

氯化铝和聚合氯化铝(PAC)在黄河水中的混凝效果与残留铝含量及组分

杨忠莲, 高宝玉*, 岳钦艳

山东大学环境科学与工程学院, 山东省水污染控制与资源化重点实验室, 济南 250100

* 联系人, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

2010-10-18 收稿, 2010-12-30 接受

高等学校博士点专项科研基金(20070422019)、“十一五”国家科技支撑计划重点课题子项目(2006BAJ08B05-2)、国家自然科学基金(50678095)和“十一五”国家水污染控制与治理重大专项子课题(2008ZX07422-003-02)资助

摘要 研究了初始 pH 和投加量对 AlCl_3 和聚合氯化铝(PAC)在黄河水混凝过程中混凝效果的影响, 并对出水中的残留铝进行了分离试验. 结果表明, PAC 对黄河水混凝效果更好, 且在碱性条件下对初始 pH 改变较少. 在投加量为 15 mg/L、溶液初始 pH 为 6.0 时, AlCl_3 和 PAC 对黄河水中浊度、 UV_{254} 和溶解性有机碳(DOC)去除率较高. 2 种混凝剂在黄河水处理中最佳投加量是 15 mg/L, 最佳初始 pH 是 6.0; 出水中有机物大部分是亲水性的, 增加投加量以及中性和偏碱性条件利于去除疏水性有机物; PAC 中的铝不易残留余铝率较低, 2 种混凝剂中的铝在投加量 11~15 mg/L、初始 pH 为 8.0 左右残留较少. 混凝出水中残留铝中大部分是总溶解性铝, 总溶解性铝中溶解性有机铝成分最大, 溶解性单体铝主要以无机单体铝为主. 在投加量 10~15 mg/L、初始 pH 为 7.0~8.5 下可有效控制残留铝含量. PAC 混凝出水溶解性有机铝含量较高, 其他几种组分残留铝较低, 且能有效降低毒性较大的溶解性铝和溶解性单体铝的含量.

关键词

混凝效果
残留铝
组分
黄河水

铝是地壳中的丰量元素, 仅次于氧和硅, 它广泛存在于各种矿物中, 能与多种有机、无机配体发生配合反应, 形成水合离子、胶体或低溶解度的化合物, 还能与生物体内的有机分子发生配合反应表现出一定的生物毒性, 影响机体的正常生命活动^[1,2]. 此外, 铝盐混凝剂如氯化铝(AlCl_3)和聚合氯化铝(PAC)等因具有良好的混凝效果, 在国内外地表水净化过程中一直被广泛使用, 其作用是通过化学混凝改变污染物的物化特性以有效去除水中的污染物^[3,4]. 铝盐混凝剂的使用能够明显改善水质, 但也会造成出水中的残留铝问题. 饮用水中的残留铝以及水分布系统中的铝沉积能够增加浊度、降低消毒效率以及引起水压下降等, 目前已引起人们的高度重视^[5,6]. 为了保障饮用水安全和人体健康, 目前世界上许多国家和

卫生组织都对饮用水中残留铝的含量制定了严格的限制标准^[7]. 我国于 2006 年颁布实施了新的生活饮用水卫生标准(GB5749-2006), 要求饮用水中的残留铝含量不大于 0.2 mg/L^[8].

铝的毒性与危险性与其在水体中的形态密切相关^[7,8], 高含量溶解性残留铝有可能意味着絮凝剂投加量的不确定性以及絮凝剂的无效使用, 高含量的颗粒态铝有可能影响后续的固液分离过程^[6]. 在造成毒性的铝的各种形态中, 溶解性铝尤其是单体态铝的毒性相对较大^[9]. 另外, 大多水厂和科研工作者仅关注处理前后总铝或溶解性铝的含量, 而对不同组分残留铝的分离研究甚少. 因此, 无论在健康领域还是研究领域, 开展铝盐混凝剂用于地表水处理中残留铝的分离试验都是十分必要的. 同时 pH 和投加量

英文引用格式: Yang Z L, Gao B Y, Yue Q Y. Coagulation performance, and speciation and concentration of residual aluminum in Yellow River water treatment with AlCl_3 and polyaluminum chloride (PAC) (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 1103-1111, doi: 10.1360/972010-876

是影响混凝效果以及残留铝含量和组分的重要参数. 本试验系统分析了 AlCl_3 和 PAC 两种混凝剂在黄河水处理中的混凝效果, 并对混凝出水中不同组分的残留铝进行了分离, 讨论了混凝剂投加量与溶液初始 pH 对 AlCl_3 和 PAC 的混凝效果及残留铝含量和组分的影响, 目的在于讨论混凝效果与残留铝含量和组分之间的关系, 对于新型铝盐混凝剂的研制开发和保障处理后水中残留铝含量达标具有一定的参考价值.

1 材料与方 法

(i) 仪器与试剂. FA2004N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司); 78-1A 型磁力加热搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂); ZR4-6 自动控制六联搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司); JH-752 紫外/可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司); 2100P 便携式液体浊度仪(美国 Hach); pH-3C 型 pH 计(上海理达仪器厂); Zetasizer 3000 HSA 型 Zeta 电位仪(英国 Malvern); TOC-V_{CPH} 总有机碳分析仪(日本岛津).

铬天青、乙二胺四乙酸二钠、乙酸钠、二甲酚橙、氟化钾、抗坏血酸、氯化钠、氢氧化钠、氨水、浓盐酸、乙醇、碳酸钠、六水合氯化铝、对硝基酚、乙二胺为分析纯; 聚乙二醇辛基苯醚和溴代十六烷基吡啶为化学纯; 高纯铝片与锌片(99.99%)和浓硝酸为优级纯; 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂. 溶液制备与样品稀释均用去离子水. 水样采集与储存用致密的 250 mL 聚乙烯瓶. 试验容器用 1+9 HNO_3 (体积比)清洗后在 1+9 HNO_3 中浸泡 12 h, 再用去离子水清洗.

(ii) 混凝剂的合成. AlCl_3 是将一定质量的六水合氯化铝直接用去离子水稀释后立即使用. PAC 为固固共混法^[10]实验室自制产品, 即根据预定的碱化度称取所需质量的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和碳酸钠固体粉末, 充分混合后在 30 min 内缓慢加入到盛有 100 mL 去离子水的反应器内, 并将反应器控制在 80℃ 左右的水浴中, 加药过程中强烈搅拌. 药品添加完毕后再持续搅拌 1 h, 然后静置熟化 24 h 后储存备用. PAC 中总铝的测定按照国家标准^[11]进行. PAC 中总铝含量为 0.8556 mol/L, pH 为 2.75~2.95, 碱化度为 2.0, 混凝剂的投加量以 Al_2O_3 (mg/L)计.

(iii) 混凝试验及效果指标的测定. 自黄河济南

泺口段取黄河水样并静沉 24 h 后取上层清液进行混凝沉淀试验. 上层清液水质为: pH 8.05 ~ 8.46, 水温 18.7 ~ 25.0℃, 浊度 11.4~15.2 NTU, DOC 2.026 ~ 2.985 mg/L, Zeta 电位 -14.1 ~ -13.5 mV, UV_{254} 0.049 ~ 0.067 cm^{-1} , 硬度 260.3~291.4 mg CaCO_3 /L. 使用 0.1 mol/L HCl 好和 NaOH 溶液调节原水 pH. 混凝试验在 ZR4-6 型六联搅拌仪上进行. 取 1 L 原水在 200 r/min 下快搅 30 s 后投加一定量混凝剂(投加量以 Al (mg/L)计), 继续快搅 1 min 后慢搅(40 r/min)15 min, 静沉 30 min 后在液面下 2 cm 处取上层清液进行指标测定及残留铝分离. 其中浊度和 Zeta 电位用浊度仪和电位仪直接测得; 水和废水中的一些有机物, 如木质素、腐殖酸和各种芳香族有机物等是天然水体和污水处理出水中的主体有机物, 可以采用 UV_{254} 作为它们含量的替代参数, UV_{254} 是指将出水经 0.45 μm 滤膜过滤后在 254 nm 处测得的紫外吸光度^[12], 它指示所有具有紫外吸收性能的有机物成分总浓度; DOC 是指将出水经 0.45 μm 滤膜过滤后测得的溶解性有机碳含量; SUVA ($\text{UV}_{254}/\text{DOC}$)即单位溶解性有机碳的紫外吸收值, 可以反映水中有机物的芳香化构造程度和亲疏水性, 当 SUVA 大于 4 时, 说明水体中有机物疏水性较强、分子量较高、芳香化构造明显^[12,13].

$$\text{SUVA} (\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}) = \frac{\text{UV}_{254}}{\text{DOC}} \times 100 \quad (1)$$

(iv) 不同组分残留铝的分离、测定与混凝剂的余铝率. 混凝出水中不同组分的残留铝采用如图 1 所示的流程进行^[14]. 降解时取 10 mL 水样加入 2 mL 优级纯浓硝酸后进行煮沸消解. 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂预处理方法为: 将市售树脂水洗至泡沫很少、出水澄清并过 40 目标标准筛后装柱, 并用一定浓度的氢氧化钠和盐酸溶液过柱清洗, 再用氯化钠溶液将树脂转为 Na 型后使用; 每次使用前均用去离子水清洗树脂^[15]. 过微孔滤膜及离子交换柱后的初始溶液均应弃去. 混凝出水中不同组分残留铝含量的测定均采用铬天青 S 分光光度法进行^[16], 该方法的检测限为 0.008 mg/L. 混凝剂的余铝率^[17]可由下式进行计算:

$$\begin{aligned} & \text{余铝率} (\%) \\ &= \frac{\text{混凝出水残留总铝} (\text{mg/L}) - \text{原水中残留总铝} (\text{mg/L})}{\text{投加量} (\text{mg/L})} \\ & \times 100\%. \end{aligned} \quad (2)$$

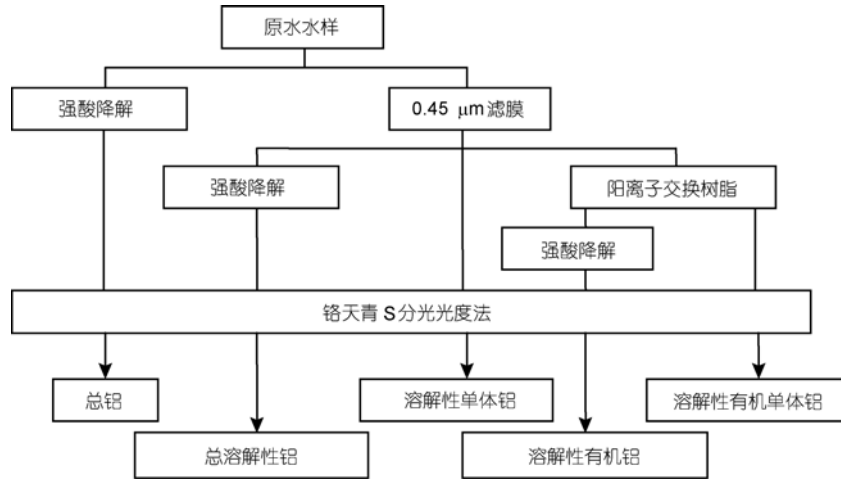


图 1 不同组分残留铝的分离流程

2 结果与讨论

2.1 混凝剂在不同投加量下的混凝效果

选用投加量范围为 7~17 mg/L(Al)的 $AlCl_3$ 和 PAC 对黄河水样进行处理. 混凝效果及絮体的 Zeta 电位如图 2 所示, 混凝出水 pH, SUVA 及混凝剂的余铝率如表 1 所示. 可以看出, 2 种混凝剂的浊度去除率都是先上升后下降, 在投加量 15 mg/L 下达到最佳; UV_{254} 和 DOC 的去除率则是先上升后趋于稳定. PAC 的混凝效果明显优于 $AlCl_3$, 15 mg/L 下 2 种混凝剂对浊度、 UV_{254} 和 DOC 去除率分别为 96.3%, 57.5% 和 33.3% (PAC)及 93.7%, 51.0%和 32.0% ($AlCl_3$). 混凝剂对污染物的去除主要与混凝剂和水中胶体的反应机理有关, 铝盐混凝剂是通过水解、吸附架桥和流动流体湍流 3 种动力学的综合作用去除水中的污染物, 水解反应比吸附和颗粒碰撞过程快, 混凝剂的水解及形态转化领先于在颗粒物上的吸附, 其机理包括电中和、吸附架桥及凝胶絮团黏结卷扫^[5]. 不同的混凝剂由于其铝形态分布不同, 因此混凝机理也不同^[18]. 传统铝盐混凝剂 $AlCl_3$ 水解反应更快, Al_6 只能少量产生, 主要作用形态是自水解产物即初聚物、低聚物和凝胶沉淀物^[4], 混凝效果不佳. 而 PAC 是铝水解-聚合-沉淀反应过程中的动力学中间产物, 属于多核羟基络合物, 主要形态为 Al_6 和 Al_8 ^[19,20], 混凝效果更好. 另外, 如图 2(d)所示, PAC 混凝形成絮体的 Zeta 电位先上升后下降, $AlCl_3$ 混凝过程中形成絮体的 Zeta 电位一直上升, 且 PAC 混凝过程中形成絮体的 Zeta 电位明显高于 $AlCl_3$ 形成絮体的 Zeta 电位, 说

明 PAC 的电中和能力较强, 这也是混凝效果较好的原因之一. 不仅如此, 地表水中颗粒物, 如黏土矿物和腐殖质类等大多含有一OH 基团, 而聚合铝中的主要组分如 Al_6 是一OH 基团不饱和化学态, 它们在界面上的吸附实际是一OH 基团的配位和互补, 随后也可发生与溶液中的 OH^- 相互作用的水解过程, 结果在吸附界面上将形成 $Al(OH)_3$ 凝胶沉淀物, 进一步发挥黏结团聚作用, 混凝效果较好.

如表 1 所示, 2 种混凝剂在黄河水混凝过程中出水 pH 一直下降, 且 PAC 混凝出水 pH 低于 $AlCl_3$ 混凝出水 pH. 低 pH 会影响有机物离解度改变其存在形态, 有机物质子化程度提高, 电荷密度降低, 溶解性及亲水性降低, 成为较易被吸附的形态^[21], 因此 PAC 去除有机物的效果较好, 且 2 种混凝剂在较高投加量下对有机物的去除率增加. 另外, PAC 混凝出水 SUVA 要低于 $AlCl_3$ 混凝出水 SUVA, 2 种混凝剂混凝出水的 SUVA 一直下降且均低于 $3 L mg^{-1} m^{-1}$, 这表明出水中有机物大部分是亲水性的, $AlCl_3$ 和 PAC 能有效去除水中疏水性有机物且投加量增加有利于疏水性有机物的去除^[16]. 从表 1 还可以看出, 2 种混凝剂的余铝率均先下降后上升, 且 PAC 的余铝率均明显低于 $AlCl_3$ 的余铝率, 这说明 PAC 混凝剂中的铝较 $AlCl_3$ 不易残留在出水中, 2 种混凝剂在较低的投加量和较高的投加量下易残留, 而在 11~15 mg/L 的投加量下残留较少.

2.2 不同投加量下混凝出水中不同组分残留铝的含量

在水处理中使用铝盐混凝剂有可能增加或降低

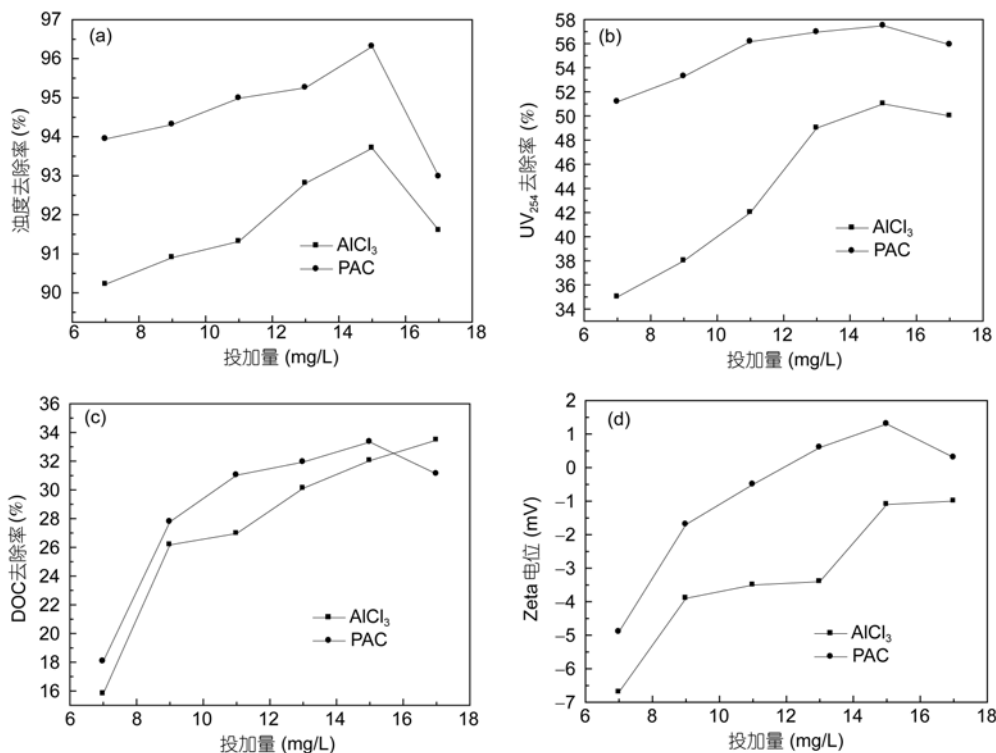


图2 混凝剂不同投加量下的混凝效果

(a) 浊度去除率; (b) UV₂₅₄去除率; (c) DOC去除率; (d) 混凝絮体 Zeta 电位

表1 混凝剂在不同投加量下混凝出水 pH, SUVA 与混凝剂的余铝率

水样		投加量(Al ₂ O ₃ , mg/L)					
		7	9	11	13	15	17
出水 pH	AlCl ₃	8.16	8.11	8.16	8.02	7.96	7.92
	PAC	8.10	8.08	7.90	7.93	7.73	7.78
出水 SUVA	AlCl ₃	2.38	2.37	2.31	2.10	1.97	1.95
	PAC	1.69	1.65	1.56	1.37	1.32	1.29
混凝剂的余铝率(%)	AlCl ₃	2.59	1.71	0.91	0.97	1.12	1.61
	PAC	2.39	1.64	0.46	0.66	0.75	1.33

混凝后水中残留总铝的含量^[22], 这取决于水源水中铝的形态、混凝剂中铝的形态分布、混凝过程中铝的形态转化规律以及水处理条件等^[23,24]. 铝的毒性与其形态密切相关, 残留的悬浮态铝可以在后续处理工艺中通过沉淀、砂滤或气浮直接去除, 而溶解态铝的去除较难. 因此本文对混凝出水中残留的铝进行了分离试验, 结果如图3所示.

从图3可以看出, 2种混凝剂混凝出水中总铝和溶解性有机铝含量先下降后上升, 溶解性单体铝含量一直下降, AlCl₃混凝出水中溶解性总铝含量先下降后上升, PAC混凝出水中溶解性总铝含量一直下降, 混凝出水中基本不含溶解性有机单体铝. 除了溶解

性有机铝, PAC混凝出水中其他几种组分残留铝均低于AlCl₃相应组分残留铝. 可见PAC能有效降低出水残留铝尤其是毒性较大的溶解性铝和溶解性单体铝的含量. 水中铝的组分与铝和阴离子及有机物官能团之间的络合有关, 混凝过程中与铝具有较高络合能力的物质被部分去除, 出水中有机物具有不同的铝络合能力^[20]. AlCl₃的主要组分Al₃效果较差, 出水中颗粒物及有机物含量较高, 这些物质中残存的铝导致残留铝含量升高. PAC混凝出水中溶解性有机铝含量较高可能是由于混凝出水中有机物亲疏水性的差异.

由图3还可以看出, 2种混凝剂混凝出水中残留

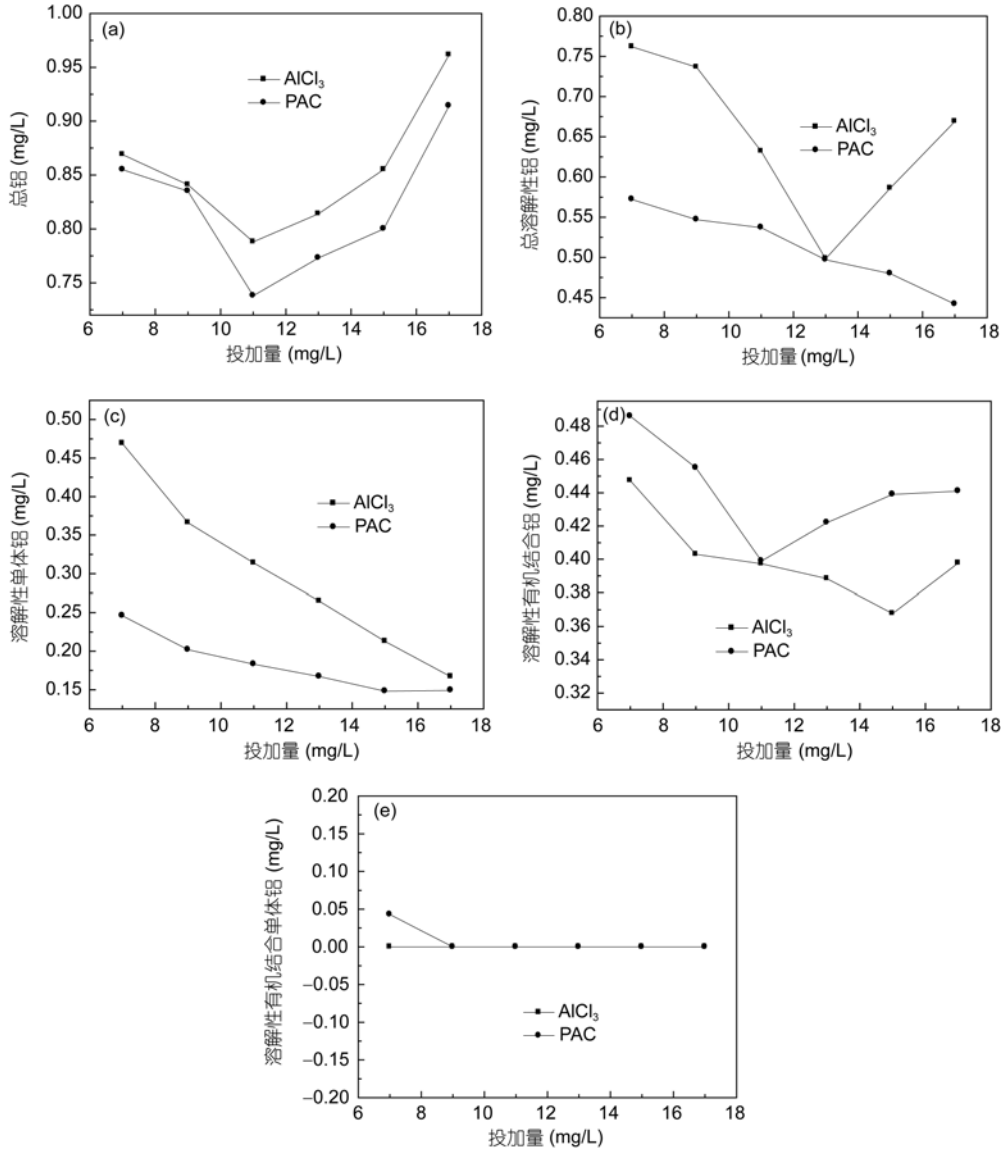


图3 混凝剂在不同投加量下混凝出水中不同组分残留铝的含量变化

(a) 总铝; (b) 总溶解性铝; (c) 溶解性单体铝; (d) 溶解性有机铝; (e) 溶解性有机单体铝

铝中大部分是溶解性铝，且其中溶解性有机铝的成分最大，溶解性单体铝主要是以无机单体铝为主。这是因为，混凝过程通过网捕卷扫能够有效去除悬浮态铝，而溶解性铝在水体中的活性较高，不易通过化学混凝沉淀去除；溶解性铝中无机铝主要是以阳离子（如 Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$, AlF_2^+ ）存在，有机铝主要是铝与天然有机物或胶体物质形成的络合阴离子，在水中稳定性较高，不易通过化学混凝去除，因而大部分易残留。另外2种混凝剂混凝出水中溶解性单体铝含量很低，这同样说明溶解性铝主要以聚合及络合形式存在。

2.3 混凝剂在不同 pH 下对黄河水的处理效果

将 $AlCl_3$ 和 PAC 投加量固定在 15 mg/L 考察 pH 对混凝效果的影响，结果如图 4 所示。混凝出水 pH, SUVA 以及混凝剂的余铝率如表 2 所示。从图 4(a)可知初始 pH 低于 6.0 时，浊度去除率均随 pH 的增加明显增加， $AlCl_3$ 和 PAC 的浊度去除率在初始 pH 6.0 时分别为 83.0%和 85.7%；初始 pH 大于 6.0 后，随初始 pH 增加 PAC 的浊度去除率变化不大而 $AlCl_3$ 的浊度去除率开始下降，在试验 pH 范围内 PAC 的除浊率均高于 $AlCl_3$ 的除浊率。从图 4(b)可知，初始 pH 低于 6.0 时， UV_{254} 去除率均随 pH 的增加明显增加；初始

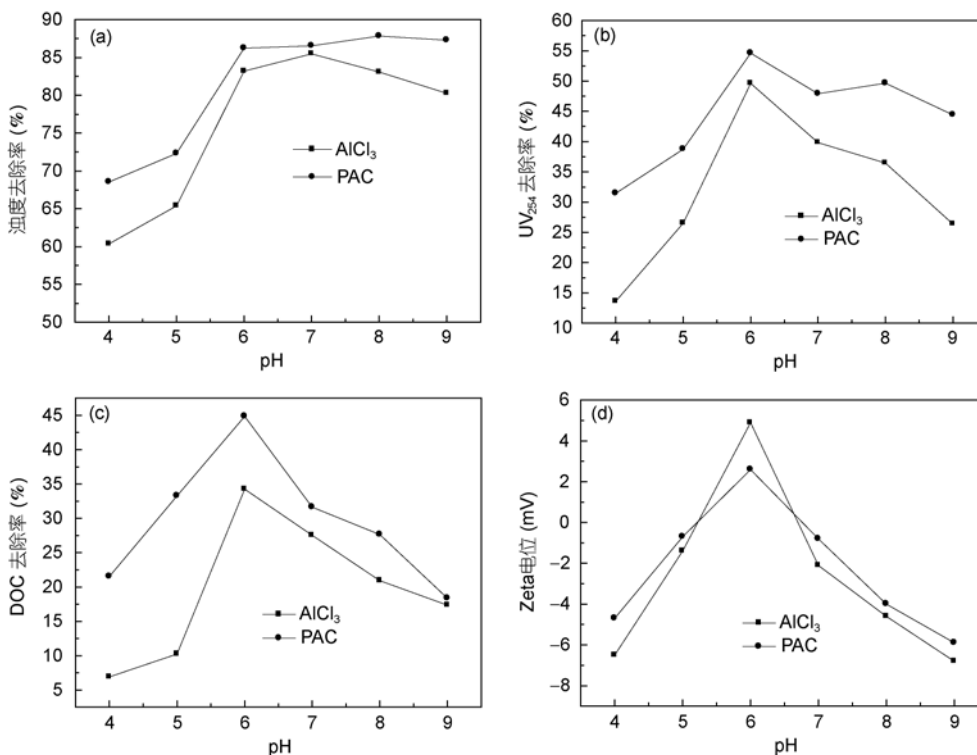


图4 混凝剂在不同初始 pH 下对黄河水的处理效果

(a) 浊度去除率; (b) UV₂₅₄ 去除率; (c) DOC 去除率; (d) 混凝剂形成絮体的 Zeta 电位

pH 大于 6.0 后, 随 pH 增加 AlCl₃ 和 PAC 的 UV₂₅₄, 去除率明显下降, 在试验 pH 范围内 PAC 的 UV₂₅₄ 去除率均高于 AlCl₃ 的 UV₂₅₄ 去除率. 2 种混凝剂去除 DOC 与去除 UV₂₅₄ 的规律相同, AlCl₃ 和 PAC 的 DOC 去除率在初始 pH 6.0 时分别为 33.4% 和 44.5%. 2 种混凝剂在黄河水处理中的最佳初始 pH 可认为是 6.0. 在初始 pH 为 8.0、混凝剂投加量为 15 mg/L 下的浊度和有机物去除效果与在黄河原水条件下混凝剂投加量为 15 mg/L 时的去除效果相比存在差异, 是因为这两组试验的初始 pH 存在差异. 黄河原水的 pH 大于 8.0, 当调节初始 pH 为 8.0 时, 氢离子浓度的增加会改变水体中有机物的存在形态, 且加入的盐酸会导致水体中阴离子强度增加, 两者共同造成了浊度和有机物去除的差异.

水中污染物去除机理包括电中和、吸附架桥、沉淀吸附与网捕卷扫, 不同水质条件下, 不同的机理起主要作用. 根据原水 pH 和表 2 中出水 pH 可以看出, 浊度和有机物的去除效果与混凝剂水解产物密切相关. 初始 pH 低于 5.0 时, AlCl₃ 和 PAC 的水解产物主要是 Al(OH)₂²⁺, Al(OH)₂⁺ 和 Al₂(OH)₂⁴⁺ [25] 等, 能有效中和黄河水中颗粒和有机物表面的负电荷产生较好

的混凝效果. 初始 pH 在 6.0~8.0 之间, 会形成正电的聚合水解产物或 Al(OH)₃ 凝胶沉淀物, 水中颗粒和有机物可得到充分的吸附和网捕. 初始 pH 大于 8.0 时, 水解产物转化为溶解性 Al(OH)₄⁻, 悬浊体系中污染物不易脱稳, 去除率下降 [25]. 由图 4(d) 可看出, AlCl₃ 和 PAC 混凝过程中形成絮体的 Zeta 电位随初始 pH 增加先变正后变负, 在初始 pH 为 6.0 时达到最大, 且 PAC 形成絮体 Zeta 电位高于 AlCl₃ 混凝形成絮体 Zeta 电位. 说明 PAC 电中和能力强, 也说明随初始 pH 增加, 2 种混凝剂的电中和能力都是先增强后减弱, 酸性条件下电中和能力较强 [26], 这是 PAC 混凝效果较好的原因, 也是 2 种混凝剂的混凝效果随着初始 pH 增加先增强后减弱的原因. pH 除可改变混凝剂水解产物形态外, 也会改变水中胶体物质的化学特性. 较低 pH 会影响有机物离解度, 降低有机物溶解度及亲水性, 易被吸着到金属氢氧化物颗粒上共沉淀, 提高水中有机物的去除率 [27]. 因而酸性条件下 2 种混凝剂的混凝效果较好.

如表 2 所示, 在不同的初始 pH 下, 2 种混凝剂出水 pH 一直上升, 酸性条件下出水 pH 较原水 pH 略有上升, 碱性条件下略有下降; PAC 混凝出水 pH 在酸

表 2 混凝剂在不同初始 pH 原水下混凝出水 pH, SUVA 与混凝剂的余铝率

水样		pH					
		4	5	6	7	8	9
出水 pH	AlCl ₃	4.11	5.11	6.48	7.83	7.85	8.01
	PAC	4.21	5.34	6.49	7.46	7.97	8.64
出水 SUVA	AlCl ₃	2.47	2.27	2.07	1.72	1.86	1.88
	PAC	1.50	1.47	1.42	1.25	1.27	1.42
混凝剂余铝率(%)	AlCl ₃	15.38	10.99	5.23	3.08	1.60	2.48
	PAC	14.58	10.48	5.05	1.91	0.99	2.42

性和碱性条件下均高于 AlCl₃ 混凝出水 pH(只有 pH 为 7.0 时低于 AlCl₃ 混凝出水 pH), 可见 PAC 在酸性条件下对水体初始 pH 改变较大, 在碱性条件下改变较少. PAC 混凝出水 SUVA 低于 AlCl₃ 混凝出水 SUVA, 2 种混凝剂混凝出水 SUVA 先下降后上升均低于 3 L mg⁻¹ m⁻¹, 在初始 pH 为 7.0 时最低, 这表明出水中有机物大部分是亲水性的, AlCl₃ 和 PAC 在不同 pH 下均能有效去除水体中疏水性有机物且在中性和偏碱性条件下更易去除疏水性有机物. 从表 2 还可以看出, 2 种混凝剂的余铝率在试验选取的 pH 范围内均先下降后上升, 在初始 pH 为 8.0 时最低, 且不同初始 pH 条件下 PAC 的余铝率均明显低于 AlCl₃ 的余铝率, 这说明, PAC 中的铝较 AlCl₃ 不易残留, 2 种混凝剂在较低或较高的初始 pH 条件下易残留, 而在初始 pH 为 8.0 左右残留较少.

2.4 不同 pH 下混凝出水中残留铝组分的含量

铝盐混凝剂及原水中的铝在混凝过程中会发生各种各样的形态变化. 本试验考察了黄河水原始 pH 对 2 种混凝剂混凝出水中残留铝组分含量的影响, 试验结果如图 5 所示. 可以看出, 随初始 pH 的变化, 不同组分残留铝表现出了相似的规律, 即先降低后上升. 这与混凝过程中 pH 变化以及铝组分的溶解性有关. 原始 pH 低于 7.0 时, 铝大部分以高活性的可溶态存在, 通过简单的化学混凝较难去除. 中性和弱碱性条件下, Al(OH)₃ 凝胶沉淀和悬浮态铝是主要组分, 在水处理中较易被去除. 当 pH 继续增大, 溶解态 Al(OH)₄⁻ 则成为主要组分, 同样容易残留. 从而在试验选取的 pH 下, 残留铝的含量是先下降后上升. 在初始 pH 为 7.0~8.5 下可有效控制残留铝含量.

由图 5 还可看出, 出水中残留总铝大部分是总溶解性铝, 在总溶解性铝中溶解性有机铝成分最大, 溶解性单体铝主要以无机单体铝为主, 与 2.2 节结论一致. 除了溶解性有机铝, PAC 混凝出水中其他几种残

留铝均低于 AlCl₃ 混凝出水中相应组分残留铝. 可见 PAC 能有效降低出水中残留铝, 尤其是毒性较大的溶解性铝和溶解性单体铝的含量. 从图 3 和 5 可以看出, PAC 混凝出水中, 溶解性有机铝含量高于 AlCl₃ 混凝出水中溶解性有机铝. 而从表 1 和 2 可看出, 不同投加量和初始 pH 下, PAC 混凝出水 SUVA 低于 AlCl₃ 混凝出水 SUVA, 这说明 PAC 混凝出水中有机物的亲水性更强更易与铝络合, 从而溶解性有机铝含量较高.

由此可见, 传统的铝盐混凝剂能够达到较好的处理效果, 但处理后水中残留总铝含量和混凝剂的余铝率较高; PAC 不但混凝效果好, 其混凝出水中残留总铝含量尤其是毒性较大的溶解性铝和溶解性单体铝的含量较低, 混凝剂的余铝率也明显低于 AlCl₃. 因此, 从混凝效果和残留总铝含量综合来看, PAC 更优于传统的铝盐混凝剂.

3 结论

(1) 在黄河水混凝过程中, PAC 在不同投加量和初始 pH 下去除浊度、UV₂₅₄ 和 DOC 的效果均优于 AlCl₃, 且在碱性条件下对初始 pH 改变较少. 2 种混凝剂处理黄河水最佳投加量是 15 mg/L, 最佳初始 pH 是 6.0, PAC 的电中和能力强于 AlCl₃, 2 种混凝剂酸性条件下电中和能力较强.

(2) PAC 混凝出水 pH 和 SUVA 均低于 AlCl₃ 混凝出水 pH 和 SUVA, 2 种混凝剂混凝出水中大部分是亲水性有机物, 增加投加量及中性和偏碱性条件更利于疏水性有机物的去除.

(3) 在不同投加量和初始 pH 下, PAC 中的铝不易残留, 余铝率均明显低于 AlCl₃ 的余铝率. 2 种混凝剂中的铝在 11~15 mg/L 的投加量, 初始 pH 为 8.0 左右下残留较少.

(4) 2 种混凝剂混凝出水中残留铝大部分是溶解性铝, 且其中溶解性有机铝的成分最大, 溶解性单体

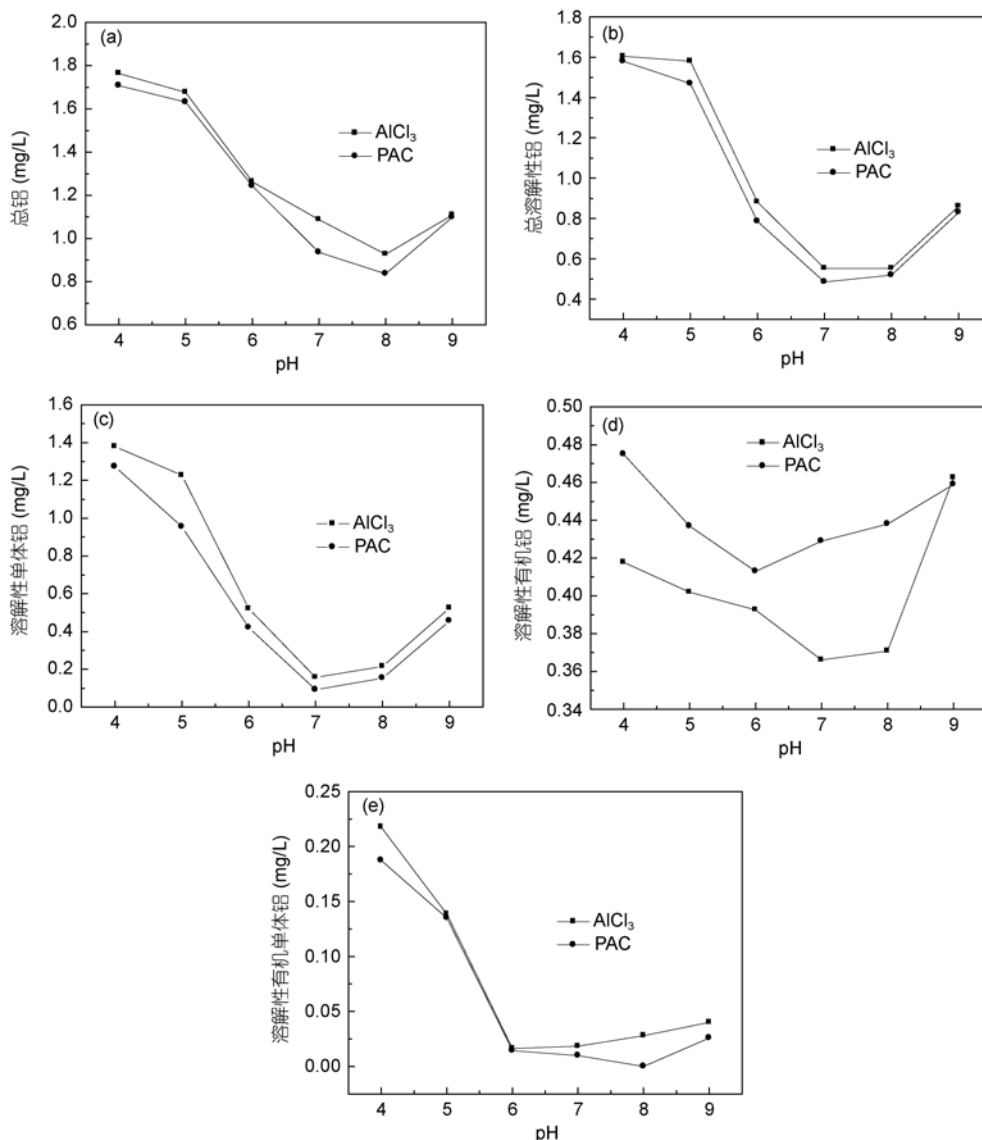


图5 混凝剂在不同初始 pH 原水下混凝出水中不同组分残留铝的含量变化
(a) 总铝; (b) 总溶解性铝; (c) 溶解性单体铝; (d) 溶解性有机铝; (e) 溶解性有机单体铝

铝主要以无机单体铝为主. 在投加量为 10~15 mg/L, 初始 pH 为 7.0~8.5 条件下可有效控制残留铝含量. PAC 混凝出水中溶解性有机铝的含量较高, 其他组

分残留铝均低于 AlCl₃ 混凝出水中相应组分残留铝, 且 PAC 能有效降低毒性较大的溶解性铝和溶解性单体铝的含量.

参考文献

- 1 王文东, 杨宏伟, 祝万鹏, 等. 北方某市给水管网系统中的铝含量及形态分布状况调查. 环境科学, 2007, 28: 2557-2561
- 2 李玉珍, 陈德勋. 环境样品中铝的形态分析. 岩矿测试, 1999, 18: 241-246
- 3 刘振儒, 安娣. PAC 与粘土矿物混凝去除颤藻及残余铝形态研究. 环境工程学报, 2008, 2: 1647-1650
- 4 石健, 王东升. 不同聚合铝对水中有机物的去除研究. 环境科学与技术, 2008, 31: 128-131
- 5 Van Benschoten J E, Edzwald J K. Measuring aluminum during water treatment: Methodology and application. J Am Water Works Ass, 1990, May: 71-78

- 6 高秀清. 水中残留铝对水质的影响及其监测必要性. 环境与健康杂志, 2000, 17: 381-383
- 7 王林, 苏德昭, 王永芳, 等. 中国居民每日摄入量及面制食品中铝限量卫生标准研究. 中国食品卫生杂志, 1996, 8: 1-5
- 8 GB5749-2006. 中华人民共和国国家标准-生活饮用水卫生标准
- 9 Berthon G. Aluminum speciation in relation to aluminum bioavailability, metabolism and toxicity. *Coord Chem Rev*, 2002, 228: 319-341
- 10 高宝玉, 张子健, 马建伟, 等. 固固共混法制备聚合氯化铝混凝剂. 环境化学, 2005, 24: 569-572
- 11 GB 15892-1995. 中华人民共和国国家标准-水处理剂聚合氯化铝
- 12 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义. 重庆建筑大学学报, 2002, 24: 61-64
- 13 Ana R C, de Pinho M N. Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production. *Desalination*, 2006, 196: 55-65
- 14 Schintu M, Meloni P, Contu A. Aluminum fractions in drinking water from reservoirs. *Environ Res, Section B*, 1998, 8: 29-33
- 15 GB 5476-85. 中华人民共和国国家标准-离子交换树脂预处理方法
- 16 GB/T 5750.6-2006. 中华人民共和国国家标准-生活饮用水标准检验方法金属指标
- 17 吴彦瑜, 陈文纳. 聚合硫酸铝铁处理水后残留铝量的测定. 广西师范学院学报(自然科学版), 2008, 25: 46-49
- 18 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 等. 聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的混凝性能. 环境科学, 2000, 21: 46-49
- 19 王东升, 汤鸿霄, John G. IPF-PACI 混凝动力学研究:形态组成的重要性. 环境科学学报, 2001, 21(增刊): 17-22
- 20 Yan M, Wang D, Qu J, et al. Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Ala, Alb, and Alc) during coagulation with polyaluminum chloride: A case study with the typical micro-polluted source waters. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 316: 482-489
- 21 Wang D S, Sun W, Xu Y, et al. Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACI. *Colloids Surf A*, 2004, 243: 1-10
- 22 王燕, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 聚合铝基复合絮凝剂残余铝及混凝性能的初步研究. 环境化学, 2003, 22: 474
- 23 Srinivasan P T, Viraraghavan T. Characterization and concentration profile of aluminum during drinking-water treatment. *Water SA*, 2002, 28: 99-106
- 24 赵华章, 杨宏伟, 蒋展鹏, 等. 混凝沉淀过程中铝系混凝剂的形态转化规律. 中国环境科学, 2005, 25: 183-187
- 25 Zhang P, Wu Z, Zhang G, et al. Coagulation and characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al₃₀ on humic acid removal from water. *Sep Purif Technol*, 2008, 63: 642-647
- 26 曹百川, 高宝玉, 许春华, 等. pH 对铁盐混凝剂处理黄河水效果及生成絮体的影响. 科学通报, 2010, 55: 758-763
- 27 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. 电解制备的含活性氯聚合氯化铝的混凝特性. 科学通报, 2006, 51: 1338-1343

Coagulation performance, and speciation and concentration of residual aluminum in Yellow River water treatment with AlCl₃ and polyaluminum chloride (PAC)

YANG ZhongLian, GAO BaoYu & YUE QinYan

Shandong Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China

The coagulation performance of AlCl₃ and polyaluminum chloride (PAC) during treatment of water from the Yellow River was investigated with different initial pH conditions and coagulant doses. Speciation of the residual aluminum was also studied. PAC showed superior coagulation performance to AlCl₃, and it altered the initial pH slightly under alkaline conditions. For Yellow River water treatment with PAC and AlCl₃, the optimum initial pH was 6.0 and the optimum coagulant dose was 15 mg/L (Al). Under these conditions, the removal of turbidity, UV₂₅₄ and dissolved organic carbon was optimized. The organic material in the effluent after coagulation was mostly hydrophobic, and this material was removed better with higher coagulant doses and in neutral or weakly alkaline conditions. It was not easy for the Al from PAC to transfer to and remain in the effluent, and PAC's residual aluminum ratio was lower than that of AlCl₃. With a coagulant dose of 11-15 mg/L and initial pH of 8.0, there was little Al remaining in the water after treatment with either AlCl₃ or PAC. The residual Al was mainly present as dissolved Al, and dissolved organically bound Al was the predominant species. Dissolved inorganically bound monomeric Al was the main component in dissolved monomeric Al. The residual Al concentration was effectively controlled using a coagulant dose of 10-15 mg/L and initial pH of 7.0-8.5. PAC treatment produced lower concentrations for several residual Al species, except for dissolved organically bound Al, than AlCl₃ treatment. PAC could effectively reduce the concentration of dissolved Al and dissolved monomeric Al in water after treatment.

coagulation performance, residual aluminum, speciation, Yellow River water

doi: 10.1360/972010-876