

过滤过程中铝形态的变化规律

杨宏伟, 王文东, 赵华章, 蒋展鹏
(清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 针对给水处理过程中残铝超标的现象,研究了过滤过程(包括常规过滤和膜过滤过程)对不同形态铝的去除能力,并比较了常规过滤和膜过滤对残铝的去除效果,结果表明:过滤单元对总铝的去除率一般可达40%,其中对悬浮态铝有较好的截留能力,但对溶解态铝的去除效果并不理想,尤其是对溶解态铝的去除效果较差(一般低于10%)。膜过滤对水中各种形态的铝都有很好的截留功能,出水中总铝浓度稳定在0.05 mg/L左右。

关键词: 铝形态; 常规过滤; 膜过滤

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2006)增刊-0446-05

Transfer and Transport of Aluminum in Filtration Unit

YANG Hong-wei, WANG Wen-dong, ZHAO Hua-zhang, JIANG Zhan-peng
(Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: By determining concentration of different aluminum species before and after different filtration units, the effect of filtration type on residual aluminum was researched. The conclusion shows that the general rapid filtration has the ability of removing residual aluminum from coagulant effluent water. However, in most cases the aluminum concentration in effluent water was still above 0.2 mg/L, and the total removal of aluminum was less than 40%. This process could mainly remove suspended aluminum, but the removal of soluble-colloidal aluminum was always less than 10%. Microfiltration and nanofiltration were good technologies to remove residual aluminum, and the residual aluminum concentration in the effluent was less than 0.05 mg/L.

Key words: aluminum species; rapid filtration; membrane filtration

铝盐混凝剂在水处理过程中有着广泛应用。在世界范围内的整个混凝剂市场中,硫酸铝约占40%,聚合氯化铝约占20%,铁盐约占40%。Irina和Jeff的研究表明,铝盐混凝剂的使用是造成饮用水铝含量升高主要原因,水源及其它混凝剂对出水残铝影响较小^[1]。同时,近年来大量研究发现铝和诸多疾病的病理相关^[2],铝对脑组织中脂质过氧化反应的促进作用是铝作为慢性蓄积性神经毒素发挥其毒作用的重要机制。目前,各国基本都制定了控制饮用水铝浓度的相关标准,我国规定饮用水中总

铝含量不超过0.2 mg/L。

为了提高混凝效果或控制方便,混凝剂的投加一般是过量的^[3]。一部分铝与水中杂质结合形成沉淀,过量的部分则残留在水中进入过滤单元。过滤的主要功能是降低出水浊度,部分去除水中有有机物、细菌和某些病毒,为后续的消毒过程提供条件。研究表明,过滤出水中余浊和余铝之间存在一定的相关性^[4]。浊度的去除虽然能够降低悬浮态和胶体态铝含量,但不能肯定其它铝形态的浓度变化情况。

微滤和纳滤是饮用水处理的新技术。微滤所用的膜为微孔膜,孔径较大,过滤过程仅是简单的机械筛分和扩散作用。纳滤膜孔径较小,具有离子选择性,纳滤膜不仅对有机物去除率高,对水中无机离子也有很大的截留率。膜过滤技术在除铝方面具有很大潜力,研究铝在膜过滤过程中的变化规律对保障水质安全有重要意义。

针对给水处理过程中残铝超标现象,深入研究了过滤过程(常规过滤和膜过滤)对不同形态铝的去除能力,并与深度处理过程的膜过滤技术进行对比。

1 试验材料和方法

1.1 仪器与材料

1.1.1 试验材料

微滤膜采用日本日东电工公司的C70-F型圆形平板膜组件和微滤芯;纳滤膜采用NF270纳滤膜(美国陶氏化学公司,采用芳香聚酰胺材质,有效膜面积为 $3.35\times10^{-3}\text{ m}^2$,孔径为0.36 nm,截留分子质量为150 u)。

1.1.2 试剂

PAC-c、 $\text{AlCl}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 具体指标见表1。NaOH和盐酸均为分析纯,腐殖酸(HA)储备液DOC约为3 g/L,高岭土储备液100 g/L。

表1 铝系混凝剂的指标

混凝剂	铝浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	碱化度/ B	铝形态分布/%		
			Al_a	Al_b	Al_c
PAC-c	608	2.6	2.5	11.4	86.1
AlCl_3	4 747	0	95.2	1.8	3.0

1.1.3 试验仪器

LP2000型浊度仪,pH计(ORION 710A型),I-RIS Intrepid II型全谱直读等离子发射光谱仪(ICP)。

1.2 试验方法

试验用水为自配水。为了使过滤进水铝浓度和实际相符,将其控制在0.5~1.5 mg/L,配制方法见表2。分别采用高岭土配水、PAC-c配水和HA/ AlCl_3 混合体系三种配水进行过滤试验。通过分析总铝(Al_{T})、悬浮态铝($\text{Al}_{\text{(sus)}}$)、胶体态铝($\text{Al}_{\text{(c)}}$)、溶解态铝($\text{Al}_{\text{(s)}}$)、无机态铝($\text{Al}_{\text{(i)}}$)、有机态铝($\text{Al}_{\text{(o)}}$)和溶胶态铝($\text{Al}_{\text{(c+s)}}=\text{Al}_{\text{(c)}}+\text{Al}_{\text{(s)}}=\text{Al}_{\text{(i)}}+\text{Al}_{\text{(o)}}$)^[5]在过滤前后的浓度变化研究过滤对残铝的去除规律。

表2 过滤过程模拟配水

配水	配制方法	水质指标
高岭土配水	向193.8 L自来水中加入250 mL高岭土储备液,混合均匀	总铝浓度约为0.6 mg/L
PAC-c配水	用盐酸调193.8 L自来水的pH值为4,再加入370 mL PAC-c溶液,混合均匀	总铝浓度约为1.0 mg/L
HA/ AlCl_3 混合配水	向193.8 L自来水中加入640 mL腐殖酸储备液和56.5 mL AlCl_3 溶液,混合均匀	DOC浓度为10 mg/L,总铝浓度约为1.0 mg/L

1.2.1 普通快滤池过滤

试验装置如图1所示,水箱尺寸为510 mm×500 mm×760 mm,容积为193.8 L。滤柱内径为100 mm,高为2 500 mm。柱体设有取样口和测压管口,从上至下按1-5编号。滤床底部为砾石承托层,厚度为200 mm。单层滤床采用石英砂滤料,滤层厚度800 mm;双层滤床下部采用石英砂滤料,上部采用无烟煤滤料,滤层厚度均为400 mm。石英砂和无烟煤的粒径范围分别为0.5~1.2 mm和0.8~1.8 mm,孔隙率分别为43%和53%,不均匀系数 K_{80} 均小于2.0。采用恒速过滤,滤速为10 m/h。

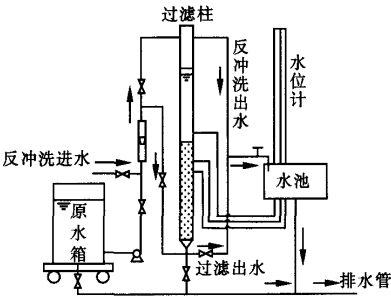
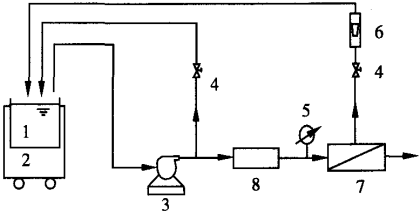


图1 普通快滤试验装置示意图

1.2.2 膜过滤

试验装置示意图如图2所示。



1.料液桶 2.恒温水浴 3.三柱塞高压泵 4.阀门 5.压力表 6.转子流量计 7.纳滤膜组件 8.微滤芯

图2 膜过滤试验装置示意图

微滤采用死端过滤,纳滤采用错流过滤。分别对上述3种配水进行试验。待料液桶中配水温度恒定为25℃后,开启高压泵,调节阀门使压力恒定在0.5 MPa,流量恒定为4.6 L/min。按时取微滤和纳滤出水进行铝形态含量分析。铝形态分析指标和方法同上。

2 结果与讨论

2.1 普通快滤池过滤

图3为高岭土配水中铝形态在过滤过程中的变化。

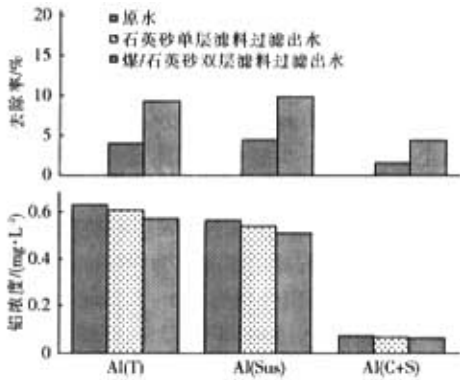


图3 高岭土配水中铝形态在过滤过程中的变化

由图3可知,高岭土配水的主要铝形态为 $Al_{(sus)}$,溶胶态铝 $Al_{(C+S)}$ 约占总铝含量的8%,过滤过程中对总铝 $Al_{(T)}$ 的去除率较低(小于10%), $Al_{(C+S)}$ 浓度基本保持不变。因此,过滤过程对高岭土浊度引起的残铝浓度影响较小,出水仍以 $Al_{(sus)}$ 为主。

图4为PAC配水中铝形态在过滤过程中的变化。

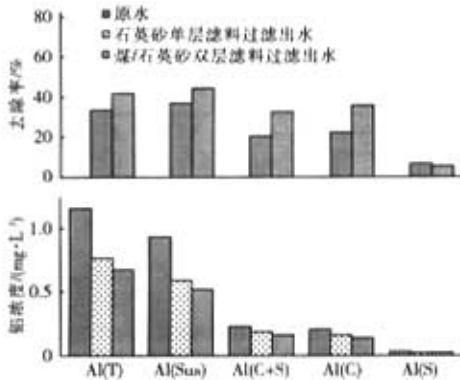


图4 PAC配水中铝形态在过滤过程中的变化

由图4可知PAC-c混凝剂以 $Al_{(sus)}$ 为主,此时石英砂单层滤料对 $Al_{(T)}$ 的去除率为33%,煤/石英砂双层滤料对 $Al_{(T)}$ 的去除率为40%, $Al_{(sus)}$ 和 $Al_{(C)}$ 的去除率为20%~40%,其中 $Al_{(sus)}$ 的去除率高于 $Al_{(C)}$ 的去除率,双层滤料的去除率高于单层滤料的去除率,溶解态铝 $Al_{(S)}$ 的去除率<10%。图5为HA/ $AlCl_3$ 配水中铝形态在过滤过程中的变化,HA/ $AlCl_3$ 混合体系中铝形态去除的规律与高岭土和PAC配水中铝形态去除结果相似, $Al_{(S)}$ 的去除率仍较低,无机态铝 $Al_{(I)}$ 和有机态铝 $Al_{(O)}$ 的去除率相差不大,约为40%。

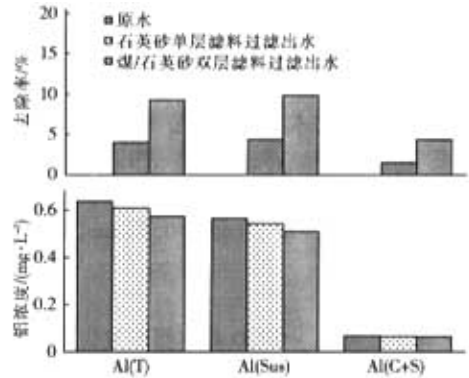


图5 HA/ $AlCl_3$ 配水中铝形态在过滤过程中的变化

由图3~5知,相同条件下PAC过滤出水中铝的去除率高于高岭土配水中铝的去除率。这是因为PAC配水中的悬浮态铝主要是由一些无定型态的氢氧化铝沉淀形成,有着较高的反应活性^[6,7],且在溶液中呈絮状易被滤料截留;而高岭土配水中的悬浮态铝绝大部分是由稳定的含铝矿物在水相中分散形成的,稳定性好不易去除。同时,HA/ $AlCl_3$ 混合体系中各铝形态的去除率均高于高岭土和PAC出水对应铝形态的去除率。原因在于HA可与 Al^{3+} 或其它铝的水解形态络合形成悬浮的絮状物和胶体物质,此过程与采用铝系絮凝剂混凝去除水中HA的过程相似。与铝单独水解形成的水解产物相比,这些絮状物和胶体物质具有独特的物化性质,更容易在过滤过程中去除。因此,过滤过程对中铝形态的去除率更高。对于双层滤料,由于无烟煤具有大量孔状结构,与石英砂滤料相比更易吸附各种形态的铝;因此对于所有配水,双层滤料过滤的去除率明显高于单层滤料过滤时的去除率。

由以上分析可知,过滤过程中铝的去除率不仅

与滤料的化学特性有关,还和铝形态的粒径大小和物化特性有关。

2.2 膜过滤

由于试验中采用的微滤和纳滤过程中均用到了滤膜,而溶胶铝定义为能通过孔径为 0.45 μm 滤膜的铝形态,因此对原水和滤液中的铝形态分析只从溶胶态铝开始,总铝和悬浮态铝并未进行分析测定。

试验发现,纳滤出水中未检测到铝。这一方面是由于纳滤膜的表层孔径处于纳米级范围,NF 过程虽然能让大部分单价盐通过,但对包括 AlCl₃ 在内的多价盐具有较高的截留率;另一方面,Al³⁺ 在水中通过水解聚合反应生成分子质量更大、电荷更高的铝形态,也可通过与水中腐殖酸等溶解性有机物的络合作用生成分子质量更大的有机态铝,从而进一步提高了纳滤过程对铝的截留率。以上两方面的原因使纳滤过程对所试验原水中铝的截留率接近 100%。微滤膜的平均孔径为 0.02 ~ 1.0 μm,能够截留直径为 0.05 ~ 10 μm 的微粒,而试验中所用高岭土的平均粒径为 1.69 μm。因此,高岭土配水中的铝在经过微滤之后基本上全部被除去,在连续 3 h 的检测中均未检出铝。表 3 为微滤对 PAC 配水中铝的去除效果。

表 3 微滤对高岭土配水和 PAC 配水中铝的去除结果
mg · L⁻¹

水样	高岭土配水中 铝形态含量/ 溶胶态铝	PAC 配水中铝形态含量		
		溶胶态铝	胶体态铝	溶解态铝
原水	0.063 3	0.446 5	0.379 6	0.066 9
过滤刚启动	0	0.252 2	1.194 4	0.057 8
过滤 1 h	0	0.040 3	—	—
过滤 2 h	0	0.039 2	—	—
过滤 3 h	0	0.038	—	—

由表 3 可知,原水的溶胶态铝浓度为 0.45 mg/L,在微滤开始瞬间滤液中的溶胶态铝、胶体态铝和溶解态铝较原水有了明显下降,对溶胶态铝的去除率可达 43%,可有效去除胶体态铝,而对溶解态铝的去除效果较差。在随后 3 h 的过滤过程中,滤液中的溶胶态铝逐渐降低,并稳定在较低水平,去除率达到了 91%。这也说明微滤的效果需要一段时间才能稳定。在较高分子质量的铝形态先被截留之后,微滤膜的表面形成了凝胶层;同时膜孔内也滞留了部分铝形态,降低了膜孔径。这均有利于提高滤膜的筛分作用,使滤液中溶胶铝浓度逐渐降低并保

持稳定。
微滤对 HA/AlCl₃ 配水中铝的去除效果见表 4。

表 4 微滤对 HA/AlCl₃ 配水中铝的去除结果
mg · L⁻¹

水样	铝形态含量				
	溶胶态铝	胶体态铝	溶解态铝	有机态铝	无机态铝
原水	0.280 2	0.244 3	0.035 9	0.133 8	0.146 4
过滤刚启动	0.274 2	0.238 8	0.035 4	0.128 8	0.145 4
过滤 1 h	0.107	0.073 1	0.033 9	0.052 9	0.054 1
过滤 2 h	0.084 7	—	—	0.043 1	0.041 6
过滤 3 h	0.077 1	—	—	0.035 6	0.041 5

注: — 表示含量太低未进行测定。

由表 4 可知,同 PAC - c 相似,HA/AlCl₃ 配水的微滤过程,也得到了类似的结果:滤液中的溶胶态铝浓度随过滤时间延长逐渐下降并保持稳定;胶体态铝的去除率较高而溶解态铝的去除率较低。由于该配水的溶胶态铝浓度较低为 0.28 mg/L,因此其稳定后的去除率也低于 PAC 配水(为 72%),而有机态铝和无机态铝的去除效果相当(约为 70%)。

微滤分离效果一方面与膜的物理结构、孔的形状和大小有关;另一方面还与料液中组分的分子质量有关,分子质量越大,去除率越高。胶体态铝的粒径要高于溶解态铝的粒径,所以前者去除率高于后者;而有机态铝与无机态铝只是在配体方面有区别,而在分子质量方面区别不大,故两者的去除率相差不大。由出水中有机态铝和无机态铝的浓度可以看出,微滤对有机态铝和无机态铝的去除效果基本相当,与分析相符。滤液出水中溶胶态铝浓度随过滤时间延长逐渐下降并保持稳定。

因此,微滤和纳滤对各种水质的含铝配水均有良好的去除效果,其中对悬浮态铝的去除率接近 100%,对溶胶态铝的去除率也超过 70%,过滤出水总铝浓度可降低到 0.05 mg/L 左右。

2.3 不同过滤方法的对比分析

试验结果表明,普通快滤池对以悬浮态存在的混凝残铝有较好的去除效果,但去除率仅在 40% 左右;对溶解态铝的去除效果最差,其去除率在 10% 以下,这是由不同铝形态的物理化学性质决定的。采用双层滤料过滤可以提高各种铝形态的去除率,这主要是由于无烟煤对铝有一定的吸附作用;但过滤出水总铝浓度仍较高,各种形态铝的去除率增加并不显著。微滤和纳滤是给水处理中的新技术。纳

滤几乎可以去除所有形态的铝;微滤膜孔径相对纳滤膜要大一些,因此过滤过程中会有一部分溶胶态铝透过微滤膜进入配水系统;但随着过滤的进行,滤膜表面会形成凝胶层使其对各种铝形态的截留能力不断增强,也能达到较好的除铝效果,过滤出水铝浓度稳定在0.05 mg/L左右。因此,传统水处理工艺中的过滤过程对由于混凝过程引起的残铝超标现象并不能得到很好的解决,起不到降低水质安全风险的作用。而微滤和纳滤有着良好的除铝功能,经微滤或者纳滤处理后,一般不会出现铝含量超标现象。

3 结论

① 过滤过程对不同的铝形态去除效果不同,悬浮态去除率最高,溶解态最低。这主要和铝形态微粒粒径大小相关。

② 对于同一铝形态不同的过滤过程去除效果也不同,按去除率从小到大排序为:石英砂过滤<无烟煤/石英砂双层滤料过滤<微滤<纳滤。

③ 在给水处理中如果混凝剂投加量超过最佳投加量则可能引起混凝出水铝含量超标,在残铝浓度超标不太严重时(残铝<1 mg/L),滤后出厂水铝含量能够控制在0.2 mg/L以内。当混凝剂投量较大时,则需进行饮用水深度处理,以确保供水安全。

参考文献:

- [1] Irina Cech, Montera J. Spatial variations in total alumi-

num concentratins in drinking water supplies studied by geographic information system(gis) methods[J]. Water Res,2000,34(10):2703-2712.

- [2] Schenk R U, Bjorksten J, Yeager L. Composition and consequences of Al in water, beverages and other ingestibles [A]. Environmental chemistry and toxicology of Al[C]. Chelsea: Lewis Publishers Inc, 1989.
- [3] 王志红, 崔福义. 聚合铝类混凝剂及混凝条件对余铝的影响试验研究[J]. 给水排水, 2001, 27(2): 25-27.
- [4] Letterman R D, Driscoll C T. Survey of residual aluminum in filtered water[J]. J AWWA, 1988, 80(4): 154-158.
- [5] 赵华章. 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.
- [6] Duffy S J, Vanloon G W. Characterization of amorphous aluminum hydroxide by the ferron method[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28(11): 1950-1956.
- [7] Fukushi K, Tsukimura K. Surface and structure analysis of amorphous aluminum hydroxide by acid/base titration [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(11): Suppl. A132-A132.

电话:(010)62772987×15

传真:(010)62785687

E-mail: yanghw@mail. tsinghua. edu. cn

通讯地址: 100084 清华大学环境科学与工程系

收稿日期: 2006-08

会议征文提醒

由《中国给水排水》杂志社主办的新工艺、新设备在自来水厂、污水处理厂、回用水厂和垃圾处理场的应用研讨会将于2006年11月1日—4日在广州华泰宾馆举行。

本次会议将邀请水行业的权威人士就国内给水、污水、回用水及污泥、垃圾渗滤液处理技术和设备应用现状做专题发言;数家国际知名的给水、污水、回用水及垃圾渗滤液处理技术和设备供应商到会,详细介绍他们最新的技术和产品;国内具有代表性的自来水厂、污水处理厂、回用水厂及污泥、垃圾渗滤液处理场的代表结合自身实践谈新技术和新设备的应用体会;国内大型市政设计院的代表对新工艺、新设备从工程设计角度进行交流;港、澳、台地区的代表介绍新工艺、新设备的应用情况;本次会议重点关注:膜处理工艺及设备、污泥脱水装置、小型一体化(污水、回用)处理设备、滤池(曝气生物滤池、翻板滤池等)、新型滤料、除臭设备、消毒设备、污泥处置设备、新型药剂、投料曝气工艺、臭氧氧化、活性炭吸附工艺等。

本次会议正在征集,论文征集截止日期为2006年9月20日。欢迎围绕上述选题,将有关市政给排水新工艺、新设备的开发、设计、应用等第一手资料整理成文,参加会议交流。

(本刊编辑部)