$ being the main component. After the experiment, the contents of $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, and Fe_2O_3 in both pipe scales increased, while those of Fe_3O_4 decreased. The predictive model showed that the total iron concentrations were negatively correlated with pH and Alk, and positively correlated with SO_4^{2-} and v . The order of the influences of the four factors was: $v > \text{pH} > \text{Alk} > \text{SO}_4^{2-}$.

Key words: drinking water distribution system; corrosion scale; iron release; yellow water

给水管网是城市基础设施的重要组成部分,据统计^[1],2022 年我国给水管网总长度已达 110.2 万 km,其中,铁质管道的占比达 69.7%^[2].铁质管道在长期的使用过程中,会在内壁生成大量管垢.当水质或水力条件发生突变时,管垢结构会遭到破坏,引起铁释放,导致“黄水”现象^[3-5].

消毒剂、流速(v)、pH 值、硫酸盐(SO_4^{2-})和碱度(Alk)是影响管网铁释放的重要因素^[6-8].其中,消毒剂和 SO_4^{2-} 浓度的提高能够促进铁的释放,pH 值和 Alk 的增大则对铁释放起抑制作用,而流速对铁释放的影响则尚不确定.消毒剂大都具有氧化性,其浓度的提高会加剧管道腐蚀,进而导致更多的铁被释放

到水中^[9]; SO_4^{2-} 浓度增加会导致管道中相对厌氧条件的产生,从而促进铁释放^[10-11];pH 值和 Alk 的提高会促进铁的氢氧化物的形成,从而在管垢表面形成保护性涂层,抑制铁释放^[12];流速的提高一方面可以提升水中溶解氧浓度,抑制铁释放,另一方面也会造成管垢保护层的脱落,形成颗粒性铁释放^[13-14].

尽管国内外已经开展了大量上述因素变化下的管网铁释放研究,提出了相应的铁释放机理,然而,

收稿日期: 2024-06-03

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目(2021JZ-50);陕西省教育厅青年创新团队建设科研计划项目(21JQ065)

* 责任作者, 副教授, zhanghui@xauat.edu.cn

已有研究主要针对的是单一因素变化下的铁释放,并未对多因素耦合影响下的铁释放行为进行系统分析。由于不同因素对铁释放的影响具有复杂的非线性特征,其相互作用可能会对铁释放产生增强、削弱或者相反的效果,因此,应开展不同因素复合变动下的给水管网铁释放研究,以进一步完善相关理论体系。

本文以实际给水钢管和铸铁管为研究对象,通过建立动态模拟实验系统,探究了 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 耦合变化下的铁释放过程,结合 Larsen 指数和碳酸钙沉淀势(CCPP)分析了铁释放过程,利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪技术(XRD)分析了管垢特性变化,并在此基础上,建立了基于主成分回归(PCR)的铁释放预测模型,以期完善管网铁释放机理与控制理论体系奠定基础。

1 材料与方法

1.1 动态模拟实验系统

采集的实验管道均来自北方某城市实际给水

管网,材质为碳钢管和灰口铸铁管,均无内衬,管径为 100mm,管龄超过 15a,钢管和铸铁管内壁存在明显腐蚀管垢。钢管管垢呈黄褐色的块状结构,分布松散;铸铁管管垢形状多样,且质地坚硬不易脱落。

利用实验管道搭建动态模拟实验系统,如图 1 所示。为了方便安装,将管道切割为 200mm 的管段,管段两边加盖玻璃板密封,管段之间用硅胶管连接形成钢管和铸铁管回路,每个回路由两个材质相同的管段组成。具体组建方法参见文献[15]。系统完整的运行时间设置为 48h,以模拟实际管网中的最不利情况。

1.2 实验内容与方法

1.2.1 实验用水的制备 以实验室自来水为基础,配制实验用水。自来水水质如表 1 所示。调节离心泵流速达到实验所需的水流速度;利用盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)调节 pH 值,硫酸钠(Na_2SO_4)和碳酸氢钠(NaHCO_3)分别调整 SO_4^{2-} 浓度和碱度,以达到实验用水水质。

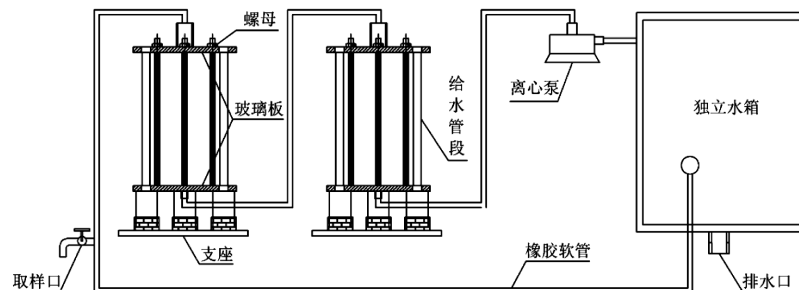


图 1 动态模拟实验系统装置

Fig.1 Dynamic experimental system

表 1 实验用水水质概况

Table 1 Tap water quality

溶解氧(mg/L)	ORP(mV)	电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	浊度(NTU)	硫酸盐(mg/L)	总碱度(mg/L CaCO_3)	Fe(mg/L)	余氯(mg/L)
9.24	280.40	121.5	8.28	0.40	16.80	59.90	0.038	0.05

表 2 实验组别

Table 2 Experimental group

实验组	v (m/s)	pH 值	SO_4^{2-} (mg/L)	Alk(mg/L CaCO_3)
1	0.04	6.50	50	100
2	0.08	7.50	50	200
3	0.12	8.50	50	300
4	0.08	6.50	150	100
5	0.12	7.50	150	200
6	0.04	8.50	150	300
7	0.12	6.50	250	100
8	0.04	7.50	250	200
9	0.08	8.50	250	300

1.2.2 各因素耦合变化下的铁释放实验 各因素设置如下水平:(1) $v=0.04$ 、 0.08 和 0.12m/s ;(2)pH=6.5、7.5 和 8.5;(3) $C_{\text{SO}_4^{2-}}=50$ 、150 和 250mg/L ;(4)Alk=100、200 和 300mg/L CaCO_3 。根据正交实验设计方法得到 $L_9(3^4)$ 正交测试表,实验组别如表 2 所示。总共包括 9 组实验,每组实验的完整周期为 10d,每隔 46h 换水,首先向水箱中加入一定量的实验用水,开泵运行 38h 后,关闭水泵,使实验系统停滞 8h,然后从取水龙头处取样,检测出水总 Fe 浓度,结束后换水进行下

一周期实验.水质指标和检测方法见表 3.

表 3 水质检测方法

Table 3 Measurement methods of water quality parameters

指标	检测方法及仪器	仪器型号	生产厂家
pH 值	多参数水质分析仪	HQ30d	美国 HACH
DO	多参数水质分析仪	HQ30d	美国 HACH
ORP	多参数水质分析仪	HQ30d	美国 HACH
电导率	多参数水质分析仪	HQ30d	美国 HACH
浊度	便携式浊度仪	2100P	美国 HACH
碱度	酸碱指示剂滴定法	/	/
硫酸盐	铬酸钡沉淀法	UV2800A	上海尤尼柯公司
总铁	邻菲罗啉分光光度法	UV2800A	上海尤尼柯公司
二价铁	邻菲罗啉分光光度法	UV2800A	上海尤尼柯公司

1.3 管垢特征分析

使用 DZ-2BC 型冷冻干燥机对实验前后管道管垢进行干燥,使用 Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM,Zeiss,Germany)对干燥后管垢表面微观结构进行扫描分析.使用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD,Rigaku,Japan)对样品表面进行扫描分析.使用 Jade6.0 软件拟合 XRD 结果,分析管垢晶体结构,采用标准峰强度比较法对管垢进行物相半定量分析.

1.4 基于主成分回归的铁释放预测模型

以出水总铁浓度为因变量,选取 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 为自变量.由于自变量之间存在共线性,在这种情况下,自变量会给模型提供重复信息,导致模型失真.因此,采用主成分分析法(PCA)对原始自变量进行降维.PCA 通过正交性原理和方差最大化原理确保得到的主成分之间相互正交,避免信息重复,同时确保主成分具有最大的方差,即包含了原始自变量中最多的信息.通过这种方法,减少了变量数量,提高了模型的稳定性和解释性.利用 SPSS 软件对原始自变量进行降维,获得如表 4 所示的成分矩阵和主成分特征值.

表 4 铁释放模型降维后的成分矩阵和特征值

Table 4 Component matrix and eigenvalue after

变量	主成分 1	主成分 2
v	P_{v1}	P_{v2}
pH 值	P_{pH1}	P_{pH2}
SO_4^{2-}	P_{s1}	P_{s2}
Alk	P_{Alk1}	P_{Alk2}

主成分 Z_1 特征值为 λ_1 ,主成分 Z_2 特征值为 λ_2

每个变量在主成分中的权重 G_{ij} 为:

$$G_{ij} = \frac{P_{ij}}{\sqrt{\lambda_j}} \tag{1}$$

Z_1 的表达式为:

$$Z_1 = G_{11} \cdot P_{11} + G_{21} \cdot P_{21} + G_{31} \cdot P_{31} + G_{41} \cdot P_{41} \tag{2}$$

Z_2 的表达式为:

$$Z_2 = G_{12} \cdot P_{12} + G_{22} \cdot P_{22} + G_{32} \cdot P_{32} + G_{42} \cdot P_{42} \tag{3}$$

式中: Z_1 是数据中解释方差最大的成分; Z_2 是数据中解释剩余方差最大的成分,并且与 Z_1 正交.

根据得到的新变量(Z_1 和 Z_2),采用多元线性回归法建立铁释放模型,其形式为:

$$Fe = K \cdot pH^{a1} \cdot [SO_4^{2-}]^{a2} \cdot Alk^{a3} \cdot v^{a4} \tag{4}$$

由于多元线性回归模型中自变量的单位不同,得到的线性回归系数之间量纲不同,只能用于解释自变量对因变量的作用,无法比较自变量之间的相对重要性.因此,需要通过对自变量进行标准化转换,以减少单位的影响^[16].

首先,将铁释放模型(式(4))两边取对数,得到线性铁释放模型为:

$$\text{LogFc} = a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + k \tag{5}$$

式中: X_i 为自变量, a_i 为自变量回归系数, $i=1,2,3,\dots,n,n$ 为自变量个数.

然后,对线性模型中的自变量进行标准化:

$$Z_i = \frac{X_i - \text{Mean}(X_i)}{\text{Std}(X_i)} \tag{6}$$

式中: Z_i 为标准化后的自变量, $\text{Mean}(X_i)$ 为自变量 X_i 的均值, $\text{Std}(X_i)$ 为自变量 X_i 的标准差.

最后,对自变量回归系数进行标准化:

$$\beta_i = \frac{a_i}{\text{Std}(X_i)} \tag{7}$$

式中: β_i 为标准化系数.

2 结果与分析

2.1 管垢特性变化

图 2 表明了 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 耦合变化前后钢管和铸铁管的管垢微观形貌.钢管和铸铁管的初始管垢中均存在大量片状(Fe_3O_4)和散射球状结构($\alpha\text{-FeOOH}$)^[17-18].水力和水质参数耦合变化后,2 种管道管垢表面的孔隙率明显增大,钢管管垢主要以球状结构和针状结构为主($\alpha\text{-FeOOH}$),还出现大量的花簇结构($\gamma\text{-FeOOH}$);与钢管的管垢变化类似,铸铁管管垢中同样出现大

量棉球状结构(α -FeOOH)以及砂质状结构(γ -FeOOH)^[19-20].

水力和水质参数耦合变化前后,钢管和铸铁管管垢组成相同,主要晶体包括 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 ^[12]. 实验前,钢管和铸铁管管垢中 α -FeOOH 峰值强度极其显著,为 2 种管垢的主要成分,与 SEM 分析结果和以往研究结果一致^[21]. 钢管管垢中 Fe_3O_4 出峰强度相对较高,而铸铁管管垢中 SiO_2 出峰强度则相对较高,两种物质均具有高硬度和化

学稳定性,其可以提高管垢的致密性和硬度^[11,19]. 管垢中的 γ -FeOOH 与 α -FeOOH 相比,稳定性较差,具有松散的多孔结构,吸附性较强,能够吸附水中的有机物和重金属离子^[20]. $CaCO_3$ 和 Fe_2O_3 也是铁腐蚀产物中的常见物质^[22],可以在管垢表面形成保护层,从而降低管道腐蚀的风险. 实验后,管垢中 α -FeOOH 和 γ -FeOOH 出峰点增多,而 Fe_3O_4 出峰强度显著降低,出峰点数量减少,表明管垢稳定性可能有所下降,即管垢铁释放风险增加.

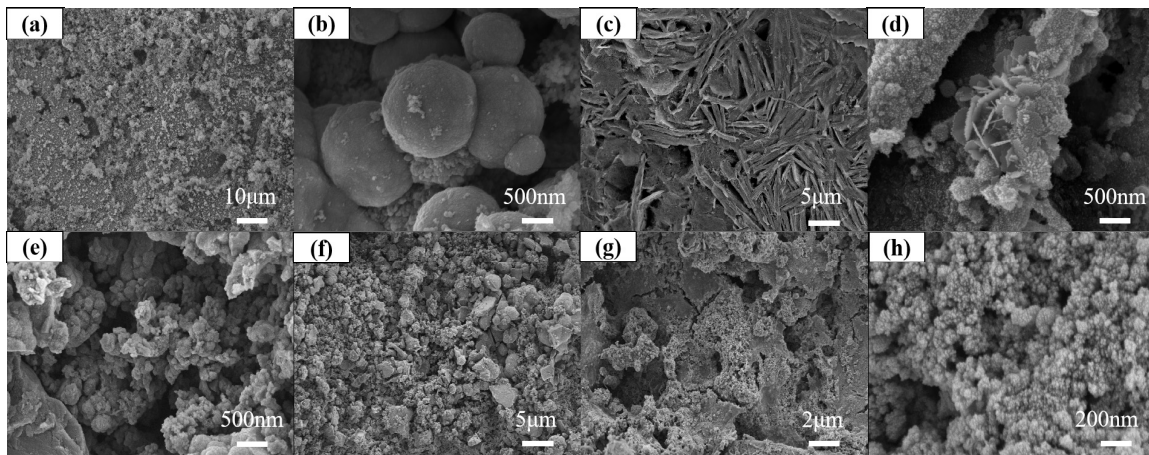


图 2 管垢微观形貌

Fig.2 Micromorphology of pipe scales

(a)、(b)实验前钢管;(c)、(d)实验前铸铁管;(e)、(f)实验后钢管;(g)、(h)实验后铸铁管

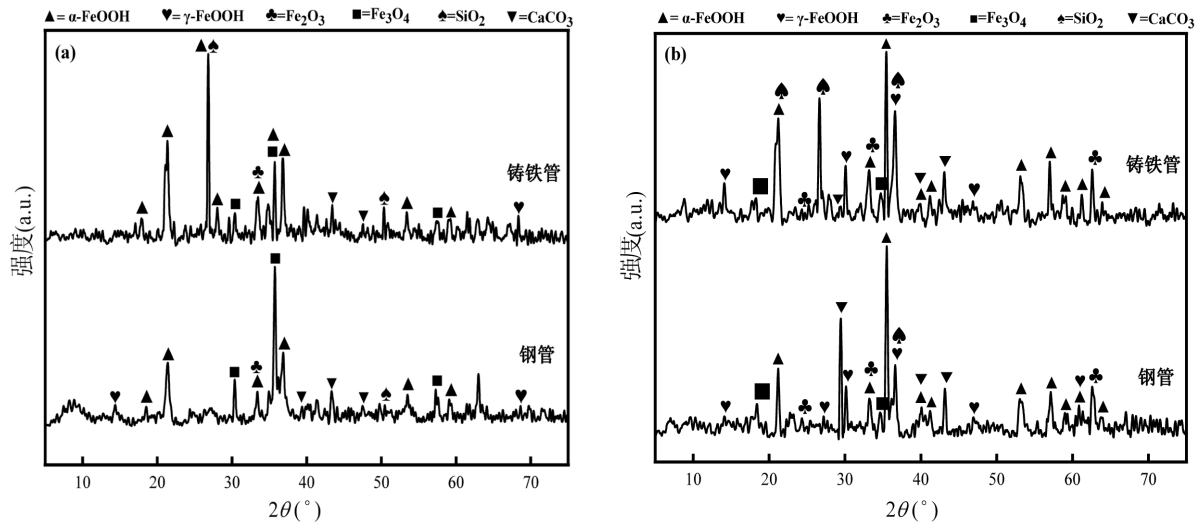


图 3 钢管和铸铁管管垢晶体组成

Fig.3 XRD spectra of steel pipe and cast iron pipe scales

(a)初始管垢;(b)水力和水质参数耦合变化后的管垢

表 5 为管垢晶体组成的半定量分析结果.初始管垢中, α -FeOOH 和 Fe_3O_4 为主要物质(>60%).对比两种管材,铸铁管中 Fe_3O_4 、 $CaCO_3$ 和 SiO_2 的含量高于

钢管(51%>49.6%),可以看出铸铁管管垢稳定性高于钢管.水力和水质参数耦合变化后,管垢主要物质组成以 α -FeOOH 和 $CaCO_3$ 为主(>60%).水中不断增加

的 Alk 会使 CO_3^{2-} 浓度增加,从而导致 CaCO_3 溶解度降低,更易沉淀形成管垢,这也是实验后管垢中 CaCO_3 含量增加的原因.两种管材中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 Fe_2O_3 的含量有所增加(钢管中的增加量分别为:12.3%、4.8%和 1.0%;铸铁管中分别为:5.6%、2.9%和 1.5%), Fe_3O_4 的含量下降(钢管中减少量为 23.0%;铸铁管中为 16.2%).表明水力和水质参数的耦合变化会降低管垢稳定性,更易于发生铁释放.

表 5 钢管和铸铁管中腐蚀产物晶体成分(%)

Table 5 Crystalline compositions (%) of steel and cast iron pipe scales

晶体成分	实验前钢管	实验前铸铁管	实验后钢管	实验后铸铁管
$\alpha\text{-FeOOH}$	44.50	43.60	56.80	49.20
$\gamma\text{-FeOOH}$	2.20	2.10	7.00	5.00
Fe_3O_4	25.60	19.20	2.60	3.00
Fe_2O_3	3.70	3.30	4.70	4.80
CaCO_3	18.50	5.20	24.30	11.00
SiO_2	5.50	26.60	4.60	27.00

2.2 流速和水质参数耦合变化下的铁释放

图 4 为 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 耦合变化下钢管和铸铁管中总 Fe 浓度变化情况.相同实验条件下,随着实验天数的增加,钢管和铸铁管的出水总 Fe 浓度逐渐增大.并且钢管的出水总 Fe 浓度高于铸铁管,这一现象可归因于两种管道的管垢特性存在差异,铸铁管的管垢质地较为坚硬且稳定,使得其对水质变化的稳定性优于钢管.在第 7 组实验条件下,钢管和铸铁管出水总 Fe 平均浓度达到最大,分别为 1.42mg/L 和 0.18mg/L.当实验条件分别为第 6 组和第 3 组时,钢管和铸铁管出水总 Fe 平均浓度分别达到最小值,分别为 0.08mg/L 和 0.04mg/L.

在 1~3 组实验条件下,钢管和铸铁管的出水总 Fe 平均浓度呈现下降趋势,两种管道中的总 Fe 平均浓度分别从 0.15mg/L 和 0.09mg/L 下降至 0.10mg/L 和 0.04mg/L.这可能是多因素叠加的结果.根据以往研究结果,低 pH 值会增加管道中铁的释放量,随着 pH 和 Alk 增加,管道中铁释放量减少,而 SO_4^{2-} 和 v 的增大会促进铁释放^[23-27].在本研究中,当 SO_4^{2-} 浓度为 50mg/L 时,随着 pH 值从 6.5 增大到 8.5,Alk 从 100mg/L CaCO_3 升高到 300mg/L CaCO_3 ,出水总 Fe 平均浓度逐渐下降,pH 值和 Alk 之间可能存在协同效应,Alk 的升高会提高管网水的缓冲能力,有助于保

持管垢-液体界面间 pH 值稳定,而保持界面间高 pH 值.同时增加 pH 值和 Alk 对管道铁释放的抑制效果可能大于单独增加 pH 值或者 Alk 的效果.此外 pH 值和 Alk 对 SO_4^{2-} 和 v 的影响可能存在拮抗作用,从而减弱了 SO_4^{2-} 和 v 对铁释放的促进作用,最终使得总 Fe 浓度随着 pH 值和 Alk 的增大而减小.

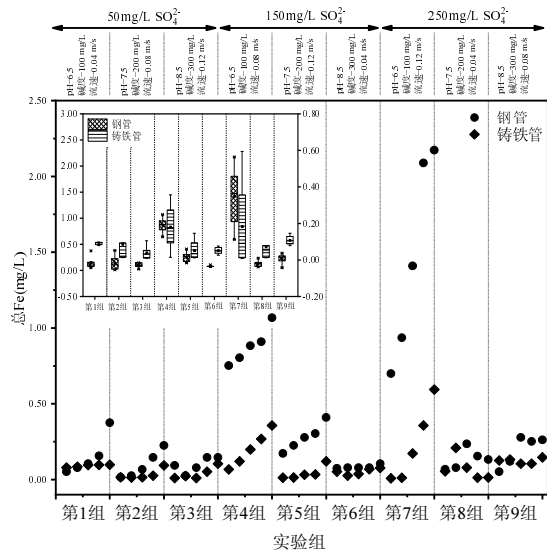


图 4 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 耦合变化下钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度
Fig.4 Total iron concentrations in the effluents from steel and cast iron pipes under coupled variations of v , pH, SO_4^{2-} , and Alk

同样地,在 4~6 组实验条件下,钢管出水平均 Fe 浓度从 0.87mg/L 下降至 0.08mg/L,铸铁管从 0.18mg/L 下降至 0.52mg/L.

在 7~9 组实验条件下,钢管和铸铁管出水 Fe 浓度随着 v 变化而变化呈现先下降后升高的趋势,钢管出水总 Fe 平均浓度先从 1.42mg/L 下降至 0.13mg/L,再升高至 0.23mg/L,铸铁管先从 0.18mg/L 下降至 0.07mg/L,再升高至 0.11mg/L.由此可见,当 SO_4^{2-} 浓度增大到一定阈值时,pH 值和 Alk 对 Fe 释放的抑制作用减弱, SO_4^{2-} 和 v 对 Fe 释放的促进作用主导了管道的 Fe 释放行为,从而使得管道内 Fe 释放的行为发生突变.

在 1、4 和 7 组实验条件下,当 v 为 0.04m/s 时,钢管和铸铁管出水总 Fe 平均浓度为 0.15mg/L 和 0.09mg/L;当 v 为 0.08m/s 时,钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度最大增加至 1.07mg/L 和 0.36mg/L;当 v 增至 0.12m/s 时,钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度最大可达

2.17mg/L 和 0.59mg/L.随着 v 的提高,管网出水总 Fe 浓度逐步增加, v 对 Fe 释放的影响主要表现为:一方面 v 增大,对管垢内壁的剪切力增大,对管垢的破坏和扰动也越大,从而造成铁释放量的增加.另一方面 v 增大会导致管网中溶解氧浓度降低,延长循环时间可能使水体缺氧,从而促使管垢中的三价 Fe 化合物被还原为二价 Fe,并释放到水中,增大 Fe 的释放量.

在 3、6 和 9 组实验条件下,当 SO_4^{2-} 浓度为 50mg/L, v 为 0.12m/s 时,钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度最大可达 0.15mg/L 和 0.11mg/L.当 SO_4^{2-} 浓度增至 150mg/L, v 降低为 0.04m/s 时,钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度最大可达 0.11mg/L 和 0.08mg/L.当 SO_4^{2-} 浓度增至 250mg/L, v 增至 0.08m/s 时,钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度最大可达 0.26mg/L 和 0.15mg/L.由此可见,在铁释放影响因素中, v 是首要影响因素.

图 5 为 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 耦合变化下钢管和铸铁管中 Larsen 指数和 CCPP 变化情况.可以看出,Larsen 指数越低,钢管和铸铁管的出水总 Fe 浓度也越低.相反,CCPP 越高,钢管和铸铁管的出水总 Fe 浓度越低.在第 7 实验组条件下,Larsen 指数达到最大,与铁释放趋势相同,而 CCPP 达到最低,与铁释放趋势相反.这是由于 Larsen 指数增大,水中 Cl 和 SO_4^{2-} 浓度升高,水体腐蚀性增强,而 CCPP 降低,水体形成碳酸盐沉淀的能力降低,不能在管道内壁形成有效的保护层,管道内壁更容易暴露在水体中,提高其被腐蚀的可能性,增大铁释放风险.

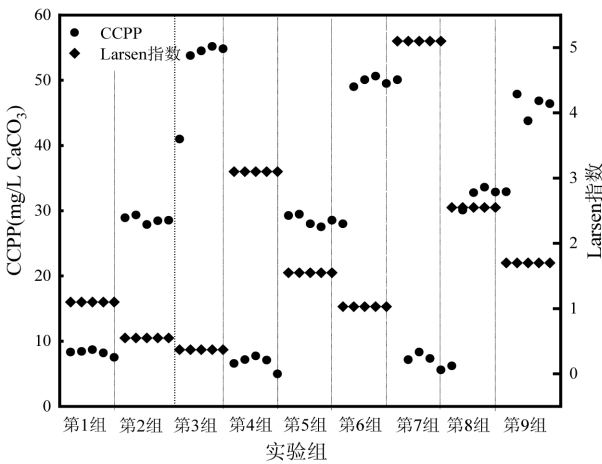


图 5 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 耦合变化下钢管和铸铁管中的出水 Larsen 指数和 CCPP

Fig.5 Values of Larsen index and CCPP of the effluents from steel and cast iron pipes under coupled changes of v , pH, SO_4^{2-} and Alk

2.3 铁释放预测模型

根据实验收集到的数据,建立铁释放模型.利用 PCA 对变量进行降维,消除共线性,得到的成分矩阵如表 6 所示.

表 6 成分矩阵
Table 6 composition matrix

项目	Z_1	Z_2
pH 值	0.991	0.119
SO_4^{2-}	-0.179	0.704
Alk	0.992	0.118
v	-0.149	0.732
方差贡献	50.496%	76.968%

主成分 Z_1 和 Z_2 与 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 4 个自变量的关系为:

$$Z_1=0.697\log\text{pH}-0.126\log\text{SO}_4^{2-}+0.698\log\text{Alk}-0.105\log v \quad (8)$$

$$Z_2=0.116\log\text{pH}+0.684\log\text{SO}_4^{2-}+0.115\log\text{Alk}+0.711\log v \quad (9)$$

利用线性回归法,建立钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度与 Z_1 和 Z_2 的关系,即:

$$\text{钢管: } \log\text{Fe}=-1.587Z_1+0.878Z_2+2.229 \quad (10)$$

$$\text{铸铁管: } \log\text{Fe}=-0.584Z_1+0.013Z_2+0.065 \quad (11)$$

将式(8)和(9)分别代入式(10)和(11),得到 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 耦合变化下的给水管网铁释放模型,如表 7 所示.

表 7 钢管和铸铁管铁释放模型

Table 7 Iron release models in steel and cast iron pipes

管材	铁释放模型
钢管	$\text{Fe} = \frac{10^{2.229} [\text{SO}_4^{2-}]^{-0.835} v^{0.819}}{\text{pH}^{1.192} \text{Alk}^{1.195}}$
铸铁管	$\text{Fe} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^{-0.083} v^{0.071}}{10^{0.065} \text{pH}^{0.405} \text{Alk}^{0.406}}$

图 6 对比了钢管和铸铁管出水总 Fe 平均浓度的预测值与实测值.可以看出,钢管和铸铁管图中的散点较为均匀的分布在 $y=x$ 两侧.图 7 为出水总 Fe 浓度的模拟值与真实值的误差.由图 7 可知,误差值均匀的分布在 0 值附近,大约 90% 的点在 $-0.40 \sim 0.40\text{mg/L}$ 的范围内,有个别点误差值较大,可能是由于相同实验条件下,随着实验时间增加,钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度逐渐升高,组内数据本身存在误差,总体上不影响模型对整体铁释放的预测.

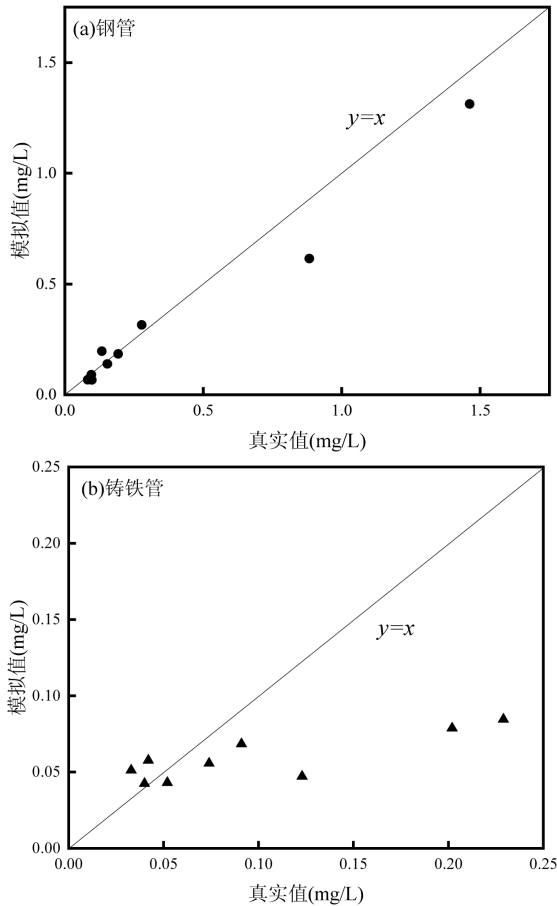


图 6 出水总 Fe 平均浓度模拟值和预测值对比
Fig. 6 Comparison of simulated and predicted values of total iron concentrations in (a) steel (b) cast iron pipes.

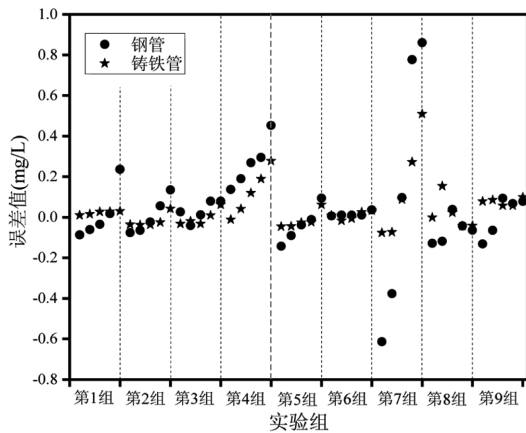


图 7 出水总 Fe 浓度模拟值与真实值的误差
Fig.7 Errors between the simulated and actual values of total iron concentrations in the effluents

2.4 各因素的影响程度

利用铁释放模型标准化回归系数,分析 v 、pH 值、 SO_4^{2-} 和 Alk 的影响程度,其结果如表 8 所示.可以看出,钢管和铸铁管中 pH 值和碱度对应的标准化

系数为负数,表明两种参数与出水总 Fe 浓度成负相关关系; SO_4^{2-} 和 v 对应的标准化系数为正值,与出水总 Fe 浓度成正相关关系.

表 8 铁释放模型标准化回归系数

Table 8 Standardized regression coefficients of iron release models

管材	pH 值	SO_4^{2-}	Alk	v
钢管	-1.452	0.011	-0.015	25.593
铸铁管	-0.493	0.001	-0.005	2.219

根据表 8 中各因素标准化系数的绝对值,得到其对钢管和铸铁管中铁释放的影响程度排序为: $v > \text{pH 值} > \text{Alk} > SO_4^{2-}$.可以看出, v 对出水总 Fe 浓度影响最大, SO_4^{2-} 和碱度的影响程度相近,且小于 pH 值的影响.结合实验结果可知,当 SO_4^{2-} 浓度为 50mg/L 和 150mg/L 时,pH 值和碱度对铁释放的抑制作用远远大于 v 和 SO_4^{2-} 的促进作用,而当 SO_4^{2-} 浓度增加到 250mg/L 时,pH 值和碱度的抑制作用减小, SO_4^{2-} 与 v 对铁释放的促进作用显著增加.因此,水质参数耦合变化对铁释放的影响并非单个因素影响效应的简单叠加.因此,在应对管网铁释放或水质二次污染问题时,应考虑多种因素的交互效应,以达到最佳的控制效果,确保供水安全性.

3 结论

3.1 钢管和铸铁管段内壁管垢主要以铁氧化物为主. $\alpha\text{-FeOOH}$ 为所有管垢样品中含量最多的成分.钢管和铸铁管管垢实验后 Fe_3O_4 的含量分别下降 23.0%和 19.2%. $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 Fe_2O_3 的含量增加(钢管中的增加量分别为:12.3%、4.8%和 1.0%;铸铁管中分别为:5.6%、2.9%和 1.5%),管垢稳定性下降.

3.2 当 pH 值=7.5、碱度=100mg/L $CaCO_3$ 、 $C_{SO_4^{2-}} = 250\text{mg/L}$ 、流速=0.12m/s 时,钢管和铸铁管出水总 Fe 浓度达到最大,其值分别为 1.423mg/L 和 0.184mg/L.

3.3 将硫酸根浓度增加到 250mg/L 时,铁释放行为发生了显著变化.这表明存在阈值效应,即 SO_4^{2-} 浓度超过一定水平后,pH 值和碱度对 SO_4^{2-} 和流速的拮抗作用消失,铁释放的行为显著改变, SO_4^{2-} 与流速会主导管道系统铁释放行为.

3.4 主成分回归法表明出水总 Fe 浓度与 pH 值和

碱度呈负相关,与 SO_4^{2-} 和流速呈正相关,结论与动态实验结果相同,两种管道中影响程度排序为:流速 > pH 值 > 碱度 > SO_4^{2-} .

参考文献:

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部.中国城乡建设统计年鉴. 2022 年 [M]. 北京:中国计划出版社, 2022.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. China Urban and Rural Construction Statistical Yearbook. 2022 [M]. Beijing: China Planning Press, 2022.
- [2] Zhao L, Liu D, Zhang H, et al. Study on electrochemical reduction mechanisms of iron oxides in pipe scale in drinking water distribution system [J]. Water Research, 2023,231:119597.
- [3] Wang H, Hu C, Shi B. The control of red water occurrence and opportunistic pathogens risks in drinking water distribution systems: A review [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021,110:92-98.
- [4] 石宝友,鲁智礼,徐 硕,等.丹江口水源对北方某市管网铁释放影响的研究 [J]. 中国给水排水, 2013,29(11):33-39.
Shi B Y, Lu Z L, Xu S, et al. Study on the impact of Danjiangkou water source on iron release in a northern city pipeline network [J]. China Water & Wastewater, 2013,29(11):33-39.
- [5] 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 Y, Zhang X J, Chen C, et al. Analysis of the causes of yellow water problems in water supply networks caused by water source switching [J]. China Environmental Science, 2009,30(12):3555-3561.
- [6] 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.
- [7] Lytle D A, Tang M, Francis A T, et al. The effect of chloride, sulfate and dissolved inorganic carbon on iron release from cast iron [J]. Water Research, 2020,183:116037.
- [8] Imran S A, Dietz J D, Mutoti G, et al. Red water release in drinking water distribution systems [J]. Journal, 2005,97(9):93-100.
- [9] John D, Eisnor, et al. Impact of secondary disinfection on corrosion in a model water distribution system [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2004,53(7):441-452.
- [10] Sun H, Shi B, Yang F, et al. Effects of sulfate on heavy metal release from iron corrosion scales in drinking water distribution system [J]. Water Research, 2017,114:69-77.
- [11] Yang F, Shi B, Bai Y, et al. Effect of sulfate on the transformation of corrosion scale composition and bacterial community in cast iron water distribution pipes [J]. Water Research, 2014,59:46-57.
- [12] Hu J, Dong H, Xu Q, et al. Impacts of water quality on the corrosion of cast iron pipes for water distribution and proposed source water switch strategy [J]. Water Research, 2018,129:428-435.
- [13] Mcneill L S, Edwards M. Review of Iron Pipe Corrosion in Drinking Water Distribution Systems [J]. Journal American Water Works Association, 2001,93(7):88-100.
- [14] Vreeburg J H G, Boxall J B. Discolouration in potable water distribution systems: A review [J]. Water Research, 2007,41(3):519-529.
- [15] 张 卉,张 珊,杨 敏,等.硫酸根、氯离子和碱度对管网金属释放的影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(5):2534-2542.
Zhang H, Zhang S, Yang M, et al. Effects of sulfate, chloride and alkalinity on metal release from pipe networks [J]. China Environmental Science, 2024,44(5):2534-2542.
- [16] 王海燕,杨方廷,刘 鲁.标准化系数与偏相关系数的比较与应用 [J]. 数量经济技术经济研究, 2006,23(9):150-155.
Wang H Y, Yang F T, Liu L. Comparison and application of standardized coefficient and partial correlation coefficient [J]. China Quantitative Economics and Technical Economic Research, 2006, 23(9):150-155.
- [17] Cui Y, Liu S, Smith K, et al. Characterization of corrosion scale formed on stainless steel delivery pipe for reclaimed water treatment [J]. Water Research, 2016,88:816-825.
- [18] 刘 菁,田一梅,刘云慧,等.pH 值、硫酸根和温度对钢管管垢中铬释放的影响 [J]. 中国环境科学, 2022,42(12):5679-5686.
Liu J, Tian Y M, Liu Y F, et al. Effects of pH, sulfate and temperature on chromium release from steel pipe scales [J]. China Environmental Science, 2022,42(12):5679-5686.
- [19] Li M, Liu Z, Chen Y. Physico-chemical characteristics of corrosion scales from different pipes in drinking water distribution systems [J]. Water, 2018,10(7):931.
- [20] Zhuang Y, Han B, Chen R, et al. Mechanism study on organic pollutant accumulation by iron-based particles in drinking water conditions [J]. Chemical engineering journal, 2020,396:125157.
- [21] Jia S, Tian Y, Li J, et al. Field study on the characteristics of scales in damaged multi-material water supply pipelines: Insights into heavy metal and biological stability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127324.
- [22] Yang F, Shi B, Gu J, et al. Morphological and physicochemical characteristics of iron corrosion scales formed under different water source histories in a drinking water distribution system [J]. Water Research, 2012,46(16):5423-5433.
- [23] 米子龙.水源切换对给水管网水质铁稳定的影响及控制特性研究 [D]. 北京:清华大学, 2015.
Mi Z L. Study on the influence of water source switching on the iron stability of water quality in water supply network and its control characteristics [D]. Beijing:Tsinghua University, 2015.
- [24] Peng C, Ferguson J F, Korshin G V. Effects of chloride, sulfate and natural organic matter (NOM) on the accumulation and release of trace-level inorganic contaminants from corroding iron [J]. Water Research, 2013,47(14):5257-5269.
- [25] 谭浩强,何文杰,韩宏大,等.水力条件对供水管网铁释放的影响研究 [J]. 中国给水排水, 2014,30(3):56-58.
Tan H Q, He W J, Han H D, et al. Study on the influence of hydraulic conditions on iron release in water supply network [J]. China Water & Wastewater, 2014,30(3):56-58.
- [26] 田一梅,刘 扬,赵 鹏,等.海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 [J]. 环境科学, 2012,33(4):1216-1220.
Tian Y M, Liu Y, Zhao P, et al. Study on the control of iron release from desalinated water in existing pipeline network [J]. Environmental Science, 2012,33(4):1216-1220.
- [27] 刘 莹,于 影,石宝友,等.供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析 [J]. 环境科学, 2017,38(12):5090-5096.
Liu Y, Yu Y, Shi B Y, et al. Analysis of relative importance of factors affecting iron release in water supply networks [J]. Environmental Science, 2017,38(12):5090-5096.

作者简介: 王 龙(2000-),男,陕西咸阳人,西安建筑科技大学硕士研究生,主要从事城市饮用水安全输配技术研究.18919812037@163.com.