

城市管网终端给水点总铝浓度差异分析

李 礼, 郑 鹏, 赵 蓓, 李玉仙, 温 颖

(北京市自来水集团有限责任公司 北京市供水水质工程技术研究中心, 北京
100192)

摘 要: 对A市给水系统中总铝及各形态铝的浓度进行样本量达5 000余个的大规模统计分析,结果表明,管网终端给水点的总铝浓度具有随时间和空间改变而出现差异的特征,同一时刻不同终端给水点总铝浓度存在差异,同一终端给水点的不同时刻总铝浓度也会出现明显差异;铝的形态分布特征为:水样中的总铝浓度越高,其中的颗粒态铝浓度也越高。对管网终端给水点总铝浓度差异机制分析发现,从给水管网前端到终端的整个供水输配过程中,铝形态的改变是引起终端给水点中总铝浓度差异的根本原因;铝的非均相体系平衡原理是解释这种差异的重要理论。

关键词: 城市管网; 铝形态; 总铝浓度

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)07-0032-05

Difference Analysis of Total Aluminum Concentration at Terminal Node of Urban Water Distribution System

LI Li, ZHENG Peng, ZHAO Bei, LI Yu-xian, WEN Ying

(Beijing Engineering Research Center for Drinking Water Quality, Beijing Waterworks Group
Co. Ltd., Beijing 100192, China)

Abstract: Concentration of total aluminum and different aluminum species in a water distribution system of city A with sample numbers of more than 5 000 was statistically analyzed. The total aluminum concentration at terminal nodes of pipe network varied with time and space. There were differences in the total aluminum concentration at different terminal nodes at the same time and at the same terminal nodes at different time. The distribution characteristics of aluminum species were as follows: the higher the concentration of total aluminum, the higher the concentration of particulate aluminum. Based on the difference mechanism analysis of total aluminum concentration at terminal nodes of water distribution system, it was found that the fundamental reason for the difference was the change of aluminum species during the whole water distribution process. The equilibrium principle of heterogeneous aluminum system was an important theory to explain the difference.

Key words: urban water distribution system; aluminum species; total aluminum concentration

据了解,我国一些城市的给水系统会存在管网终端总铝浓度不均衡现象,偶发总铝超标问题。A

市给水系统中,管网终端给水点的总铝浓度随时间、空间改变而出现了差异性,不仅不同终端给水点的总铝浓度存在差异,而且同一终端给水点的不同时刻总铝浓度也会出现明显差异。针对管网中的铝,有研究从管垢的角度解释了铝的来源^[1],还有较多的研究关注于更为细致的铝形态分析。总体而言,对于给水管网中总铝浓度出现差异现象的解释,已有一些文献可供参考,比如王文东等提出在一定 pH 值时管道中铝会发生“后沉淀”^[2],又如张玥等针对管垢中铝分布的研究提到沉积在管网中的铝极有可能再度释放到水中^[3]。类似研究关注点主要集中于管垢,尚未明确阐述“从水厂到龙头”整个管网输送过程中总铝浓度变化的机制,或已推测了相关原理但并无有力的数据支持。笔者对 A 市水厂和管网的大量监测点进行取样累计达 8 个月,分析了 A 市给水系统中总铝浓度和铝形态的时空分布规律,并利用铝的非均相体系平衡原理分析了给水管网中总铝浓度存在差异的机制。

1 材料与方法

1.1 样品检测方法

本研究测定的铝包括总铝、溶解态铝和颗粒态铝,其中溶解态铝未进一步区分胶体态铝,溶解态铝实际上包含了胶体态铝,颗粒态铝即悬浮态铝。

总铝浓度的测定:取 4 mL 样品加入 0.5 mL、20% 的硝酸进行消解,之后用 0.45 μm 滤膜对消解液进行过滤,过滤后再加入硝酸使 pH 值 < 2,最后使用超纯水将消解液定容至 5 mL 进行检测。溶解态铝浓度的测定:样品直接先用 0.45 μm 滤膜过滤,取 4 mL 过滤液加入硝酸使 pH 值 < 2,使用超纯水将消解液定容至 5 mL 进行检测。颗粒态铝浓度由总铝浓度减去溶解态铝浓度得出。

2016 年 8 月—2017 年 3 月的样品,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定;2017 年 4 月—7 月的样品,采用原子吸收光谱仪测定。

1.2 试验方案

本研究针对 A 市自来水净配水系统中的铝浓度进行采样检测,采样范围包括 5 个主要水厂及 252 个管网终端监测点,空间上全面覆盖了 A 市市区净配水系统;样品检测频率为每月 1 次,共计 8 次(2016 年 8 月—9 月、2017 年 2 月—7 月),时间上包含了不同温度的 4 个季节。监测方案如下:采集 5 个主要水厂出厂水监测点的水样,检测铝浓度和 pH

值;采集 252 个管网终端监测点的水样,检测铝浓度;在 252 个管网终端监测点以外另取部分管网点进行取样,随机抽测 pH 值。

本研究拟对以上监测方案中的 5 000 余组数据进行统计分析,对比出厂水与管网水的总铝浓度和铝形态差异,分析铝浓度变化的原因与机理。

2 结果分析与讨论

2.1 监测结果及规律分析

2.1.1 出厂水总铝监测结果及形态规律

所有水厂出厂水 8 个月所检测的总铝浓度范围为 0~0.193 mg/L,以国家标准 0.2 mg/L 统计,每月总铝浓度指标达标率均为 100%。水厂 1、4、5 采用地表水水源,水厂 2 采用地下水水源,水厂 3 为地表水与地下水混合水源。地表水水源水厂中,水处理过程中会投加含铝的混凝剂,出厂水中的总铝浓度范围为 0~0.193 mg/L,平均值为 0.061 mg/L;地下水水源水厂不投加混凝剂,出厂水总铝浓度很低,范围为 0~0.086 mg/L,平均值为 0.015 mg/L。

进一步对出厂水的总铝形态组成进行统计,分别取各月出厂水溶解态铝、颗粒态铝浓度的平均值,分析各形态铝所占比例,如图 1 所示。各水厂出水中的溶解态铝所占比例均明显大于颗粒态铝。这是由于净水工艺中的沉淀、过滤环节可以去除大部分颗粒态铝^[4],出厂水中的总铝以溶解态铝为主。

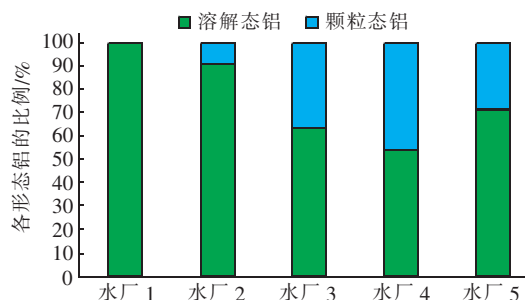


图1 出厂水中各形态铝所占比例情况

Fig. 1 Proportion of different aluminum species in finished water

2.1.2 管网终端给水点总铝监测结果及形态规律

观察管网终端 252 个监测点中总铝浓度的时空分布特征,除引言中提到的总铝浓度随时空变化出现的差异外,并未发现其他明显规律。然而,进一步统计不同形态铝的分布时发现:管网终端水样中总铝浓度越高,其中的颗粒态铝所占比例也越高,如图 2 所示。在所监测的 8 个月中,有些月份存在极个

别样品总铝浓度 $>0.2 \text{ mg/L}$ 的情况,出现的点位没有重复性,浓度差异也很大。图2中所示水样的总铝浓度,包含了8个月以来所有偶发的超标监测点的总铝浓度,可以看到,无论其值是否高于 0.2 mg/L ,颗粒态铝的占比均随总铝浓度的升高而升高,而且在总铝浓度较高时,颗粒态铝所占比例非常大。

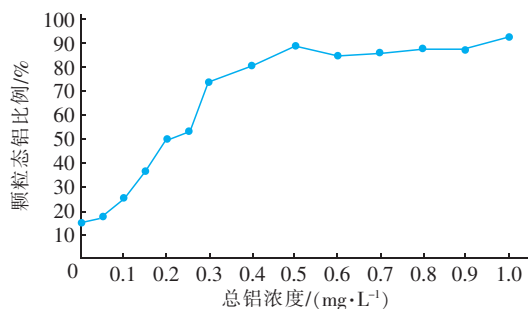


图2 总铝浓度与颗粒态铝所占比例的关系

Fig. 2 Relationship between total aluminum concentration and proportion of particulate aluminum

A市给水系统的显著特点是规模庞大、多水源供水,各水厂的处理工艺也不尽相同,这些水厂的出厂水汇入同一个管网系统,管网内的水质变化情况较为复杂。分析上述对A市水厂出厂水和管网水的铝浓度统计可发现,出厂水进入管网后,其总铝浓度变化很大,大量终端点的总铝浓度很低,而少数点则出现升高,表现出浓度不均匀,且总铝浓度较高的水样中颗粒态铝所占比例非常大。因此可初步推断:颗粒态铝的存在是造成管网终端给水点总铝浓度差异的主要原因。然而,出厂水中颗粒态铝浓度普遍较低甚至未检出,那么如何解释管网水中颗粒态铝出现的原因,本研究将从pH值变化的角度,利用铝的非均相体系平衡原理进行分析。

2.2 管网终端给水点总铝浓度差异机制分析

以上分析表明,不同监测点不同取样时间的铝形态差异显著,由此需要考虑影响水中铝形态的各种因素。有文献表明,水中一些常见的金属离子、有机物、酸根离子等对铝的平衡均有影响^[5],比如铝易与硅酸盐、磷酸盐、镁离子等发生共沉淀^[1,6]。然而,在一个含铝的溶液体系中,无论是否存在其他物质的影响, OH^- 浓度对铝平衡的影响是一定存在的,因此pH值对铝平衡是一个不可忽视的影响因素;另外,pH值是给水监测中较易得到的参数。基于以上考虑,本研究通过分析pH值对铝形态的影响,对管网中铝形态转化的原因进行了推测,并由此

分析了管网中总铝浓度出现差异的机制。

2.2.1 基于铝的非均相体系平衡原理的分析

铝离子在纯水中水解时存在多种铝的羟基配合物,当溶液体系中存在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体,并且在 25°C 、 pH 值 >7 时,水中的颗粒态铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体和溶解态铝的主要形态 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 是相互平衡的状态。利用平衡常数可计算得到相应pH值所对应的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 浓度。pH值改变引起水中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的浓度变化,在同一非均相体系中pH值由8.0降至7.0时, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 浓度将由 0.54 mg/L 降至 0.054 mg/L ,降低的 0.486 mg/L 都转化为了固态的 $\text{Al}(\text{OH})_3$;反之,当pH值回升到8.0时,析出的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 又会重新溶解回去,总铝保持不变。类似地,温度也会影响各物质的平衡常数, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解度随温度的升高而升高。在一定pH值下,温度升高,固态的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有向溶解态铝转化的趋势,反之温度降低,体系中析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。

本研究中所监测的从管网前端到终端即从出厂水到龙头水整个环节中,所有点的pH值在7.03~8.12之间。出厂水的pH值见表1;对部分管网终端点pH值抽测数次取平均值,结果pH值在7.18~7.87之间(11个监测点)。该pH值范围内,处于铝的非均相体系平衡中的溶解态铝 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 在 25°C 时的理论计算值是 $0.058 \sim 0.710 \text{ mg/L}$,浓度变化幅度很大。

表1 各水厂出厂水的pH值

Tab. 1 pH of finished water in different waterworks

项 目	水厂1	水厂2	水厂3	水厂4	水厂5
2016年8月	7.76	7.81	7.50	7.96	8.05
2016年9月	7.62	7.83	7.57	8.11	7.86
2017年2月	8.04	7.20	7.71	8.09	7.88
2017年3月	7.94	7.86	7.71	8.05	7.90
2017年4月	8.12	7.97	7.82	8.09	7.93
2017年5月	8.05	7.87	7.88	8.10	8.07
2017年6月	7.55	7.25	7.03	7.60	7.65
2017年7月	7.92	7.90	7.81	8.03	7.98

现将研究中检测到的铝浓度作一简化假设以便分析:将溶解态铝的实测值简化认为是所取水样中的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 浓度,颗粒态铝的实测值简化认为是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浓度。当pH值变化时,将引起水中颗粒态铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的析出或溶解。由上述原理可知, 25°C 时溶解态铝的检测值最大不应超过 0.710 mg/L ,研究期间所有管网终端点溶解态铝的实测值均低于

此值。而颗粒态铝由于会在管网中发生扩散、迁移、沉积、累积,所取的管网水样品可能混有已析出的颗粒态铝,量的多少无法确定,因此颗粒态铝的检测值不存在上限。

基于此理论的分析 and 所监测的 pH 值范围可知,从出厂水到管网龙头水的过程中,铝的形态一定会发生不同程度的变化,下面据此来推测管网中铝浓度差异的机制。

2.2.2 管网终端总铝浓度变化过程分析

A 市是同时使用地表水和地下水为水源的城市,不同水厂出厂水的 pH 值和温度等水质条件都不尽相同,它们会在管网中发生混合。现以两个不同 pH 值的出厂水混合为例,分析管网中总铝浓度的变化过程。

水厂1:水源为纯地表水,厂内投加混凝剂,出厂水含有一定浓度的总铝,并且主要为溶解态铝;水厂2:水源为纯地下水,厂内不投加混凝剂,出厂水中的总铝浓度很低,两水厂出厂水的总铝浓度月平均值分别为0.090 5和0.028 7 mg/L。

当这两个水厂的出厂水在管网中混合时,将水厂 1 的出水视为铝的非均相体系的主体,水厂 2 的出水视为稀释水,水厂 2 出水的兑入将水厂 1 出水的 pH 值改变了。由于 pH 值的小幅变化就有可能使其中的溶解态铝浓度发生大幅度变化,对于一个非均相体系中的溶解态铝或颗粒态铝来说,水厂 1 出水与水厂 2 出水的混合不一定是稀释过程,既可能将体系中已存在的颗粒态铝溶解,导致混合后的溶解态铝浓度升高,又可能使溶解态铝析出成为颗粒态铝,导致混合后的颗粒态铝浓度升高。各水厂出厂水在管网中发生混合时,水流在时间和空间上随时变化,不同取样口所取得的水样仅代表体系中的局部位置,同一取样口所取水样也不固定于同一个非均相体系中,现分析导致总铝浓度差异的两种情况:

第 1 种情况,颗粒态铝过高引起的总铝浓度升高:当水厂 1 出水 pH 值较高,假如恰好溶解态铝接近饱和时,混合水厂 2 的出水后若 pH 值降低,水中可能会析出颗粒态铝,析出的颗粒态铝会随着水流即时发生扩散、迁移、沉积,当在一些水流条件不利的空间如管网的转角、缝隙、有管垢阻挡的地方,或水流条件不利的时机如夜间管内水流停滞时,颗粒态铝发生沉积并累积的可能性大大升高,所取的龙

头水样中如果恰好混有较多颗粒态铝就可能导致总铝浓度升高。管网中的水是不不断流动的,不同管网点所处混水区也变化多端,取样过程相当于从一个非均相的体系中任意平衡时刻、任意体积空间中随机抽取出一部分,有可能尚未达到平衡,也有可能已经达到平衡。若将颗粒态铝视为溶质,所取管网水样极可能是不均匀的,图3说明了这个过程。用户打开水龙头的任意空间和时间,取到的将是各种不同混合时机、不同混合浓度的含铝水。其中像管网取样点1这类终端点,颗粒态铝析出发生比较完全又暂时没有随水流扩散开来,那么它的总铝浓度是比较高的,但可能并不超标,可以想象这类取样点对“时机”要求较高,在整个管网中必然属于少数情况;而管网取样点2和3这类终端点,颗粒态铝析出并已经随水流混合、扩散,这类取样点一定占大多数,是总铝浓度正常的绝大部分取样点;管网取样点4这类终端点恰好在颗粒态铝累积的地方,因颗粒态铝大量存在,有可能导致总铝超标,然而在整个城市的管网中这种颗粒态铝的累积对“时机”和“空间”均有一定条件要求,也必然属于极少数情况。这几类终端点的情况分析可以对给水管网中总铝浓度出现差异的原因作出解释。

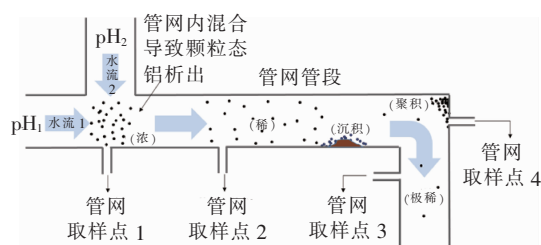


图3 管网取样点的铝浓度示意

Fig.3 Schematic diagram of aluminum concentration in water distribution system

第2种情况,溶解态铝浓度过高引起的总铝浓度升高:假设水厂1出水pH值较低,水厂2出水pH值较高,混合后pH值可能升高。若水厂1出水中溶解态铝饱和并存在已混入的颗粒态铝,混合后pH值升高使得颗粒态铝溶解导致溶解态铝浓度升高,从而直接引起总铝浓度的升高。

通过上述分析,可将管网水总铝浓度差异的原因归纳为:非均相含铝水体系中颗粒态铝和溶解态铝的相互转化。这种转化发生在管网这个“大反应器”中,这就使得管网中的总铝浓度不再像出厂水一样均匀,也不再像出厂水一样以溶解态铝为主,各

形态的铝在管网三维空间中不同时刻、不同水力条件等因素下重新分配,此过程便导致了某些时间点、空间点得到的总铝浓度出现差异。

上述第2种情况在A市管网所检测的pH值范围内是极少数情况,而第1种情况则在总铝浓度较高的终端点中常见。选取63个总铝浓度较高的样品,对其中的颗粒态铝比例进行统计,结果表明,颗粒态铝比例为零,也即铝形态全部为溶解态铝的样品仅为4个,在63个样品中占6%;而颗粒态铝比例>50%的样品则非常多,有49个,约占78%; $0 < \text{颗粒态铝比例} \leq 50\%$ 的样品有10个,约占16%。

通过上述统计数据与分析不难看出,铝的非均相体系平衡原理是解释管网终端给水点总铝浓度差异的重要理论。分析过程中所做的简化与假设,是为了更清晰地描述总铝在管网中的变化机制。但不可否认,pH值的变化不仅是由不同水质条件的出厂水混合引起的,还有一些与管垢相关的氧化还原反应、消毒剂残余浓度等,也都会影响管网水的pH值;除此之外,水温也对铝形态的转化有类似影响;水中其他物质对铝的平衡也有着更为复杂的影响。虽然这些影响因素的作用机理仍有待进一步明确,但其实质上均是引起了不同形态铝之间的转化,而管网中一旦存在铝形态的变化就有可能因悬浮态颗粒铝的扩散、迁移、累积等原因引起总铝浓度不均匀,继而影响终端点的总铝浓度。

3 结论

① 城市供水管网中发生的不同形态铝的转化是导致管网终端给水点总铝浓度差异的根本原因。

② 铝的非均相体系平衡原理是分析管网终端给水点总铝浓度差异的重要理论。

③ 对于多水源供水的城市,不同水质的出厂水在管网中混合可能增加管网终端给水点总铝超标的风险。

参考文献:

- [1] 张小妮,王文东,乔子霞,等. 供水管道中含铝管垢的形成机理及其结构组成[J]. 净水技术,2013,32(4): 1-4.
- Zhang Xiaoni, Wang Wendong, Qiao Zixia, *et al.* Formational mechanism and structural composition of aluminum-containing scales in water supply pipes[J]. Water Purification Technology, 2013, 32(4): 1-4 (in

Chinese).

- [2] 王文东,杨宏伟,蒋晶,等. 水温和pH对饮用水中铝形态分布的影响[J]. 环境科学,2009,30(8):2259-2262.
- Wang Wendong, Yang Hongwei, Jiang Jing, *et al.* Effects of temperature and pH on the distribution of aluminum species in drinking water[J]. Environmental Science, 2009, 30(8): 2259-2262 (in Chinese).
- [3] 张玥,石宝友,宛云杰,等. 给水管网管垢中铝的分布特征及其来源分析[J]. 给水排水,2015,41(9):151-156.
- Zhang Yue, Shi Baoyou, Wan Yunjie, *et al.* Distribution characteristics and source analysis of aluminum in pipe scale of water supply network[J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 41(9): 151-156 (in Chinese).
- [4] 曲志军. 饮用水中铝的控制措施研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,2007.
- Qu Zhijun. Research on Removal of Aluminum in Drinking Water [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007 (in Chinese).
- [5] 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[J]. 环境科学,2007,28(11):2557-2561.
- Wang Wendong, Yang Hongwei, Zhu Wanpeng, *et al.* Al species distribution survey in portable water distribution system in a north city of China [J]. Environmental Science, 2007, 28(11): 2557-2561 (in Chinese).
- [6] Frommell D M, Feld C M, Snoeyink V L, *et al.* Aluminum residual control using orthophosphate [J]. J AWWA, 2004, 96(9): 99-109.



作者简介:李礼(1982-),女,北京人,硕士,高级工程师,研究方向为给水处理工艺及管网水质控制技术。

E-mail:cafesarah@sina.com

收稿日期:2019-10-01