

铝盐混凝剂的混凝效果与残留铝含量和组分之间的关系研究

杨忠莲, 高宝玉*, 岳钦艳, 姜义帅

(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)

摘要:研究了氯化铝、硫酸铝、聚合氯化铝 (poly-aluminum chloride, PAC) 3种铝盐混凝剂在腐殖酸-高岭土模拟水样中的应用, 以比较3种混凝剂在该水样中的混凝效果与残留铝含量和组分之间的关系。结果表明, 3种铝盐混凝剂在试验选取的投加量下对浊度和 UV_{254} 的去除率最高可达90%左右, PAC能在较高的投加量下达到较好的混凝效果; 较高投加量下PAC混凝沉淀出水中残留总铝含量为0.9 mg/L左右, 余铝率为-3.0%左右, 均明显低于传统的铝盐混凝剂; 3种混凝剂混凝处理腐殖酸-高岭土模拟水样时, 残留铝均大部分以溶解性总铝的形式存在, 且溶解性有机铝在总溶解性铝中所占比例较大; PAC在腐殖酸-高岭土混凝沉淀出水中残留总铝的含量下降最快, 且能够有效降低出水中毒性较大的溶解性铝的含量, 其混凝沉淀出水中残留总溶解性铝含量为0.6 mg/L左右。

关键词:铝盐混凝剂; 混凝效果; 残留铝; 组分

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2010)06-1542-06

Relationship Among Coagulation Effect of Al-based Coagulant, Content and Speciation of Residual Aluminum

YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, JIANG Yi-shuai

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

Abstract: The application of $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ and poly-aluminum chloride (PAC) in humic acid-kaolin simulated water was studied in this article. It is intended to discuss the relationship among coagulation effect of Al-based coagulants in humic acid-kaolin simulated water and content and speciation of residual aluminum. It was found that, the turbidity removal efficiency and UV_{254} removal efficiency could reach about 90% at the tested dosage. At higher dosage, PAC gave better coagulation effect. The residual total aluminum content and residual aluminum ratio of PAC, which was 0.9 mg/L and -3.0% or so respectively, were greatly lower than those of $AlCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$. The residual total dissolved aluminum was the predominant content in the effluent after coagulation and sedimentation by the three Al-based coagulants. For the total dissolved aluminum, the proportion of dissolved organic aluminum was significantly higher than that of other aluminum speciation. With respect to humic acid-kaolin simulated water, the content of residual total aluminum in the effluent after coagulation and sedimentation by PAC decreased obviously compared to $AlCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$. PAC could effectively decrease the content of residual dissolved aluminum speciation which has higher toxicity. The content of residual total dissolved aluminum in the effluent after coagulation and sedimentation by PAC was about 0.6 mg/L.

Key words: Al-based coagulant; coagulation effect; residual aluminum; speciation

混凝沉淀是国内外饮用水源水净化处理过程中必用的处理方法。铝盐混凝剂, 如氯化铝 ($AlCl_3$)、硫酸铝 [$Al_2(SO_4)_3$] 和聚合氯化铝 (PAC) 在饮用水处理中一直被广泛使用, 其作用是通过混凝有效去除水中的颗粒物质、胶体物质和溶解性物质^[1~3]。铝盐混凝剂的使用能明显改善水质, 取得良好的混凝效果, 但同时也会造成混凝后水中的残留铝问题。饮用水中残留铝对生态系统和生物体的危害目前已引起人们的高度重视^[4~9]。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^[10]。我国于2006年颁布实施了新的生活饮用水卫生标准 (GB

5749-2006), 要求饮用水中的残留铝含量不大于0.2 mg/L^[11]。

目前, 大多水厂仅关注和测定处理前后水体中的总铝或总溶解性铝的含量, 而对处理后水中不同组分残留铝的分离研究甚少, 所以当采用不同的铝盐混凝剂处理饮用水源水时不能很好地解释处理后

收稿日期: 2009-08-26; 修订日期: 2009-10-21

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20070422019); “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2006BAJ08B05-2); 国家自然科学基金项目 (50678095); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07422-003-02)

作者简介: 杨忠莲 (1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: yangzhonglian@mail.sdu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

水中的铝含量为何会改变,也就导致不能采取有效的措施来控制处理后水中的残留铝含量;另外,铝的毒性与其在水体中的形态密切相关^[12,13],因此,有针对性地开展铝盐混凝剂用于给水处理中残留铝含量和组分的研究是十分必要的.本试验系统分析了氯化铝、硫酸铝和聚合氯化铝 3 种混凝剂对腐殖酸-高岭土模拟水样的混凝效果以及残留铝组分的含量和变化,研究了混凝剂的混凝效果与残留铝含量和组分之间的关系,对新型高效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

1.1 仪器与试剂

FA2004N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司);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 公司);pHS-3C 型 pH 计(上海理达仪器厂).

铬天青 S、乙二胺四乙酸二钠、乙酸钠、二甲酚橙、抗坏血酸、氯化钠、氢氧化钠、无水乙醇、无水碳酸钠(天津市广成化学试剂有限公司,AR);六水合氯化铝、对硝基酚、无水乙二胺(国药集团化学试剂有限公司,AR);聚乙二醇辛基苯醚、溴代十六烷基吡啶(国药集团化学试剂有限公司,CP);高纯铝片及高纯锌片(99.99%,中国医药公司北京采购供应站经销);强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(天津市大茂化学试剂厂);氨水及浓硝酸(淄博化学试剂厂有限公司,GR);氯化钾(天津市标准科技有限公司,AR);十八水合硫酸铝(广东汕头市西陇化工厂,AR);高岭土(天津市科密欧化学试剂开发中心,AR);浓盐酸(莱阳经济技术开发区精细化工厂,GR);腐殖酸(上海巨枫化学科技有限公司,生化试剂).

1.2 混凝试验及效果指标的测定

通过向体积比为 1:1 的自来水与去离子水^[14,15]中加入适量的高岭土和腐殖酸储备液,配成腐殖酸含量为 10 mg/L,浊度为 15 NTU $\pm$ 0.5 NTU, pH 为 8.40 左右的模拟水样.混凝试验在六联搅拌机上进行,取 1 L 原水,在 200 r/min 下快速搅拌 30 s 后加入混凝剂[投加量均以 Al_2O_3 含量(mg/L)计],继续快搅 1 min,然后在 40 r/min 下慢速搅拌 15 min,静置沉淀 25 min 后取上清液进行效果指标的测定以

及残留铝的分离和测定.其中,浊度用 2100P 便携式液体浊度仪直接测得; UV_{254} 是指将混凝出水经过 0.45 μm 滤膜过滤后在 254 nm 处测得的紫外吸光度^[16].

1.3 PAC 的合成与总铝含量的测定

本试验采用氯化铝、硫酸铝和聚合氯化铝 3 种混凝剂进行,其中聚合氯化铝为实验室自制产品,方法是固固共混法^[17],即根据预定的碱化度称取所需质量的六水合氯化铝和无水碳酸钠固体粉末,充分混合后将混合粉末在 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,制成碱化度为 2.0 的 PAC 产品. PAC 中总铝含量的测定按照国标使用氯化锌滴定法进行^[18].

1.4 不同组分残留铝的分离方法

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^[19],不同组分的残留铝采用图 1 所示的分离流程进行^[20].对于每一种水样,总铝是指经过酸化消解后水样中的铝;总溶解性铝是指经 0.45 μm 滤膜过滤再经酸化消解后水样中的铝;溶解性单体铝是指经 0.45 μm 滤膜过滤后水样中的铝;溶解性有机铝是指经 0.45 μm 滤膜过滤并通过强酸性阳离子交换树脂再经酸化消解后水样中的铝;溶解性有机单体铝是指经 0.45 μm 滤膜过滤并通过强酸性阳离子交换树脂后水样中的铝.酸化消解时用含量为 65% ~ 68% 的浓硝酸,消解时间为 1 min.

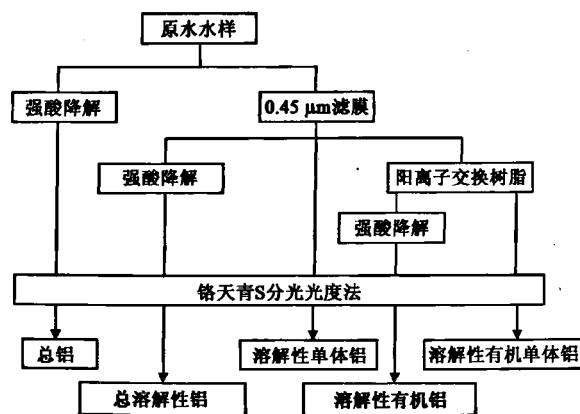


图 1 不同组分残留铝的分离流程

Fig. 1 Separation procedure of different residual aluminum speciation

1.5 离子交换树脂的预处理

市售的离子交换树脂在使用前必须经过预处

理. 本试验选用强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂, 取市售树脂若干克, 水洗至泡沫很少、出水澄清并过 40 目标准筛后装柱, 并用一定浓度的氢氧化钠溶液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离子交换树脂^[21].

2 结果与讨论

2.1 混凝剂在不同投加量下的混凝效果

铝盐混凝剂一般是通过电中和、吸附架桥和网捕作用来实现对水体中污染物质的去除, 对于不同类型的混凝剂, 所起的作用是不同的^[22]. 本试验选用氯化铝、硫酸铝、PAC 3 种铝盐混凝剂对腐殖酸-高岭土模拟水样进行处理, 氯化铝混凝沉淀后出水的 pH 值在 7.92 ~ 8.16 之间, 硫酸铝混凝沉淀后出水的 pH 值在 7.67 ~ 8.05 之间, PAC 混凝沉淀后出水的 pH 值在 7.60 ~ 7.90 之间. 混凝效果及形成絮体的 Zeta 电位如图 2 ~ 4 所示.

由图 2 和图 3 可以看出, 3 种铝盐混凝剂在试

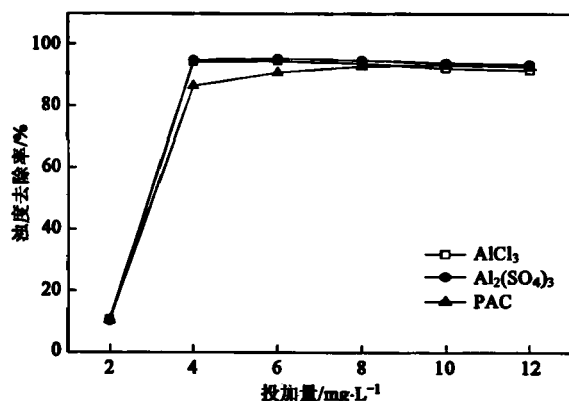


图 2 3 种混凝剂的除浊效果

Fig. 2 Turbidity removal rate of three Al-based coagulants

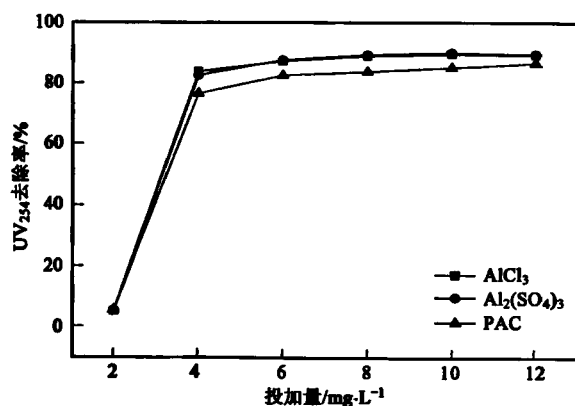


图 3 3 种混凝剂去除 UV₂₅₄ 的效果

Fig. 3 UV₂₅₄ removal rate of three Al-based coagulants

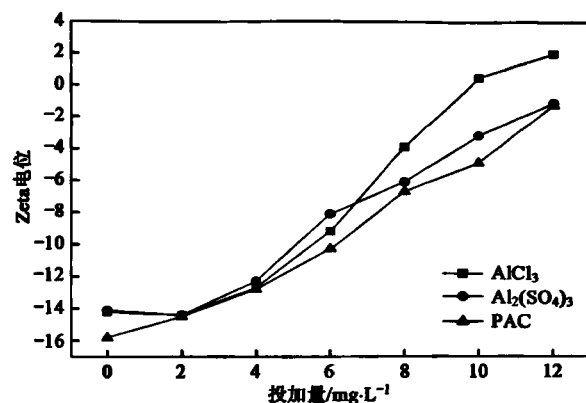


图 4 3 种混凝剂形成絮体的 Zeta 电位

Fig. 4 Zeta potential of three Al-based coagulants at different dosage

验选取的投加量下对浊度和 UV₂₅₄ 的去除效果都是先急剧增大后趋于平缓, 最高可达 90% 左右; 氯化铝和硫酸铝去除浊度和 UV₂₅₄ 的效果基本相同; PAC 在低投加量下的除浊效果略低于氯化铝和硫酸铝的除浊效果, 而在较高的投加量下略高于氯化铝的除浊效果; PAC 去除 UV₂₅₄ 的效果略低于氯化铝和硫酸铝的效果. 这是因为铝盐混凝剂中铝的形态分布是不同的, Al₃、Al₂、Al₁ 这 3 种形态的分子量依次增大, 其稳定性也逐步增强^[23]. 以 Al₁ 为优势形态的氯化铝和硫酸铝稳定性最差, 在试验的碱性水体条件下极易水解为 Al(OH)₃, 因此除电中和作用外, 网捕卷扫作用也较强; 而 PAC 以分子量较大的 Al₂ 和 Al₁ 为优势形态, 这 2 种形态在混凝体系中较 Al₃ 更稳定, 因而较难水解, 在混凝过程中形成的絮体更为细小, 造成 PAC 在该混凝体系中混凝效果稍弱于传统的铝盐混凝剂.

由图 4 可以看出, 氯化铝和硫酸铝混凝形成絮体的 Zeta 电位均要高于 PAC 混凝形成絮体的 Zeta 电位, 这说明 PAC 在混凝过程中的电中和作用要弱于传统的铝盐混凝剂, 这也是 PAC 的混凝效果稍弱的原因之一.

2.2 混凝出水中残留总铝和混凝剂的余铝率

铝盐混凝剂在饮用水源水处理中的使用有可能增加也有可能降低混凝后水体中残留总铝的含量^[24]. 本试验条件下, 氯化铝、硫酸铝和 PAC 在不同投加量下混凝出水中的残留总铝如图 5 所示, 3 种混凝剂在不同投加量下的余铝率^[25]如表 1 所示. 余铝率的计算如下式:

$$\text{余铝率}(\%) = \left[\frac{\text{混凝出水中残留总铝含量}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})}{\text{投加量}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})} \right]$$

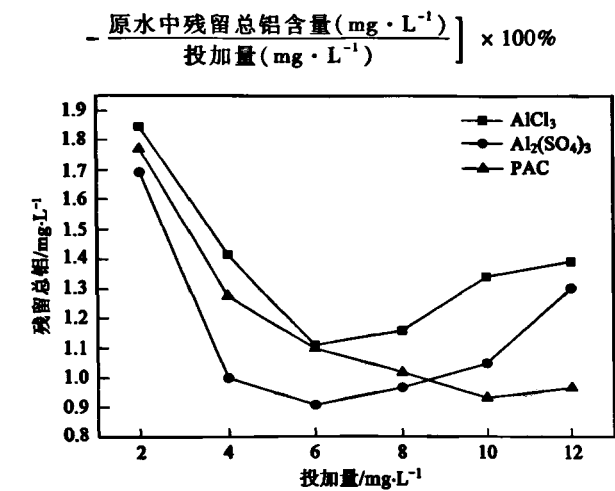


图5 3种混凝剂混凝出水中残留总铝含量
Fig.5 Residual aluminum content of three Al-based coagulants in the effluent

由图5可以看出,这3种混凝剂在不同投加量下的残留总铝含量均呈现先下降后上升的趋势,其中氯化铝的残留总铝含量最高,硫酸铝和PAC的残留总铝含量均低于氯化铝的残留总铝含量;在较低的投加量下,PAC的残留总铝含量要高于硫酸铝的残留总铝含量,而在较高的投加量下反而低于硫酸铝的残留总铝含量,且PAC混凝后出水中残留总铝的含量下降最快。

表1 3种混凝剂在不同投加量下的余铝率/%
Table 1 Residual aluminum ratio of three Al-based coagulants at different dosage/%

混凝剂	投加量/mg·L ⁻¹					
	2	4	6	8	10	12
AlCl ₃	14.9	-3.3	-7.3	-4.9	-2.0	-1.3
Al ₂ (SO ₄) ₃	34.2	-0.2	-1.7	-0.5	0.4	2.5
PAC	6.4	0.9	-2.4	-2.8	-3.1	-2.3

由表1可以看出,3种混凝剂在不同投加量下的余铝率均呈现先下降后上升的趋势,且在较高的投加量下均会降低原水中的残留总铝含量;在低投加量下,氯化铝和硫酸铝的余铝率要低于PAC的余铝率,氯化铝的余铝率又低于硫酸铝的余铝率;而在较高投加量下,氯化铝和PAC的余铝率均低于硫酸铝的余铝率,PAC的余铝率是3种混凝剂中最低的。

由此可见,传统的铝盐混凝剂能够达到较好的处理效果,但处理后水体中的残留总铝含量和混凝剂的余铝率较高;PAC混凝效果稍弱于氯化铝和硫酸铝,但在较高的投加量下混凝效果与传统铝盐混凝剂相差不大,且处理后水体中残留总铝含量较低,

混凝剂的余铝率也明显低于氯化铝和硫酸铝.因此,从混凝效果和残留总铝含量综合来看,PAC更优于氯化铝和硫酸铝的铝盐混凝剂.

2.3 混凝剂混凝出水中不同组分的残留铝

不同组分的残留铝对生态系统和生物体的毒性是不同的.在铝的各种不同组分中,溶解态的残留铝极易被生物体所吸收,毒害作用最大^[12].另外,残留的悬浮态铝可以在后续水处理工艺中通过简单的沉淀、砂滤或气浮直接去除,而溶解态铝的去除则较为困难.因此,不同组分残留铝的分离和测定是极为重要的,尽可能地降低混凝出水中溶解性铝的含量则是考察混凝剂综合性能的一个重要指标.本试验条件下,3种混凝剂在不同投加量下混凝出水中残留铝的组分和含量如图6~8所示.

可以看出,这3种混凝剂混凝出水中的残留总铝中大部分是总溶解性铝,而在总溶解性铝中,溶解性有机铝的成分最大.这是因为,在混凝过程中悬浮

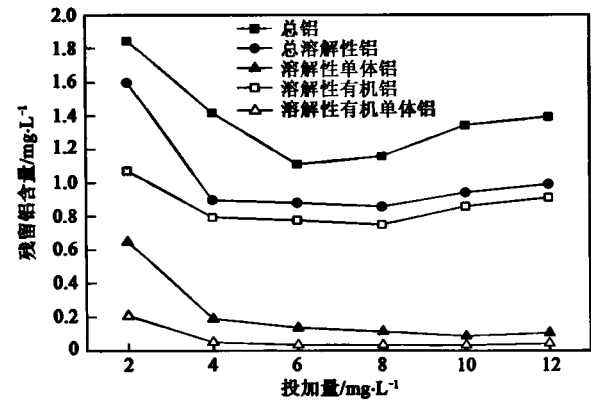


图6 氯化铝混凝沉淀出水中不同组分残留铝的含量
Fig.6 Content of different residual aluminum speciation in the effluent after coagulation and sedimentation with AlCl₃

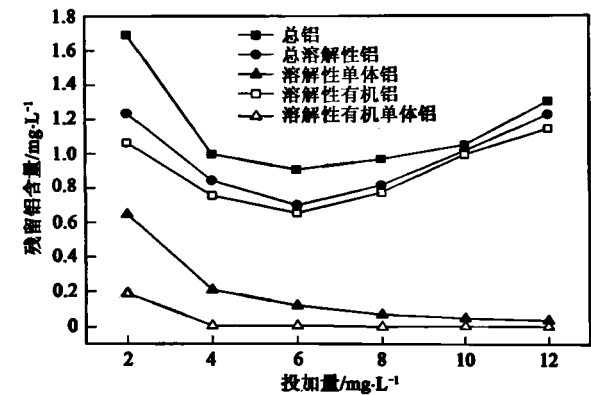


图7 硫酸铝混凝沉淀出水中不同组分残留铝的含量
Fig.7 Content of different residual aluminum speciation in the effluent after coagulation and sedimentation with Al₂(SO₄)₃

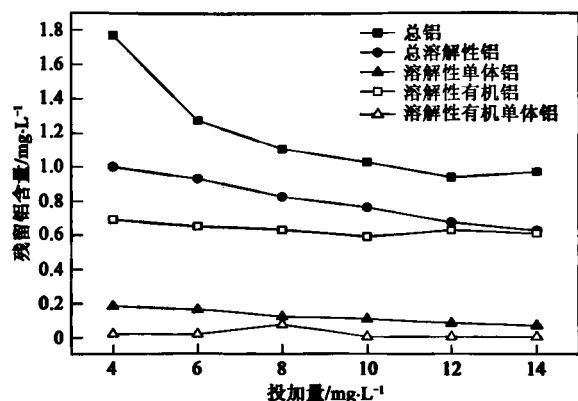


图8 PAC 混凝沉淀出水中不同组分残留铝的含量

Fig. 8 Content of different residual aluminum speciation in the effluent after coagulation and sedimentation with PAC

态铝可以通过网捕卷扫作用很容易地得到去除,因而在总铝中所占比例较小,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;在溶解性铝中,无机铝主要是以阳离子的形式存在,而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,络合物在水体中的稳定性较高,不易通过化学混凝作用进行去除,因而大部分都残留在混凝后的水体中。另外,3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是以聚合及络合形式存在于出水中。

由图6~8还可以看出,氯化铝混凝出水中总溶解性铝含量基本不变,而硫酸铝混凝出水中总溶解性铝含量先降低后增加,PAC混凝出水中总溶解性铝含量逐渐下降;总溶解性铝在残留总铝中所占的比例PAC最低,氯化铝次之,硫酸铝最高。这是因为,PAC混凝剂的网捕卷扫作用不及硫酸铝和氯化铝,悬浮态铝去除效果不佳,在混凝出水总铝中所占比例要大于氯化铝和硫酸铝,因而总溶解性铝的比例要低于氯化铝和硫酸铝。可见,PAC能够有效降低出水中毒性较大的溶解性铝的含量。

可以看出这3种混凝剂处理腐殖酸-高岭土模拟水样后残留铝浓度均较高,这是因为模拟天然水体中的浊度所用的高岭土中含有 Al_2O_3 组分,这将导致原水中铝浓度较高,其中的部分铝能够在混凝沉淀后出水中检出;而且,铝盐混凝剂中的铝也有可能残留在混凝沉淀后的出水中。原水中及使用的铝盐混凝剂中的铝共同造成了混凝沉淀后较高浓度的残留铝。另外,原水水样的pH值为8.35~8.45之间,混凝沉淀后水样的pH值均在7.60以上,碱性水体条件下铝更容易以溶解态存在。

3 结论

(1) 腐殖酸-高岭土模拟水样中,3种铝盐混凝剂在试验选取的投加量下对浊度和 UV_{254} 的去除率最高可达90%左右,PAC能在较高的投加量下达到比较好的混凝效果,其出水中总残留铝含量为0.9 mg/L左右,余铝率为-3.0%左右,均明显低于传统的铝盐混凝剂。

(2) 3种混凝剂混凝处理腐殖酸-高岭土模拟给水时,残留铝均大部分以溶解性总铝的形式存在,且溶解性有机铝在总溶解性铝中所占比例较大。

(3) PAC在腐殖酸-高岭土模拟水样中混凝后出水中残留总铝的含量下降最快,且能够有效降低出水中毒性较大的溶解性铝的含量,其混凝沉淀出水中残留总溶解性铝含量为0.6 mg/L左右。

参考文献:

- [1] 李凯,李润生,宁寻安,等.不同聚合氯化铝系列的水解聚合形态研究[J].中国给水排水,2003,19(10):55-57.
- [2] 韩宏大,董伟,叶长青,等.新型高效聚合铝的生产性试验研究[J].环境科学,2006,27(4):704-708.
- [3] 石健,王东升.不同聚合铝对水中有机物的去除研究[J].环境科学与技术,2008,31(12):128-131.
- [4] Marco S, Patrizia M, Antonio C. Aluminum fractions in drinking water from reservoirs [J]. Environ Res, Section B, 1998, 8: 29-33.
- [5] 黄国伟,康静,高玉霞,等.铝氟联合对体外人胚大脑神经细胞超微结构的影响[J].中国地方病防治杂志,2000,15(1):1-3.
- [6] Srinivasan P T, Viraraghavan T. Characterization and concentration profile of aluminum during drinking-water treatment [J]. Water SA, 2002, 28(1):99-106.
- [7] 付玉龙.铝盐对环境及人体的毒害作用[J].电大理工,2000,4:21-22.
- [8] Eric G, Isabel F, Francois C, et al. Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease [J]. Environ Res Section A, 2000, 84: 234-246.
- [9] 黄国伟,康静,董亚利.铝对体外培养人胚成骨细胞毒性作用的研究[J].中国公共卫生,2000,16(4):297-298.
- [10] 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[J].中国食品卫生杂志,1996,8(2):1-5.
- [11] GB 5749-2006,生活饮用水卫生标准[S].
- [12] Berthon G. Aluminum speciation in relation to aluminum bioavailability, metabolism and toxicity [J]. Coord Chem Rev, 2002, 228(2):319-341.
- [13] Srinivasan P T, Viraraghavan T, Surbramanian K S. Aluminium in drinking water: An overview [J]. Water SA, 1999, 25(1): 47-56.
- [14] 初永宝,高宝玉,岳钦艳,等.聚合氯化铝中纳米 Al_13 电荷特

- 性及其混凝效果[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 119-122.
- [15] 王燕, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 聚合铝基复合混凝剂残余铝及混凝性能的初步研究[J]. 环境化学, 2003, 22(5): 474-477.
- [16] 蒋绍阶, 刘宗源. UV_{254} 作为水处理中有机物控制指标的意义[J]. 重庆建筑大学学报, 2002, 24(2): 61-64.
- [17] 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[J]. 环境化学, 2005, 24(5): 569-572.
- [18] GB 15892-1995, 水处理剂聚合氯化铝[S].
- [19] GB/T 5750. 6-2006, 生活饮用水标准检验方法——金属指标[S].
- [20] Van Benschoten J E, Edzwald J K. Measuring aluminum during water treatment: methodology and application [J]. J Am Water Works Ass, 1990, 82(5): 71-78.
- [21] GB 5476-1985, 离子交换树脂预处理方法[S].
- [22] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 等. 聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的混凝性能[J]. 环境科学, 2000, 21(2): 46-49.
- [23] 王东升, 汤鸿霄, John Gregory. IPF-PACl 混凝动力学研究: 形态组成的重要性[J]. 环境科学学报, 2001, (增刊): 17-22.
- [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[J]. 中国环境科学, 2005, 25(2): 183-187.
- [25] 吴彦瑜, 陈文纳. 聚合硫酸铝铁处理水后残留铝量的测定[J]. 广西师范学院学报(自然科学版), 2008, 25(1): 46-49.

《环境科学》荣获“新中国 60 年有影响力的期刊”称号

2009 年 12 月 22 日“第四届中国期刊创新年会”公布了“新中国 60 年有影响力的期刊”评选结果,《环境科学》荣获“新中国 60 年有影响力的期刊”称号。此次评选,全国共有 9 000 多种参评期刊,最终有 161 种期刊入选。该评选活动是中国期刊协会、中国出版科学研究所为纪念新中国成立 60 周年,表彰和鼓励在政治、经济、文化、科技和社会发展领域中起到重要作用的期刊而举办的。