

混凝沉淀过程中铝系混凝剂的形态转化规律

赵华章,杨宏伟,蒋展鹏*,师绍琪 (清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要: 研究了模拟配水中硫酸铝和氯化铝 2 种传统铝凝聚剂和 2 种聚合氯化铝(PAC)絮凝剂在混凝过程中的形态转化规律以及原水浊度和溶解性有机碳(DOC)对残余铝形态分布的影响.结果表明,在低浊体系中,投加铝系混凝剂是导致出水余铝升高的主要原因;但在高浊体系中,铝系混凝剂,尤其是聚合铝具有一定的除铝功能;混凝沉淀过程中传统铝凝聚剂的残余铝总量明显高于聚合铝混凝剂的残余铝总量;聚合铝混凝剂的残余铝全部为悬浮态铝,传统铝混凝剂的残余铝中还存在着胶体态铝和溶解态铝.原水浊度和 DOC 浓度增加,会提高残余铝中胶体态铝和溶解态铝的含量.

关键词: 混凝沉淀; 铝系混凝剂; 残余铝; 铝形态

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2005)02-0183-05

Transformation rule of aluminum form of Al-based coagulants in coagulation and sedimentation process. ZHAO Hua-zhang, YANG Hong-wei, JIANG Zhan-peng*, SHI Shao-qi (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2005,25(2): 183~187

Abstract: The transformation rule of two kinds of traditional aluminum coagulants in simulated water including aluminum sulfate and aluminum chloride, and two kinds of polymeric aluminum chloride (PAC) flocculants in coagulation process and also the influences of turbidity and dissolved organic carbon (DOC) in raw water on the form distribution of residual aluminum were studied. In the system of low turbidity, addition of Al-based coagulants was the main cause leading to increase of residual aluminum in effluent water, while in the system of high turbidity, the Al-based coagulants, especially polymeric aluminum, possessed definite function to remove aluminum. In the coagulation and sedimentation processes, the total residual aluminum amount of traditional aluminum coagulants was higher obviously than that of polymeric aluminum coagulants. All the residual aluminum of polymeric aluminum was suspended aluminum. There existed also colloidal aluminum and soluble aluminum in the residual aluminum of traditional coagulants. The contents of colloidal aluminum and soluble aluminum in residual aluminum could be enhanced by the increase of turbidity and the concentration of DOC of raw water.

Key words: coagulation and sedimentation; Al-based coagulant; residual aluminum; aluminum form

混凝沉淀是水处理过程中的重要单元,铝系混凝剂因具有良好的混凝效果而得到广泛应用,但往往会引起水中出现残余铝问题.铝的毒性日益受到人们的关注与重视,许多国家和组织制定了饮用水中铝的限制指标,我国也明确规定饮用水中铝含量不得高于 0.2mg/L.为了降低饮用水中的残余铝浓度,许多研究者从混凝剂、水处理工艺和条件等方面进行了研究,并在控制水中总铝方面取得了进展^[1,2].

铝在环境中存在的形态十分复杂.以往研究者将铝按与 Ferron 试剂的反应速度不同分为 Al_a、Al_b 和 Al_c 3 种形态^[3],还可按铝在水中的分

散方式或配体进行划分^[4].铝的毒性不仅取决于总铝浓度,而且与其存在形态密切相关^[5].目前各研究中残余铝的控制目标均指总铝浓度,而未涉及具体铝形态.因此研究水处理过程,尤其是混凝沉淀过程中,铝系混凝剂的铝形态转化规律,对控制水中残余铝的毒性,保障饮用水水质安全有着重要意义.本研究采用模拟配水,研究了硫酸铝和氯化铝 2 种传统铝凝聚剂以及分别以 Al_b 和 Al_c

收稿日期: 2004-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50238020); 中国博士后科学基金资助项目(2004-03)

* 责任作者, 教授, jzp@tsinghua.edu.cn

为优势形态的 2 种聚合氯化铝(PAC)絮凝剂中铝的转化规律.

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

MY3000-6 智能型混凝试验搅拌机,LP2000 型浊度仪,IRIS Intrepid II 型全谱直读等离子发射光谱仪(ICP),BT01-100 型恒流泵,层析柱(实验室自装,内径 26mm,高 500mm,内填 Sephadex G-10 凝胶).腐殖酸、高岭土,均为化学纯.铝系混凝剂(表 1).

表 1 铝系混凝剂

Table 1 Al-based coagulants used in the experiment

混凝剂	来源	Al 浓度 (mg/L)	碱化度 (B)	铝形态分布(%)		
				Al _a	Al _b	Al _c
高 Al _c 含量 PAC	工业品	608	2.6	2.5	11.4	86.1
高 Al _b 含量 PAC	实验室提纯 ^[6]	1523	2.4	0.7	93.9	5.4
AlCl ₃ ·6H ₂ O	化学试剂	4747	0	95.2	1.8	3.0
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	化学试剂	10480	0	96.5	1.2	2.3

1.2 实验方法

1.2.1 混凝体系的制备 通过向自来水中加入所需量的高岭土储备液和腐殖酸储备液,分别配制高浊度不含腐殖酸、高浊度含腐殖酸、低浊度不含腐殖酸、低浊度含腐殖酸的 4 种混凝体系.根据需要采用稀盐酸或氢氧化钠溶液将混凝体系的 pH 值调至 7.5,其他指标见表 2.

表 2 混凝体系的指标

Table 2 Character of coagulation systems

混凝体系	DOC (mg/L)	浊度 (NTU)	总铝含量 (mg/L)
高浊度不加腐殖酸	0	105	0.7117
高浊度加腐殖酸	5.0	128	0.7888
低浊度不加腐殖酸	0	19.7	0.1863
低浊度加腐殖酸	5.0	27.5	0.3085

1.2.2 混凝实验 混凝实验在混凝搅拌仪上进行.取 800mL 原水,启动搅拌的同时加入混凝剂,首先在 250r/min 下快速搅拌 2min,然后在

40r/min 下慢速搅拌 15min,随后静置 20min.于液面下 2cm 处取上清液 40mL 用于测定浊度及铝形态含量.

1.2.3 铝形态分析方法 所有水样中铝形态含量均采用 ICP 测定.总铝、溶解态和胶体态(溶胶态)铝、有机态铝的测定方法参照文献[4].利用凝胶层析法将溶胶态铝中的胶体态铝和溶解态铝分离^[7],操作条件:样品加入量为 2.5mL,以去离子水为洗脱液,洗脱速度 1mL/min,收集 40~60mL 间的流出液,其中的铝总量为胶体态铝量.铝形态的分析流程及各铝形态间的关系如图 1 所示.按照总铝、溶胶态、溶解态、有机态的顺序进行分析测定,如果溶胶态铝或溶解态铝的浓度<0.08mg/L,便不再对后续铝形态进行分析测定.

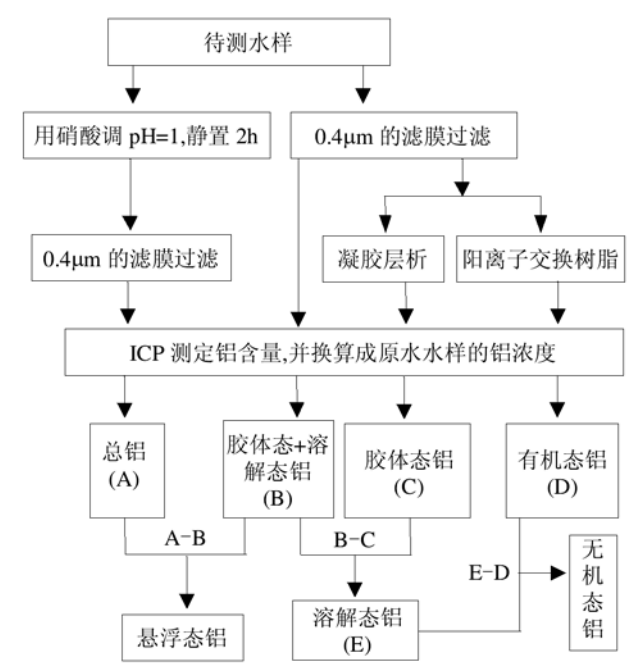


图 1 铝形态的分析流程及各铝形态间的关系
Fig.1 Procedure for analyzing aluminum species and relationship between aluminum species

2 结果与讨论

2.1 混凝剂的混凝效果

由于铝系混凝剂中的铝形态分布不同以及混凝体系的性质不同,使混凝剂表现出不同的混凝效能.Al_a、Al_b 和 Al_c 3 种铝形态的分子量依次

增大,稳定性也依次增强.一般来讲, Al_a 形态只具有压缩双电层性能; Al_b 形态具有最强的电中和性能;而 Al_c 形态由于其颗粒粒度已达到一定的尺寸,从而具有较高的吸附架桥性能^[8].在中性的混凝体系(pH 7.5)中, Al_b 和 Al_c 形态具有一定的稳定性,它们投入水中不会立即发生形态变化,因此主要表现为电中和与(或)吸附架桥作用. Al_a 形态在水中极易水解成氢氧化铝沉淀,其混凝作用主要通过氢氧化铝的网捕卷扫来实现.由图 2 可见,

以 Al_a 为优势形态的硫酸铝和氯化铝的混凝效果要好于以 Al_b 或 Al_c 为优势形态的聚合铝.这表明在研究的 4 种混凝体系中网捕卷扫作用更易达到较好的除浊效果.由图 2 还可看出,浊度的增加和腐殖酸的引入并没有增加浊度的去除难度,这是因为颗粒物初始浓度的增加有利于提高颗粒物的聚集速率^[8],使絮体形成较早且更多更大,从而在一定程度上增加了混凝剂的网捕卷扫作用.

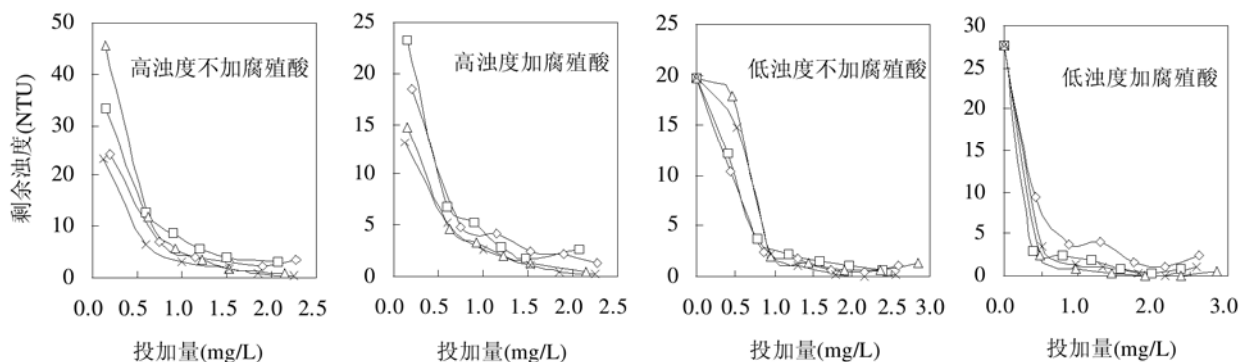


图 2 铝系混凝剂在不同混凝体系中的除浊效果

Fig.2 Turbidity removal of Al-based coagulants in different coagulation system

—◇— 高 Al_c 含量 PAC —□— 高 Al_b 含量 PAC —△— 氯化铝 —×— 硫酸铝

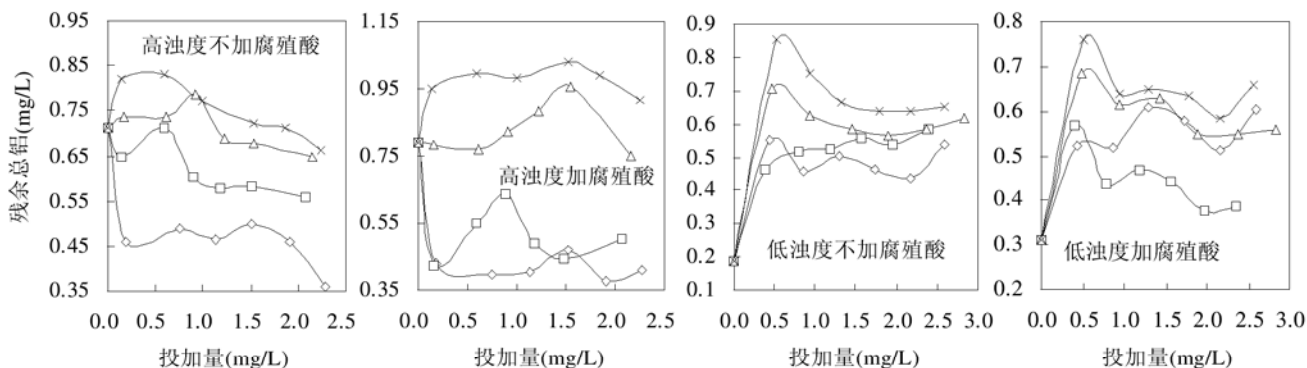


图 3 铝系混凝剂在不同混凝体系中的残余总铝

Fig.3 Total residual aluminum of Al-based coagulants in different coagulation system

注同图 2

2.2 混凝沉淀后的残余总铝

由图 3 可见,无论在何种体系中,4 种混凝剂在水中的余铝均随着投加量的升高呈现出先增加后降低的趋势,出水的余铝与余浊存在一定的相关性^[2].硫酸铝和氯化铝在水中的残余铝明显

高于 2 种聚合铝的残余铝,而硫酸铝的余铝又高于氯化铝的余铝.虽然硫酸铝和氯化铝在水中易水解成氢氧化铝絮状沉淀而发挥网捕卷扫作用,但由于水解平衡等原因,并不是所有的铝离子都能形成沉淀然后同水中颗粒物一起被去除,有一

部分铝离子未水解或水解成较低分子量的水合物而留在了水中.由于 Al_c 的分子量较 Al_b 的分子量大,其溶解度更低,因此在大多数情况下以 Al_c 为优势形态的 PAC 的残余总铝要低于以 Al_b 为优势形态的 PAC 的残余总铝.但在低浊度并有腐殖酸存在条件下,以 Al_b 为优势形态的 PAC 不但可达到很好的除浊效果,同时残余总铝含量最低.其原因可能是混凝剂的几种铝形态中,只有 Al_b 形态恰能通过表面络合等模式与腐殖酸形成沉淀物,然后通过网捕卷扫作用去除了体系中存在的较少量的高岭土颗粒,从而达到最好的除浊除铝效果.

由图 3 还可看出,在低浊体系中无论加入哪种混凝剂,其残余总铝量均超过了原水的总铝量.但在高浊度体系中,只有硫酸铝和氯化铝使出水总铝较原水有了升高,而 2 种 PAC 均使总铝有了不同程度的下降.这说明在低浊度体系中投加铝系混凝剂是导致出水余铝升高的主要原因,但在高浊体系中铝系混凝剂(主要是聚合铝)却承担着相当重要的除铝功能.

2.3 残余铝的形态分布

对于本实验中 4 种混凝体系,2 种 PAC 的混凝沉淀出水中未检出溶胶态铝,因此其总铝全部为悬浮态铝.由于常规砂滤池的截留能力与孔径为 $0.45\mu m$ 的滤膜的截留能力相当,因此在理论上混凝沉淀出水中的悬浮态铝在经过砂滤后会被全部截留.虽然 2 种 PAC 的混凝沉淀出水的总铝含量超过了 $0.2mg/L$,但在过滤之后应不会对

水质产生影响.

表 3 和表 4 分别列出了硫酸铝和氯化铝在低浊度和高浊度混凝体系中残余铝的形态分布.在低浊度没有腐殖酸存在的体系中,氯化铝和硫酸铝混凝出水中的铝形态主要是悬浮态铝,溶胶态铝含量很低,因此没有进一步区分其中的铝形态.当体系中加入腐殖酸或提高了浊度,残余铝中的溶胶态铝含量有所增加,而溶胶态铝中的主要成分是胶体态铝,溶解态铝所占比例较低.在高浊度有腐殖酸存在的体系中,出水中溶胶态铝和溶解态铝含量均进一步增大,而且在溶解态铝中出现了有机态铝.结果表明,体系浊度和 DOC 浓度高低对铝系混凝剂的残余铝形态分布具有重要的影响.一方面,混凝体系浊度增加提高了其中的铝含量(表 2),而这部分铝形态主要是悬浮态;另一方面,体系中高岭土颗粒和腐殖酸增多,意味着体系中可与传统铝凝聚剂发生络合反应的点位或基团增多.通过络合反应,高岭土颗粒和腐殖酸易与传统铝凝聚剂生成胶体态或溶解态物质.这两方面都会使传统铝凝聚剂水解生成氢氧化铝沉淀的反应减缓,使残余铝中的胶体态铝和溶解态铝含量增加.

由表 3 和表 4 还可看出,硫酸铝的残余总铝较高主要体现在其混凝出水中的胶体态铝含量较高(在高浊体系中较显著).这说明在 SO_4^{2-} 存在条件下,传统铝凝聚剂与高岭土颗粒或腐殖酸之间的作用有所增强,在达到较好除浊效果的同时(图 2),形成了较多的胶体态物质残留在了水中.

表 3 低浊度混凝体系中余铝的形态分布
Table 3 Species distribution of residual aluminum in low-turbidity coagulation system

混 凝 剂	投加量 (mg/L)	不加腐殖酸体系 中各铝形态含量 (mg/L)		加腐殖酸体系中各铝 形态含量(mg/L)			混 凝 剂	投加量 (mg/L)	不加腐殖酸体系 中各铝形态含量 (mg/L)		加腐殖酸体系中各铝 形态含量(mg/L)		
		悬浮态	溶胶态	悬浮态	溶胶态	胶体态			悬浮态	溶胶态	悬浮态	溶胶态	胶体态
氯 化 铝	0.4747	0.6436	0.0621	0.5839	0.0988	0.0954	硫 酸 铝	0.5240	0.7849	0.0682	0.6521	0.1058	0.0944
	0.9477	0.5792	0.0477	0.5147	0.0989	0.0927		0.9462	0.6767	0.0752	0.5616	0.0766	0.0646
	1.4458	0.5327	0.0518	0.5213	0.1048	0.0725		1.3076	0.6050	0.0628	0.5524	0.0975	0.0725
	1.8988	0.5207	0.0456	0.4291	0.1196	0.1052		1.7872	0.5579	0.0787	0.5334	0.1017	0.0836
	2.3735	0.5330	0.0502	0.4440	0.1055	0.0935		2.1688	0.5644	0.0721	0.4878	0.0939	0.0634
	2.8458	0.5701	0.0493	0.4352	0.1229	0.0803		2.5801	0.5634	0.0861	0.5393	0.1184	0.0754

表 4 高浊度混凝体系中余铝的形态分布

Table 4 Species distribution of residual aluminum in high-turbidity coagulation system

混 凝 剂	投加量 (mg/L)	不加腐殖酸体系中各铝形态含量 (mg/L)				加腐殖酸体系中各铝形态含量 (mg/L)					
		悬浮态	溶胶态	胶体态	溶解态	悬浮态	溶胶态	胶体态	溶解态	有机态	无机态
氯 化 铝	0.1542	0.6302	0.1052	0.0546	0.0506	0.7101	0.0716	0.0394	0.0322	n.d.	n.d.
	0.6171	0.6272	0.1109	0.0860	0.0248	0.5577	0.2101	0.1056	0.1045	0.0792	0.0253
	0.9197	0.5945	0.1928	0.1827	0.0101	0.5671	0.2594	0.1327	0.1267	0.0823	0.0444
	1.2282	0.5353	0.1536	0.1235	0.0302	0.6729	0.2108	0.1259	0.0849	0.0508	0.0341
	1.5368	0.5762	0.1033	0.0957	0.0075	0.8069	0.1498	0.0924	0.0574	n.d.	n.d.
	2.1480	0.5022	0.1439	0.1387	0.0052	0.5549	0.1966	0.1181	0.0785	0.0435	0.0350
硫 酸 铝	0.1300	0.4077	0.4147	0.3859	0.0288	0.6431	0.3091	0.2009	0.1082	0.0649	0.0433
	0.5931	0.5044	0.3273	0.3256	0.0017	0.6778	0.3203	0.2050	0.1153	0.0634	0.0519
	0.9967	0.3672	0.4021	0.3964	0.0057	0.7011	0.2811	0.1883	0.0928	0.0538	0.0390
	1.5316	0.3088	0.4156	0.3356	0.0800	0.7609	0.2702	0.1621	0.1081	0.0605	0.0476
	1.8521	0.3725	0.3374	0.3074	0.0300	0.7234	0.2695	0.1860	0.0835	0.0518	0.0317
	2.2443	0.3440	0.3200	0.2914	0.0286	0.6773	0.2372	0.1471	0.0901	0.0532	0.0370

注: n.d.为未检出

3 结论

3.1 在低浊度体系中,投加铝系混凝剂是导致出水余铝升高的主要原因;但在高浊度体系中,铝系混凝剂具有一定的除铝功能.

3.2 对于本实验中的 4 种混凝体系,传统铝凝聚剂的残余铝含量较高,其中存在着悬浮态铝、胶体态铝和溶解态铝.原水浊度和 DOC 浓度增加,会提高余铝中胶体态铝和溶解态铝含量.聚合铝的残余铝含量较低且全部为悬浮态铝,后续的过滤过程可保证此类形态铝的去除并可进一步降低浊度,而以 Al₆ 为优势形态的 PAC 在处理含有 DOC 的低浊水时表现出较好的混凝效果且残余铝含量最低,因此,从余铝总量和余铝形态分布的角度来看,硫酸铝和氯化铝的使用更易影响到出水水质安全,而聚合铝类混凝剂应是较好的选择.

参考文献:

[1] 高宝玉,岳钦艳,张玲,等.新型复合无机高分子混凝剂——聚硅氯化铝(PASC)的净水效果研究 [J]. 环境科学学报,2002, 22(6):706-710.

[2] 王志红,崔福义,郑学书,等.混凝沉淀中影响除铝效率的因素 [J]. 中国给水排水,2001,17(10):5-8.

[3] Smith R W. Reactions among equilibrium and non-equilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes [J]. Adv. Chem.

Ser., 1971,106(2):250-256.

[4] Srinivasan P T, Viraraghavan T. Characterisation and concentration profile of aluminium during drinking-water treatment [J]. Water SA, 2002,28(1):99-106.

[5] Berthon G. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002,228(2):319-341.

[6] 赵华章,栾兆坤,苏永渤,等.Al₁₃ 形态的分离纯化与表征 [J]. 高等学校化学学报,2002,23(5):751-755.

[7] Changui C, Stone W E E, Vielvoye L. Characterisation of a partially neutralized aluminium solution using gel-filtration chromatography [J]. Analyst, 1990,115(9):1177-1180.

[8] 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.

作者简介: 赵华章(1974-),男,山东昌邑人,清华大学环境科学与工程系在站博士后,主要从事环境水化学及水处理药剂研究.发表论文 20 余篇.

致谢: 北京工业大学环境与能源工程学院王茜同学参加了部分实验工作,在此表示感谢.