

技术总结

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.23.008

锰、铁氧化物及其原位生成过程对溶解铝的富集

董 航^{1,2}, 王毅力¹, 石宝友^{2,3}, 李贵伟²

(1. 北京林业大学 环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 饮用水输配系统中广泛存在的锰、铁沉积物可能参与溶解铝的迁移与转化过程,进而影响铝的赋存形态与暴露风险。为此,考察了不同条件下锰氧化物与铁氧化物对溶解铝的富集,并探讨相关作用机制。结果表明,锰氧化物和铁氧化物浓度为1 mg/L时,对浓度为150 μg/L的铝均表现出良好的富集能力。锰、铁氧化物形成途径对铝富集能力具有显著影响,同等浓度下,Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)原位生成的氧化物对溶解铝的富集效果强于预生成的锰、铁氧化物。pH是影响锰、铁氧化物富集溶解铝的关键因素,随pH升高,富集能力明显下降。相比于纯水配水,实际龙头水中锰、铁氧化物对溶解铝的富集能力更强,表明多价离子和天然有机物等成分可能协同促进富集过程。

关键词: 溶解铝; 锰氧化物; 铁氧化物; 原位生成

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)23-0050-05

Enrichment of Dissolved Aluminum by Manganese and Iron Oxides and Their In Situ Formation Processes under Drinking Water Conditions

DONG Hang^{1,2}, WANG Yi-li¹, SHI Bao-you^{2,3}, LI Gui-wei²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Manganese and iron deposits, which are widely present in drinking water distribution systems, may participate in the migration and transformation of dissolved aluminum, thereby influencing its speciation and exposure risk. This study investigated the enrichment behavior of dissolved aluminum by manganese and iron oxides under various conditions and explored the underlying mechanisms. The results showed that at an oxide concentration of 1 mg/L and an initial aluminum concentration of 150 μg/L, both manganese and iron oxides exhibited significant enrichment capacities. The formation pathway of the oxides had a pronounced effect on aluminum enrichment. Under the same concentration, manganese and iron oxides generated in situ from Mn(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) exhibited higher aluminum enrichment capacities than their preformed counterparts. pH was identified as a key factor influencing the enrichment process, with increasing pH leading to a notable decline in enrichment capacities. Compared to pure water, manganese and iron oxides showed enhanced aluminum enrichment in actual tap water, suggesting

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3208101); 国家自然科学基金资助项目(52300123)

通信作者: 王毅力 E-mail: wangyilimail@126.com

that multivalent ions and natural organic matter may synergistically promote the enrichment process.

Key words: dissolved aluminum; manganese oxides; iron oxides; in situ formation

饮用水输配系统中普遍存在铝沉积物,其主要来源于水源水和铝盐混凝剂,颗粒铝可通过常规混凝沉淀和过滤工艺截留,溶解铝则因其稳定的离子形态及络合特性,难以通过传统水处理工艺去除而进入输配系统。值得注意的是,在输配系统的弱碱性环境及低浓度条件下,溶解铝不易直接转化为铝沉积物^[1]。沉积物中的铝与锰、铁共存,消毒剂和微生物存在时,Mn(II)通过化学和微生物途径氧化形成锰氧化物,积累并产生锰沉积物^[2]。在饮用水pH下,Fe(II)和Fe(III)分别经过氧化和水解形成铁(氢)氧化物,此外,管网铁腐蚀垢也会释放铁颗粒物,积累并产生铁沉积物^[3]。已有研究指出,锰、铁沉积物对溶解铝有明显的富集作用^[4],且管网中颗粒铝与颗粒锰、铁浓度呈显著正相关^[5],可见锰、铁氧化物在溶解铝的迁移转化过程中具有重要作用,但影响富集效果的关键因素尚不明晰,这限制了对供水系统中溶解铝迁移转化行为的深入理解。

笔者研究了锰、铁氧化物形成途径,以及pH和水基质对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响,并结合表面形貌、粒径和电位等特征探讨富集机制,这可为揭示溶解铝在输配系统中的迁移转化规律和强化水厂溶解铝控制提供理论依据和科学指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

将 MnSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在含有0.5% HNO_3 的纯水中,配制1.0 g/L的Mn(II)、Fe(II)、Fe(III)和Al(III)储备溶液。稀释次氯酸钠(NaClO)配制2.0 g/L(以 Cl_2 计)的游离氯储备溶液。配制0.1 mol/L的HCl和NaOH溶液调节pH。配制1.0 mol/L的NaCl和 CaCl_2 溶液调节离子强度,配制1.0 mol/L的 NaHCO_3 溶液调节系统的溶解性无机碳(DIC)浓度和pH。所有储备溶液均使用电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的纯水制备。

1.2 实验方法

1.2.1 预生成锰、铁氧化物对溶解铝的富集

所有实验均在室温(25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 、1 L玻璃烧杯中进行,设置磁力搅拌器转速为400 r/min。实验均重复两次,其结果以“均值 $\pm$ 标准差”表示。分别在纯

水中加入1.0 mmol/L的NaCl和 CaCl_2 提供一定的离子强度,加入0.6 mmol/L的 NaHCO_3 缓冲溶液以保持恒定的pH(此时体系中溶解性无机碳浓度与大气 CO_2 平衡),实验过程中使用HCl和NaOH溶液微调pH,使之在 ± 0.1 范围内浮动。加入1.0 mg/L的Mn(II)和5.0 mg/L的 NaClO (以 Cl_2 计)启动Mn(II)的氧化过程,Fe(III)则通过水解沉淀反应生成铁氧化物(无需投加氯),分别反应48 h和6 h后形成锰氧化物和铁氧化物颗粒,经检测反应后体系中溶解锰和溶解铁浓度均达到0.005 mg/L以下,遂认为经过上述反应时间后Mn(II)、Fe(III)已完全氧化/水解为锰、铁氧化物。再向体系中加入150 $\mu\text{g/L}$ 的Al(III),设置反应时间为24 h(出厂水在管网中的正常停留时间,且24 h内反应体系的锰、铁、铝浓度已基本达到稳定),在反应过程中的0、1、2、6、12、24、48 h收集水样并用0.22 μm 的聚醚砜滤膜进行过滤以分离颗粒态和溶解态金属。过滤后的水样立即加入1%的 HNO_3 酸化以备后续测定金属离子浓度。监测反应过程中 NaClO 浓度变化,结果表明,前48 h内 NaClO 浓度由约5 mg/L降至约3 mg/L,投加铝后保持稳定,说明其主要消耗在Mn(II)氧化过程中,后续残余氯对Al(III)形态无明显影响。

1.2.2 原位生成的锰、铁氧化物对溶解铝的富集

与预生成体系的实验条件相同,改变投加顺序,即先向反应体系中加入150 $\mu\text{g/L}$ 的Al(III),再加入1.0 mg/L的Mn(II)/Fe(II)/Fe(III),并加入5.0 mg/L的 NaClO (以 Cl_2 计)启动Mn(II)的氧化过程,Fe(II)仅凭 O_2 即可快速氧化形成铁氧化物(无需投加氯),设置反应时间为48 h。

1.2.3 pH对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响

设置反应过程的pH分别为7、8和9,探究pH对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响。反应过程中保持pH在 ± 0.1 的范围内波动。

1.2.4 水基质对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响

分别采用纯水和实际龙头水来探究水基质对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响。龙头水的TOC为1.56 mg/L,DOC(0.45 μm)和DOC(10 ku)分别为1.51和1.30 mg/L, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度分别为4.77、

10.53 mg/L。经计算,大分子和小分子有机物比例分别为13.91%和86.09%, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (物质的量之比)为0.28,总硬度(以 CaCO_3 计)为55.27 mg/L。

1.3 分析方法

使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测量溶液中的锰、铁、铝、钙、镁浓度,检测限为0.1 $\mu\text{g/L}$,测试过程中采用每测定10个样品回测一个已知浓度的标准样品的方式进行数据质量控制。使用TOC-VCPH分析仪测量TOC和DOC浓度。基于N,N-二乙基-对苯二胺(DPD)分光光度法,使用哈希便携式单参数比色计测量溶液中的游离氯浓度。使用pH计测量反应体系的pH,每3 d校准一次。使用镊子将硅片置于溶液中收集颗粒物,干燥后通过扫描电子显微镜(SEM)观察颗粒物的形貌。基于DLS技术,在室温下通过Malvern Zetasizer Nano ZS90测量颗粒物的粒径和Zeta电位。

2 结果与讨论

2.1 氧化物形成途径对富集溶解铝的影响

锰氧化物和铁氧化物均具有富集溶解铝的效果,预生成体系中,锰氧化物和铁氧化物对溶解铝的富集率分别为13.43%和13.33%。而锰氧化物和铁氧化物原位生成过程中对水中溶解铝的富集率均有提高。其中, Mn(II) 原位氧化形成锰氧化物体系的富集率为66.41%, Fe(II) 原位氧化、水解形成铁氧化物体系和 Fe(III) 原位水解形成铁氧化物体系的富集率分别为50.59%和50.82%,统计学上无显著性差异($p>0.05$)(见图1)。值得注意的是,水中溶解铝、锰、铁浓度表现出同步降低规律,且铝富集速率明显快于预生成体系,推测溶解铝参与锰、铁氧化物的形成和团聚过程。锰、铁氧化物在生成过程中能更高效地与铝结合,且锰氧化物的富集能力更强。对体系中残余溶解铝(锰、铁)浓度进行准一级动力学模型拟合,发现拟合效果良好。

为进一步探究形成途径造成的铝富集差异,对富集铝前后的锰、铁氧化物颗粒进行扫描电子显微镜观察,比较其微观结构,结果见图2。原位生成和预生成锰、铁氧化物富集铝后的颗粒结构存在明显差异。预生成的锰氧化物呈片层结构,表面光滑,富集铝后结构基本保持不变;而原位生成的锰氧化物则具有絮状、多孔结构,表面复杂。铁氧化物亦表现出类似现象,预生成体系结构松散,而 Fe(III)

和 Fe(II) 原位体系均形成块状沉积,表面附着大量细微颗粒,结构更加致密。由此可见,铝的参与有助于形成更加稳定、紧密的复合颗粒。

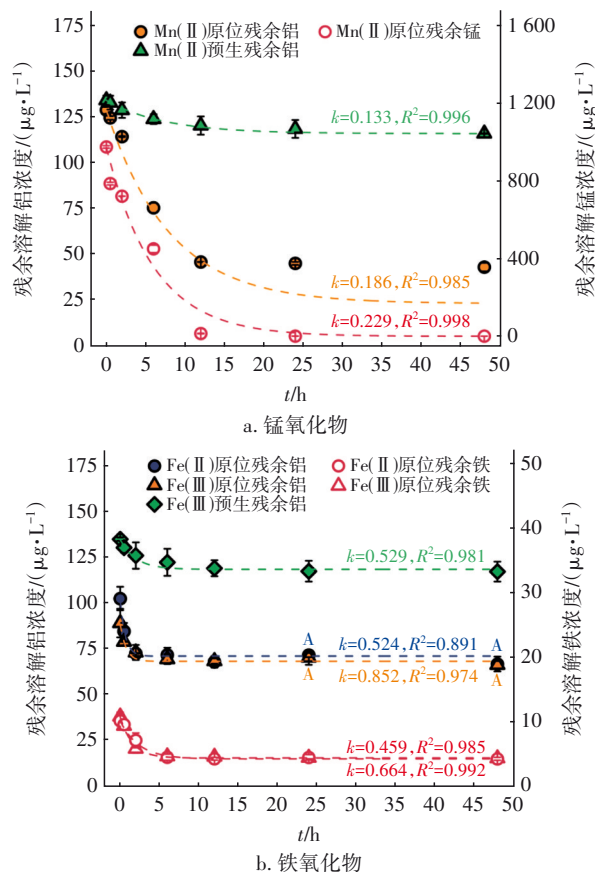


图1 不同形成途径的锰氧化物和铁氧化物对溶解铝的富集(pH=8, Mn/Fe=1 mg/L)

Fig.1 Enrichment of dissolved aluminum by manganese oxides and iron oxides formed via different pathways (pH=8, Mn/Fe=1 mg/L)

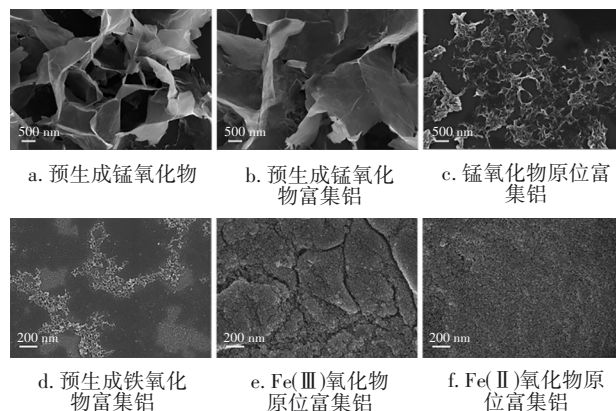


图2 不同形成途径锰、铁氧化物富集铝前后的SEM图片
Fig.2 SEM images of manganese and iron oxides formed via different pathways before and after aluminum enrichment

对富集能力更强的锰氧化物颗粒的粒径与电位进行了测量,纯水配水-预生成、纯水配水-原位、龙头水-预生成、龙头水-原位这4种体系在富集铝后颗粒物的粒径分别为1 189.50、837.05、3 558.56、2 341.48 nm,即锰氧化物原位生成体系的粒径显著小于预生成体系,表明锰氧化物原位生成过程中更易形成小尺寸、分散性较好的胶体颗粒。这类颗粒通常具有更高的比表面积和更多的活性位点,且氧化物在生成过程中能形成网捕卷扫作用,溶解铝也可能随着氧化物颗粒形成、增大而发生共沉淀、共聚集,包埋、嵌入氧化物结构中,从而提高其稳定性,这可能是锰、铁氧化物原位生成体系的溶解铝富集能力更强、富集速率更快的原因。其次,上述4种体系锰氧化物富集铝后颗粒物的Zeta电位分别为-3.93、-1.85、-13.75、-9.65 mV,即锰氧化物原位生成体系的Zeta电位绝对值低于预生成体系,表明其生成过程中更容易发生电中和而聚集沉降,有利于形成Mn-Al共沉淀物。综上所述,锰、铁氧化物富集溶解铝的机制可能涉及共沉淀、吸附及电中和(见图3)。对于未来研究,可利用更先进的表征手段探究预生成与原位体系溶解铝富集能力差异的原因,明确微观过程和相关机理。

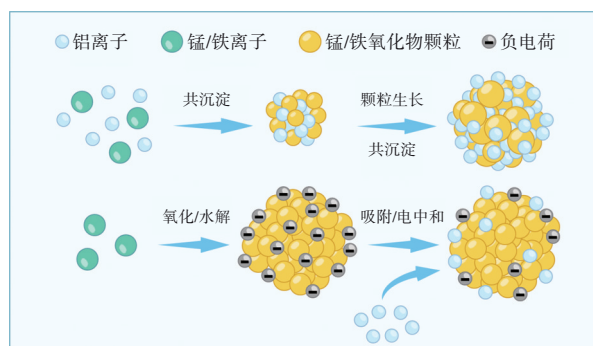


图3 锰、铁氧化物富集溶解铝的过程示意

Fig.3 Schematic diagram of the process of manganese and iron oxides enriching dissolved aluminum

有研究表明,管网中的锰、铁沉积物能够富集有机物^[6],当水力条件改变或二次投加氯时,有机物极易再释放形成消毒副产物(DBPs),从而在管网局部或短时间内造成浓度突增。然而,本研究体系中锰、铁、铝浓度较低,富集的铝量有限,且铝的反应活性较弱,因此推测在本实验条件下并不会显著增加DBPs的生成风险。在实际供水管网中,沉积物成分复杂且浓度更高,富集铝的沉积物是否会对

DBPs的生成存在潜在影响还有待进一步研究。

2.2 pH对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响

选取输配系统中常见的pH(7、8和9)来探究其对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响,结果见图4。可见,pH是影响锰、铁氧化物富集溶解铝的关键因素,随着pH升高,4种体系的溶解铝富集率表现出不同程度的降低。当pH为7时,锰、铁氧化物对溶解铝均表现出较强的富集能力,尤其是Mn(Ⅱ)原位体系,其富集率高达96.50%。pH为8时,锰、铁氧化物对溶解铝的富集能力大幅度减弱,此趋势在预生成体系中尤为明显,溶解铝富集率分别下降了84.49%和83.19%,原位体系的溶解铝富集率分别下降了31.18%和42.35%。pH为9时,预生成体系对溶解铝几乎没有富集能力,原位体系的富集率不足10%,这与高pH条件下铝主要以稳定的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形态存在密切相关^[7]。此外,在更碱性pH条件下,锰、铁氧化物的表面电位偏向更负,这都不利于溶解铝与金属氧化物发生配位或沉淀反应,从而导致溶解铝更稳定地存在于水中。以上结果表明,pH是影响溶解铝富集能力与管网运行稳定性的关键参数,而维持一定碱性环境有助于控制溶解铝沉积。

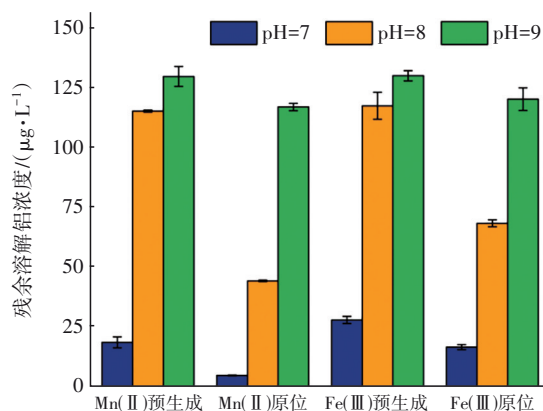


图4 不同pH下锰、铁氧化物对溶解铝的富集

Fig.4 Enrichment of dissolved aluminum by manganese and iron oxides at different pH

2.3 水基质对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响

饮用水输配系统中存在金属离子和有机物等多种复杂成分,可能参与溶解铝的吸附、沉淀等转化过程。以纯水配水作为实验背景具有局限性,因此采用实际龙头水探究水基质对锰、铁氧化物富集溶解铝的影响。在pH=8、Mn/Fe浓度为1 mg/L的条件下,龙头水背景下锰、铁氧化物对溶解铝的富集能力更强。其中,锰氧化物原位体系的富集率为

85.82%, 锰氧化物预生成体系的富集率为49.25%, 铁氧化物富集率也表现出同样的趋势(见图5)。

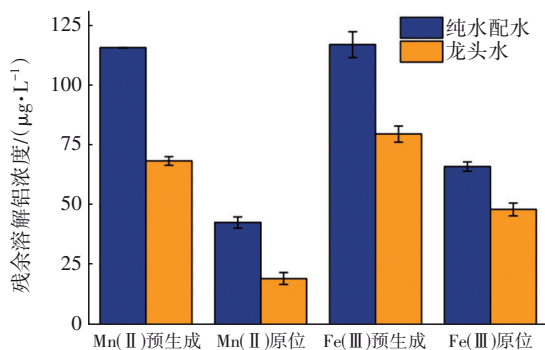


图5 配水及实际龙头水中锰、铁氧化物对溶解铝的富集
Fig.5 Enrichment of dissolved aluminum by manganese and iron oxides in pure and actual tap water

由2.1节可知,相比于纯水背景,龙头水背景下的颗粒粒径更大,且表面电位整体更加偏负。实验用龙头水的DOC为1.51 mg/L,其中小分子组分占比约为86%,说明天然有机物(NOM)以低分子质量腐殖酸、富里酸为主,其羧基和酚羟基等官能团易吸附于金属氧化物表面并赋予颗粒负电性,从而导致Zeta电位更负。同时,水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可通过架桥作用中和或连接NOM的负电荷,削弱颗粒间静电排斥并促进聚集。因此,铝的富集途径不仅限于氧化物的直接吸附,还可能涉及二价离子的架桥和Al-NOM的络合/共沉淀,使颗粒在表面电位更负的情况下仍表现出较强的铝富集能力。这表明,管网实际水质条件下的富集机制更为复杂,值得进一步探讨多组分协同效应的贡献。

3 结论

① 锰、铁氧化物均能显著富集溶解铝,其中锰氧化物的富集能力整体强于铁氧化物。

② 锰和铁氧化物形成途径、pH及水质背景是影响富集能力的关键因素,锰、铁氧化物在原位生成过程中表现出更强的富集效果;碱性条件不利于溶解铝的富集;多价离子和天然有机物可能协同促进溶解铝在管网中的富集过程。

③ 饮用水处理中可通过铁、锰氧化物涂覆过滤介质的方式,在前端有效去除溶解铝,具有控制龙头水中铝超标的潜在工程价值。后续研究可关注实际管网环境下有机物及微生物在内的复杂成分对铝富集机制的影响,并通过中试或现场实验进

一步验证,为供水系统的优化运行提供更直接的依据。

参考文献:

- [1] LI G W, BAE Y, MISHRRA A, *et al.* Effect of aluminum on lead release to drinking water from scales of corrosion products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6142–6151.
- [2] LI G W, PAN W Y, ZHANG L L, *et al.* Effect of $\text{Cu}(\text{II})$ on $\text{Mn}(\text{II})$ oxidation by free chlorine to form Mn oxides at drinking water conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1963–1972.
- [3] 陈祺,鲁智礼,李贵伟,等. 南方某市锰致规模性“黄水”发生规律及应对[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(9): 39–44.
CHEN Qi, LU Zhili, LI Guiwei, *et al.* Occurrence of and response to large-scale manganese-caused “yellow water” events in a southern city [J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(9): 39–44 (in Chinese).
- [4] LI G W, DING Y X, XU H F, *et al.* Characterization and release profile of (Mn, Al)-bearing deposits in drinking water distribution systems [J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 73–80.
- [5] LI G W, CHEN Q, ZHOU Y, *et al.* Manganese and iron oxides on pipe surface promote dissolved aluminum accumulation in drinking water distribution systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 924: 171606.
- [6] DONG F L, ZHU J N, LI J Z, *et al.* The occurrence, formation and transformation of disinfection byproducts in the water distribution system: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 856: 158115.
- [7] 李礼,赵蓓,柴文,等. 城市供水管网中铝形态特征分析[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(5): 9–13.
LI Li, ZHAO Bei, CHAI Wen, *et al.* Analysis on morphological characteristics of aluminum in urban drinking water distribution system [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(5): 9–13 (in Chinese).

作者简介:董航(2001–),女,内蒙古赤峰人,硕士研究生,主要研究方向为饮用水系统中铝的转化、富集与去除。

E-mail: 369434771@qq.com

收稿日期: 2025-07-29

修回日期: 2025-09-19

(编辑:李德强)