

原水 pH 值升高导致出厂水余铝含量升高的应对措施

王旭晨, 汪琳, 徐凤州, 苏宇亮
(珠海市供水有限公司, 广东 珠海 519000)

摘要: 某水厂进入夏季以来, 出厂水余铝含量上升, 最高达到 0.26 mg/L, 超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的限值(0.2 mg/L)。分析了出厂水余铝含量升高的原因, 并考察了高锰酸钾预氧化、HCA(聚二甲基二烯丙基氯化铵)助凝、盐酸预处理、二氧化碳曝气预处理、氯化铁复配混凝多种措施降低余铝含量的效果。结果表明: 水厂出厂水余铝含量升高与原水 pH 值升高有直接关系, 氯化铁复配混凝除铝效果最明显, 对铝的去除率达到 80%, 且实际应用性强。

关键词: 余铝; 原水 pH 值; 强化混凝; 出厂水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)23-0058-04

Control of Increase of Residual Aluminum in Finished Water Caused by Abnormal pH Increase in Raw Water

WANG Xu-chen, WANG Lin, XU Feng-zhou, SU Yu-liang
(Zhuhai Water Supply Co. Ltd., Zhuhai 519000, China)

Abstract: The residual aluminum content in the finished water of a water plant had increased continuously in the summer, reached a maximum level of 0.26 mg/L, and exceeded the 0.2 mg/L limit specified in *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006). The causes and various measures to reduce the residual aluminum content were studied. The control measures included potassium permanganate preoxidation, HCA coagulation, hydrochloric acid pretreatment, carbon dioxide aeration pretreatment, and ferric chloride compound coagulation. The results showed that the increase of residual aluminum content was directly related to the increase of pH in raw water. The ferric chloride compound coagulation method was most effective on aluminum removal, which reached 80%, and it had strong practicability.

Key words: residual aluminum; pH of raw water; enhanced coagulation; finished water

某水厂主要生产工艺为: 原水→加氯→平流沉淀池→V 型滤池→加氯消毒→清水池。2018 年 6 月末—7 月该地区持续高温少雨, 导致原水 pH 值和出厂水余铝含量升高, 出厂水余铝含量最高达到 0.26 mg/L, 超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的限值(0.2 mg/L)。有报道指出, 出厂水余铝含量与原水 pH 值、温度、水中未知有机物含量有关^[1]。基于此, 笔者通过烧杯试验, 模拟该水厂生产, 考察多种预处理方式对沉后水余铝含量的影响, 分析余铝含量升高的主要原因, 并针

对该地区实际情况寻求可行性强、效果显著的除铝方案, 旨在为降低出厂水余铝含量、保证供水安全提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 仪器及试剂

试验仪器: ZR4-6 混凝搅拌机、S220 型 pH 计、2100N 型浊度仪、752 型分光光度计。

试验试剂: 市售聚合氯化铝铁、盐酸(优级纯)、氢氧化钠(优级纯)、市售 HCA(聚二甲基二烯丙基氯化铵)、FeCl₃(分析纯)、高锰酸钾(分析纯)、二氧

化碳气体(食品级)、GB/T 5750—2006 中铬天青分光光度法检测铝所需相关试剂、GB/T 5750—2006 中二氮杂菲分光光度法检测铁所需相关试剂。

1.2 试验方法

取水源水,并用 NaOH 溶液调其 pH 值在 8.5 ± 0.2 (此 pH 值为余铝含量升高期间水源水 pH 值),经检验,水源水铝含量皆小于 0.01 mg/L 。每组试验取水样 1 L,用六联混凝搅拌机模拟水厂生产,以固定的混凝搅拌程序开展相关试验,混凝剂使用同一批水厂生产用聚合氯化铝铁(Al_2O_3 含量为 10%),投加量统一为 24 mg/L ,混凝搅拌程序为: 300 r/min , 2 min ; 180 r/min , 3 min ; 80 r/min , 5 min ;静置 20 min 后取上清液检测相关指标。

2 结果与分析

2.1 高锰酸钾预氧化对余铝含量的影响

由于水源水库有若干鱼塘,水厂怀疑出厂水余铝含量高与鱼塘排进该水库的养鱼水有关。鱼塘养鱼水如果含有一些未知有机化合物会与聚合铝形成配位化合物,而使出厂水余铝含量升高^[2]。有研究表明,高锰酸钾可以氧化水中有机物及部分溶解态有机物^[3],可降低余铝含量,中间产物二氧化锰亦有助凝作用。在实际生产中投加高锰酸钾的可行性较高。

取水源水,加高锰酸钾后检测水样 pH 值,混凝试验结束后取上清液测定浊度和铝含量,结果见表 1。投加高锰酸钾进行预处理后,水源水 pH 值略微上升并趋于平稳;混凝搅拌后浊度随高锰酸钾投加量的增加而逐渐下降;高锰酸钾投加量为 0.8 mg/L 时,沉后水铝含量明显降低,但此时沉后水颜色太深,有锰含量过高的可能。因此,投加高锰酸钾降低铝含量不适合实际生产。

表 1 高锰酸钾预氧化对出厂水余铝含量的影响

Tab.1 Influence of potassium permanganate preoxidation on residual aluminum content in finished water

高锰酸钾投加量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.2	0.4	0.8	1.0	1.5
pH 值	8.63	8.68	8.70	8.71	8.71	8.71
沉后水浊度/NTU	1.70	1.66	1.54	1.36	1.23	1.13
铝含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.123	0.122	0.122	0.087	0.084	0.074
铝去除率/%	—	0.8	0.8	29.3	31.5	40.0

2.2 HCA 助凝对余铝含量的影响

聚二甲基二烯丙基氯化铵(HCA)为有机高分

子助凝剂,其含有强阳离子活性吸附基团,具有正电荷密度高、水溶性好、高效无毒等优点,被广泛应用于饮用水处理中^[4]。试验通过投加 HCA 助凝剂强化混凝,来达到降低出厂水余铝含量的目的。

取水源水,加 HCA 后检测水样 pH 值,混凝试验结束后取上清液测定浊度和铝含量,结果如表 2 所示。可以看出,随着 HCA 投加量的增大,沉后水浊度和余铝含量都呈先下降后上升的趋势,HCA 投加量为 $0.3 \sim 0.4 \text{ mg/L}$ 时除铝和除浊效果均最佳。用 HCA 助凝有除铝的效果,因为 HCA 可以通过电性中和、吸附架桥等作用使悬浮胶体颗粒和带负电荷基团的水溶性物质脱稳。HCA 虽有强化混凝的作用,但是除铝效果并不明显,对铝的最大去除率只有 21.5%。

表 2 投加 HCA 对余铝含量的影响

Tab.2 Influence of adding HCA on residual aluminum content in finished water

HCA 投加量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
pH 值	8.55	8.61	8.65	8.63	8.68	8.69
沉后水浊度/NTU	0.845	0.761	0.682	0.591	0.465	0.784
铝含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.135	0.124	0.115	0.106	0.108	0.117
铝去除率/%	—	8.4	14.8	21.5	20.2	13.5

2.3 pH 值对余铝含量的影响

2.3.1 盐酸调节水源水 pH 值的影响

pH 值对余铝含量的影响很大^[5],pH 值偏低会造成水中铝以 Al^{3+} 的溶解态存在,而 pH 值偏高又会使铝以 AlO_2^- 的溶解态存在,从而造成水中铝含量升高。也有相关文献报道,如果 pH 值持续升高,聚合铝的水解形态会从胶体铝及中高聚合度的铝逐渐转化成低聚合度铝,铝单体及溶解铝的转化,也导致常规工艺难以去除铝。

取水源水,用 0.0257 mol/L 的盐酸标准溶液调节水样 pH 值,混凝试验结束后取上清液测定铝含量,结果见表 3。可以看出,pH 值 ≤ 8.0 时,出厂水余铝含量有所下降,pH 值在 7.0 左右时水中铝含量较低。因此可以初步断定,出厂水余铝含量升高与水源水 pH 值有较大关系。根据其他水司的经验以及相关文献^[5]报道:pH 值是影响出厂水余铝含量的重要因素,当 pH 值 > 8.0 时,出厂水余铝含量易超标。当沉后水 pH 值 > 7.6 时,出厂水余铝含量上升明显,控制水源水 pH 值直接影响着出厂水铝含量。但是在实际生产中投加盐酸较困难。

表3 投加盐酸调节水源水 pH 值对余铝含量的影响

Tab.3 Influence of adding HCl to regulate pH of source water on residual aluminum content in finished water

HCl 加入量/mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH 值	8.25	8.22	8.07	7.92	7.57	7.52	7.11	7.08	7.05	6.94
铝含量/(mg · L ⁻¹)	0.098	0.073	0.057	0.052	0.044	0.043	0.049	0.038	0.030	0.029
铝去除率/%	—	25.5	41.8	46.9	55.1	56.1	50.0	61.2	69.4	70.4

2.3.2 CO₂ 曝气调节水源水 pH 值的影响

调节水源水 pH 值常用方法为 CO₂ 曝气法,其他水司也有采用两种水源互兑实现调节 pH 值的目的^[6]。取水源水,将二氧化碳气体充入医用氧气袋中,通过氧气袋的气体调节阀,向 1 L 水样中以恒定的流量通入二氧化碳气体 0、2、4、6、8、10 s,用排水法测得不同时间下通入 CO₂ 的体积分别约为 0、16、32、48、64、80 mL,检测水源水 pH 值,混凝试验结束后取上清液测定浊度和铝含量,结果见表 4。

表4 CO₂ 曝气调节水源水 pH 值对余铝含量的影响Tab.4 Influence of CO₂ aeration to regulate pH of source water on residual aluminum content in finished water

CO ₂ 通入量/mL	0	16	32	48	64	80
pH 值	8.51	7.75	7.62	7.58	7.44	7.29
沉后水浊度/NTU	0.974	0.954	0.574	0.754	0.633	0.448
铝含量/(mg · L ⁻¹)	0.123	0.092	0.077	0.074	0.069	0.065
铝去除率/%	—	24.8	37.3	39.4	43.7	46.5

由表 4 可以看出,向水源水通入二氧化碳后,pH 值明显降低,铝含量也大幅度降低,除铝原理与 2.3.1 节相同,二氧化碳曝气装置可以加在常规工艺中,但因为需要在现有生产流程上添置专门的设

备,无法短期内实现。

2.4 聚合氯化铝铁-氯化铁复配混凝剂的影响

由 2.3 节可知,pH 值对出厂水余铝含量影响很大,因此寻找既能降低水源水 pH 值又能强化混凝的方案。氯化铁是典型的铁系混凝剂,与聚合氯化铝铁相比,其能生成更密实的矾花而达到更好的混凝效果,但是单独投加氯化铁,达到同样混凝效果的成本高于聚合氯化铝铁,且投加量大造成出厂水铁含量上升和黄水的可能。氯化铁水解呈酸性,能够明显降低原水 pH 值,且其与聚合氯化铝铁复配使用能有效强化混凝。

取水源水,加氯化铁后检测水样 pH 值和色度,混凝试验结束后取上清液测定浊度、色度、铝含量、铁含量,结果见表 5。可以看出,聚合氯化铝铁-氯化铁复配混凝对铝的去除效果明显。当氯化铁的投加量为 15 mg/L 时,水源水 pH 值能从 8.56 降到 7.45,相关资料表明,此 pH 值接近聚合氯化铝铁最佳混凝 pH 值,除铝效果最佳,对铝的去除率接近 80%。铁残留量能控制在 0.1 mg/L 左右,浊度和色度均较低,且现有工艺上投加氯化铁可行性强。

表5 水源水加氯化铁对余铝含量的影响

Tab.5 Influence of adding ferric chloride to source water on residual aluminum content in finished water

FeCl ₃ 投加量/(mg · L ⁻¹)	0	10	15	20	25	30
pH 值	8.56	7.63	7.45	7.30	7.12	6.93
混凝搅拌前色度/度	10	45	50	60	70	70
混凝搅拌后色度/度	5	5	5	5	5	5
混凝搅拌后浊度/NTU	0.621	0.474	0.441	0.421	0.275	0.265
铝含量/(mg · L ⁻¹)	0.116 2	0.037 1	0.024 0	0.022 4	0.022 2	0.029 0
铁含量/(mg · L ⁻¹)	0.08	0.11	0.09	0.11	0.13	0.19
铝去除率/%	—	68.1	79.3	80.7	80.9	75.0

综上,HCA 作助凝剂对铝的最高去除率只有 21.5%;高锰酸钾预氧化对铝的最高去除率虽然达到了 40.0%,但是水样颜色太深;盐酸预处理和二氧化碳曝气都降低了原水的 pH 值,最高去除率分别达到 70.4% 和 46.5%,但实际生产中投加盐酸或者投加其他酸难以实现,二氧化碳曝气降低原水 pH 值在其他水司有应用案例,但是需要在现有生产流

程上添置专门的设备,在短期内无法实现;氯化铁复配混凝剂既降低了原水 pH 值又起到了强化混凝的作用,有效降低了铝含量,当氯化铁的投加量为 15 mg/L 时,对铝的去除率达到了 79.3%,且氯化铁可以与现有混凝剂直接混合投加,实际应用性强。

3 结论

① 某水厂 6 月—7 月出厂水铝含量持续超标

的主要原因是水源水 pH 值持续超过 8 以上,加之气温升高,导致混凝过程中颗粒铝向溶解铝大量转化,常规处理工艺难以去除溶解铝,从而使得该水厂出厂水余铝含量升高。

② 高锰酸钾预氧化虽然对铝有去除效果,但是最佳投加量下水样颜色加深,故没有实际意义。

③ HCA 作助凝剂可以有效降低沉后水浊度,但是除铝效果不明显,最高去除率只有 21.5%。

④ 盐酸预处理和二氧化碳曝气预处理都是通过降低原水 pH 值得到明显的除铝效果,但是实际生产中投加盐酸或者投加其他酸难以实现;二氧化碳曝气降低原水 pH 值在其他水司有应用案例,但是需要在生产流程上添置专门的设备,在短期内无法实现。

⑤ 氯化铁与聚合氯化铝铁复配混凝,既降低了原水 pH 值又能强化混凝,有效除铝除浊,在氯化铁投加量为 15 mg/L 时,浊度、色度、铁含量均在理想范围内,对铝的去除率接近 80%,且氯化铁可以与现有混凝剂直接混合投加,实际应用性强。

参考文献:

- [1] 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.
Wang Zhihong, Cui Fuyi, Zheng Xueshu, *et al.* Factors affecting the aluminum removal efficiency in the process of coagulation/sedimentation [J]. China Water & Wastewater, 2001, 17(10): 5-8 (in Chinese).
- [2] 董秉直,曹达文,范瑾初. 铝盐和铁盐去除有机物的特点比较[J]. 中国给水排水,2003,19(13):69-70.
Dong Bingzhi, Cao Dawen, Fan Jinchu. Comparison on the characteristics of aluminum salts and iron salts in removal of organic matters [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(13): 69-70 (in Chinese).
- [3] 李暮,孙贤波,刘勇弟,等. 印染废水生化出水高锰酸钾强化混凝深度处理溶解性有机物的去除特性[J]. 环境化学,2012,31(12):1878-1885.
- Li Mu, Sun Xianbo, Liu Yongdi, *et al.* Removal characteristic of dissolved organic matters in bio-treated effluents of dyeing and textile wastewater by potassium permanganate enhanced coagulation [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(12): 1878-1885 (in Chinese).
- [4] 张华梁,贾霞珍,胡建坤. HCA 做助凝剂在生产中的应用[J]. 城镇供水,2001(5):3-5,44.
Zhang Hualiang, Jia Xiazhen, Hu Jiankun. Application of coagulation aid HCA in production [J]. City and Town Water Supply, 2001(5): 3-5, 44 (in Chinese).
- [5] 漆文光. 常规处理工艺中铝含量变化的影响因素与控制方法[J]. 供水技术,2011,5(2):39-41.
Qi Wenguang. Influencing factors and control of aluminum variation in conventional treatment process [J]. Water Technology, 2011, 5(2): 39-41 (in Chinese).
- [6] 刘锦荣,肖帆,刘小东,等. 小型水厂原水 pH 值异常升高的应对策略[J]. 中国给水排水,2016,32(17):48-50.
Liu Jinrong, Xiao Fan, Liu Xiaodong, *et al.* Coping strategy for abnormal increase in pH value of raw water in small-scale waterworks [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(17): 48-50 (in Chinese).



作者简介:王旭晨(1989-),男,甘肃兰州人,硕士,工程师,研究方向为水质监测及水处理技术。

E-mail:491426148@qq.com

收稿日期:2019-05-12