



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005084

中图分类号 X52

文献标识码 A

李勤卓, 程继夏, 顾军农, 等. 铁-铝盐混凝剂混合投加工工艺控制溶解性残余铝的机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 580-587.

LI Mengzhuo, CHENG Jixia, GU Junnong, et al. Mechanism of controlling dissolved residual aluminum in simultaneous addition of iron and aluminum salt coagulants[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 580-587.

# 铁-铝盐混凝剂混合投加工工艺控制溶解性残余铝的机理

李勤卓<sup>1</sup>, 程继夏<sup>1</sup>, 顾军农<sup>2</sup>, 李玉仙<sup>2</sup>, 邹放<sup>2</sup>, 晏明全<sup>3,\*</sup>

1. 长安大学水利与环境学院, 西安 710054

2. 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 100012

3. 北京大学环境科学与工程学院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100871

第一作者: 李勤卓(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 饮用水混凝技术。E-mail: 2017129068@chd.edu.cn

\*通信作者: 晏明全(1977—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 饮用水安全技术。E-mail: yanmq@pku.edu.cn

**摘要** 铁-铝盐混凝剂混合投加是一种常用给水处理工艺。但由于缺乏有效表征手段, 对上述工艺的内在机制认识不清。采用紫外-可见光谱法与非理想竞争吸附模型(NICA)相结合的方法, 定量表征铁-铝盐混凝剂混合投加时水体中溶解性有机物(DOM)特性。结果表明, 铁盐( $\text{FeCl}_3$ )投加能在保证水处理效能的情况下, 显著提高酚基类官能团的去除效率, 并且通过竞争络合位点抑制络合态有机铝的生成量, 使溶解性残余铝浓度显著降低。以上研究结果对优化混凝工艺控制具有指导意义。

**关键词** 残余铝; 溶解性有机物(DOM); 混凝; 紫外-可见光谱; 金属络合

铝盐类混凝剂在饮用水净化过程中的残余问题一直是混凝工艺面临的技术难题, 受到广泛关注。过量摄入的铝会在人体中积累残留, 从而形成一些潜在的健康问题, 如引发阿尔茨海默症、导致体细胞及生殖细胞发生突变等<sup>[1-3]</sup>。

在水质净化过程中, 经铝盐混凝处理后水中铝的含量会明显升高<sup>[4-5]</sup>。有研究<sup>[6]</sup>发现, 溶解态铝是饮用水中总残余铝的主要组成部分。混凝剂容易以溶解态的单体或小聚合体的形式与溶解性有机物(DOM)中的羧基、酚基类活性基团络合形成有机络合态的铝, 不易通过沉降、过滤等后续工艺去除而残留在饮用水中, 该机理被认为是溶解性残余铝的主要成因<sup>[7-9]</sup>。铁盐也是一种常用混凝剂<sup>[10]</sup>, 其价格便宜, 矾花易沉降, 对DOM也有较好的去除效果<sup>[11]</sup>。但是铁盐过量使用可能造成出水的感官污染, 而且极易腐蚀设备<sup>[12]</sup>。铁-铝盐混凝剂混合投加是在保证水质的同时, 减少铝盐类混凝剂投加量和残余铝的常用工艺。

混凝过程非常复杂, 不同种类的混凝剂对DOM中不同组分的去除能力存在差异, 影响其分子量分布及特性<sup>[10]</sup>。此外, 在铁-铝盐混合投加时,  $\text{Fe}^{3+}$ 离子同样可以与DOM中的羧基、酚基络合形

收稿日期: 2020-05-14; 录用日期: 2020-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578007)

成有机态的铁,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^3$  之间会形成竞争作用相互影响<sup>[13-15]</sup>。由于缺乏有效的表征手段, 对混凝环境条件下 DOM 特性的变化及其与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  之间相互作用机理认识不清, 影响了工程应用。

最近的研究发现, 可以用紫外-可见光谱法定量表征天然环境条件下 DOM 的水化学特性变化规律, 结合非理想竞争吸附模型 (NICA), 可以从酸碱滴定过程中紫外-可见差分光谱参数 (如  $D(\ln A_{400})$ ) 的变化获得 DOM 中羧基、酚基类官能团数量、化学反应平衡常数等定量信息<sup>[16-18]</sup>。

本研究通过中试实验, 在考察使用聚合氯化铝 (PACl) 和三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ ) 不同混凝剂投加方案下的水质净化效果及在铝残余量的基础上, 利用紫外-可见光谱法, 揭示 DOM 的去除特性及残余铝形成与调控机制, 以为实际工程生产中残余铝的控制提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 中试实验

中试系统由混合池、混凝反应池、斜管沉淀池和石英砂滤池组成, 设计流量为  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。原水通过增压泵被提升至混合池, 与通过计量泵投加的混凝剂混合, 混合池转速为  $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 停留时间为  $5 \text{ min}$ 。混合后原水进入混凝反应池中, 池内设三级搅拌桨, 转速分别为  $250$ 、 $150$ 、 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 每级停留时间  $6.5 \text{ min}$ 。混凝出水进入斜管沉淀池, 停留时间为  $40 \text{ min}$ , 然后进入石英砂滤池, 滤池设计流速为  $10 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

实验原水为中国北方某大型水厂水源。实验期间原水水质: 浊度为  $1.314 \sim 1.865 \text{ NTU}$ ,  $\text{pH}$  为  $8.10 \sim 8.38$ ,  $\text{DOC}$  为  $2.46 \sim 2.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{UV}_{254}$  为  $0.026 \sim 0.030 \text{ cm}^{-1}$ , 溶解性残余铝为  $0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶解性残余铁为  $0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

实验重点考察原水和滤池出水水质。浊度和  $\text{pH}$  分别采用浊度计 (Hach turbidimeter 2100P) 和  $\text{pH}$  计 (Mettler Toledo S210 Seven Compact) 测量。水样经过孔径为  $0.45 \text{ } \mu\text{m}$  的微滤膜过滤后, 溶解性有机碳 (DOC) 由碳分析仪 (Shimadzu TOC-Vesh) 来测定; 溶解性铝、铁浓度用电感耦合等离子体质谱仪 (Element X Series, Thermo Scientific) 测定; 紫外-可见分光光谱采用紫外-可见分光光度计 (Hitachi U-3900) 测定。

### 1.2 试剂与药品

除非特别说明, 所用化学品均为试剂级。所有溶液均使用 Milli-Q 水 ( $18.2 \text{ MU}$ , Millipore Corp, MA, USA) 制备。混凝剂聚合氯化铝 (PACl,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量约为  $10\%$ )、三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ , 总 Fe 含量约为  $40\%$ ) 均为商用产品, 由当地一家工厂 (中国北京万水净水剂有限公司) 提供。

### 1.3 光谱滴定方法

$100 \text{ mL}$  水样经孔径为  $0.45 \text{ } \mu\text{m}$  的膜过滤去除水样中颗粒物后, 利用阳离子交换树脂去除水样中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等背景金属阳离子。利用  $\text{HClO}_4$  将水样酸化至  $\text{pH} 3$ , 室温保存  $30 \text{ min}$ 。向样品中逐步滴加  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$ , 使水样  $\text{pH}$  缓慢升高, 在  $\text{pH}$  为  $3 \sim 11$  内, 以  $0.5$  个  $\text{pH}$  为间隔 (误差为  $-0.05 \sim 0.05$ ), 取少量样品进行紫外-可见光光谱扫描, 测量波长为  $200 \sim 600 \text{ nm}$ 。

### 1.4 数据处理

DOM 的紫外-可见光谱滴定数据分析采用文献中的方法<sup>[17-18]</sup>。利用式 (1) 和式 (2) 分别计算线性差分光谱和差分对数转换光谱参数。

$$D(A_\lambda) = A_{\lambda,i} - A_{\lambda,\text{ref}} \quad (1)$$

$$D(\ln A_\lambda) = \ln A_{\lambda,i} - \ln A_{\lambda,\text{ref}} \quad (2)$$

式中:  $D(A_\lambda)$  为线性差分光谱;  $D(\ln A_\lambda)$  为差分光谱对数转换光谱参数;  $A_{\lambda,i}$  为选定实验条件 ( $i$ ) 在波长  $\lambda$  处测量的 DOM 吸光度;  $A_{\lambda,\text{ref}}$  为参考光谱在波长  $\lambda$  处测量的 DOM 吸光度 (通常为  $\text{pH}=3$  时)。

光谱参数  $D \ln A_{400}$  通过式 (2) 计算后与修正的 NICA 模型结合, 利用式 (3) 拟合定量 DOM 水解

(脱质子)引起的光谱参数的变化规律。

$$D(\ln A_{\lambda}) = \left[ \frac{D(\ln A_{\text{HAS}})}{1 + (pK_{\text{HAS}} [\text{H}^+])^{m_{\text{HAS}}}} + \frac{D(\ln A_{\text{LAS}})}{1 + (pK_{\text{LAS}} [\text{H}^+])^{m_{\text{LAS}}}} \right] - \left[ \frac{D(\ln A_{\text{HAS}})}{1 + (pK_{\text{HAS}} [\text{H}^+]_{\text{ref}})^{m_{\text{HAS}}}} + \frac{D(\ln A_{\text{LAS}})}{1 + (pK_{\text{LAS}} [\text{H}^+]_{\text{ref}})^{m_{\text{LAS}}}} \right] \quad (3)$$

式中： $D(\ln A_{\text{LAS}})$ 和 $D(\ln A_{\text{HAS}})$ 分别对应于在波长 $\lambda$ 处羧基类和酚基类官能团水解(脱质子)引起的吸光度最大变化，这2类官能团分别为低亲和质子活性位点(LAS)以及高亲和质子活性位点(HAS)； $pK_{\text{HAS}}$ 和 $pK_{\text{LAS}}$ 为水解平衡常数； $m_{\text{LAS}}$ 和 $m_{\text{HAS}}$ 为平衡常数的分布宽度指数<sup>[16-19]</sup>。值得指出的是， $D(\ln A_{\text{LAS}})$ 和 $D(\ln A_{\text{HAS}})$ 的数值代表单位水体中1 mg的DOC所含活性官能团的数量<sup>[16-19]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同混凝剂投加量下的水处理效果

本研究探讨了单独使用混凝剂PACl在低、中、高3种剂量(0.04、0.08、0.12 mmol·L<sup>-1</sup>，以Al<sup>3+</sup>计)时，以及同时投加0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mmol·L<sup>-1</sup>(以Fe<sup>3+</sup>计，下同)FeCl<sub>3</sub>进行铁-铝盐混合混凝时的水质变化。滤池出水的浊度、DOC、溶解性残余铝和铁浓度变化情况如图1所示。

当单独使用PACl时，DOC和浊度的去除效果随着铝盐投加量增加逐渐增加，在低、中、高3种剂量下，DOC去除率逐渐升高，分别为15.0%、25.4%、36.6%(原水DOC为2.66 mg·L<sup>-1</sup>)，浊度分别为0.216、0.206、0.115 NTU(原水浊度为1.580 NTU)；溶解性残余铝浓度轻微降低，分别为131、119、105 μg·L<sup>-1</sup>。

同时投加PACl和FeCl<sub>3</sub>时，DOC的去除效果会进一步提升，浊度去除效果有轻微改善，溶解

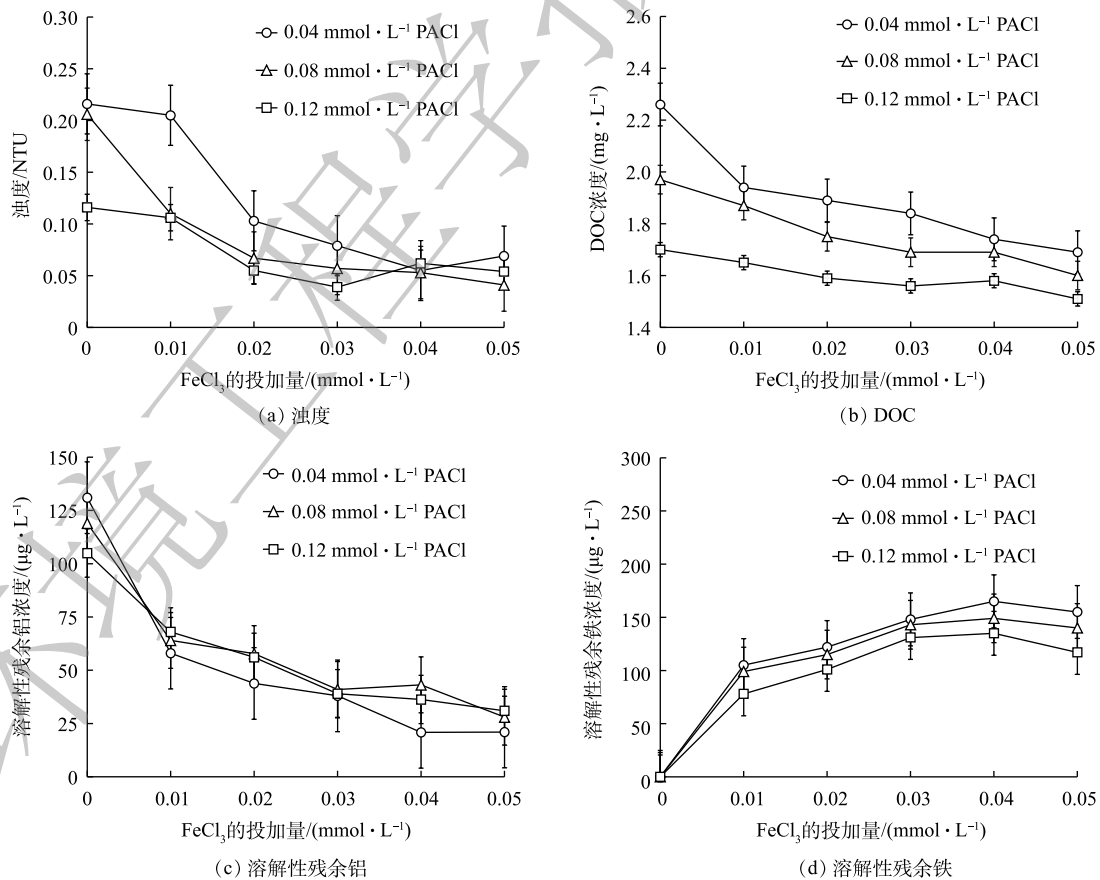


图1 滤池出水水质参数随着FeCl<sub>3</sub>投加量的变化

Fig. 1 Changes of water quality parameters in filtered water with the dosage of FeCl<sub>3</sub>

性残余铝的浓度会随 FeCl<sub>3</sub> 投加量增加显著降低。由图 1(a) 和图 1(b) 可知，当铁-铝盐混合投加使用时，0.08 mmol·L<sup>-1</sup> PACl + 0.03 mmol·L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>、0.04 mmol·L<sup>-1</sup> PACl + 0.05 mmol·L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub> 这 2 种投加方案下的浊度和 DOC 去除效果均达到或超过单独使用高投加量的 PACl 时的水平。由图 1(c) 和图 1(d) 可知，在将混凝剂混合投加后，溶解性残余铝浓度显著降低，由 PACl 单独混凝的滤池出水中残余铝为 105 μg·L<sup>-1</sup> 分别降低到 41 μg·L<sup>-1</sup> 和 21 μg·L<sup>-1</sup>；在不使用混凝剂 FeCl<sub>3</sub> 时，滤池出水中溶解性铁含量很低 (<5 μg·L<sup>-1</sup>)，当投加混凝剂 FeCl<sub>3</sub> 后溶解性铁浓度显著升高。

2.2 FeCl<sub>3</sub> 对 DOM 特性的影响

为了探究 DOM 的特性与溶解性残余铝的内在联系，对水样进行紫外-可见光谱酸碱滴定。利用式 (2) 计算光谱参数  $D(\ln A_{400})$ ，结合修正后的 NICA 模型拟合定量 DOM 水解 (脱质子) 引起的  $D(\ln A_{400})$  光谱参数的变化规律，部分结果如图 2 所示。

不同混凝剂投加方案下的滤池出水对应的 NICA 模型拟合参数和 DOM 所含官能团计算结果如表 1 所示。通常使用  $C_{DOC} \cdot D(\ln A_{LAS})$ 、 $C_{DOC} \cdot D(\ln A_{HAS})$  的值分别计算单位水体中 DOM 含有的羧基类、酚基类官能团总量<sup>[16-18]</sup>。

由表 1 可知，在单独使用铝盐混凝的过程中，随着 PACl 投加量的增加，活性官能团总量相较于原水不断减少。在高 PACl 投加量下，羧基类官能团总量累计减少约 13.3%，酚基类官能团总量累计减少 9.4%。

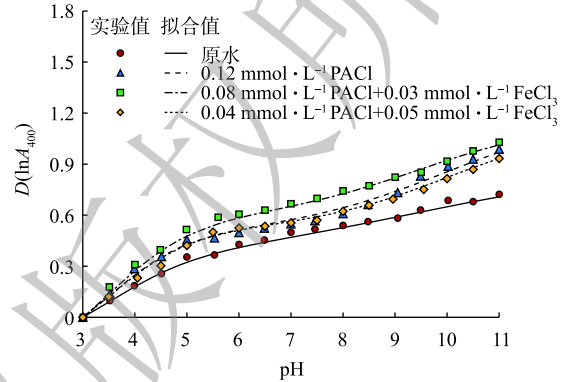


图 2 光谱参数  $D(\ln A_{400})$  的实验值与拟合值随 pH 变化曲线

Fig. 2 Master curve of experimental and fitted value of spectral parameter  $D(\ln A_{400})$  against pH

表 1 不同混凝剂投加方案下滤池出水中 DOM 所含活性官能团计算结果  
Table 1 NICA model parameters of filtered water at different coagulant dosing schemes

PACl/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	FeCl <sub>3</sub> / (mmol·L <sup>-1</sup> )	DOC/ (mg·L <sup>-1</sup> )	$D(\ln A_{LAS})$	$D(\ln A_{HAS})$	$m_{LAS}$	$m_{HAS}$	$pK_{LAS}$	$pK_{HAS}$	$R^2$	羧基类官能团总量	酚基类官能团总量
0	0	2.66	0.562	0.549	1.972	4.998	3.503	9.500	0.995	1.492	1.463
	0	2.26	0.618	0.613	2.121	3.002	3.496	9.406	0.993	1.401	1.379
0.04	0.01	1.94	0.763	0.598	1.881	2.510	3.002	9.520	0.999	1.474	1.164
	0.03	1.84	0.814	0.566	2.500	2.823	3.500	9.005	0.987	1.490	1.049
	0.05	1.69	0.821	0.560	1.850	3.020	3.490	9.989	0.995	1.386	0.946
0.08	0	1.97	0.705	0.695	1.647	2.987	3.505	9.310	0.998	1.399	1.359
	0.01	1.87	0.767	0.602	3.003	4.596	3.992	9.906	0.984	1.440	1.141
	0.03	1.69	0.937	0.573	1.950	3.200	3.455	9.620	0.991	1.589	0.963
	0.05	1.60	0.887	0.549	2.203	3.709	3.997	10.000	0.995	1.419	0.880
0.12	0	1.70	0.811	0.730	1.724	3.121	3.508	9.899	0.990	1.377	1.241
	0.01	1.65	0.802	0.687	1.955	4.088	3.900	9.595	0.989	1.320	1.139
	0.03	1.56	0.817	0.713	1.907	3.854	3.557	9.200	0.994	1.279	1.108
	0.05	1.51	0.926	0.541	2.456	2.883	3.798	9.857	0.996	1.398	0.817

注：PACl和FeCl<sub>3</sub>的投加量均为0 mmol·L<sup>-1</sup>时即原水。



同时投加  $\text{FeCl}_3$  会使 DOM 中活性官能团总量进一步减少, 其中羧基类官能团总量变化规律并不明显, 酚基类官能团总量下降显著。在  $\text{FeCl}_3$  的投加量为  $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 低、中、高 PACl 投加量下酚基类官能团总量较未投加  $\text{FeCl}_3$  时分别减少约 31.4%、35.3%、38.4%。

将不同混凝剂投加条件下滤池出水中溶解性残余铝浓度与 DOM 中活性官能团总量作比较, 结果如图 3 所示。滤池出水中的溶解性残余铝浓度与 DOM 中活性官能团总量相关 ( $R^2_{\text{总}}=0.73$ ), 其中与酚基类官能团总量关系尤为密切 ( $R^2_{\text{酚基}}=0.85$ )。结合表 1 结果, 可以推测, 正是由于  $\text{FeCl}_3$  的加入改变了 DOM 特性及活性官能团总量, 尤其是大幅减少了酚基类活性官能团总量, 从而使溶解性残余铝浓度降低。

### 2.3 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Al}^{3+}$ 竞争机制

为了进一步验证上述推测, 探究  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  和 DOM 络合时的竞争机制, 分别用检测的铝、铁浓度和活性官能团总量之比表示不同混凝剂使用条件下产水中单位数量活性官能团络合的铝、铁的浓度, 结果如图 4 所示。可以看出, 单位数量活性官能团络合的铁浓度随着  $\text{FeCl}_3$  的加入大幅上升, 而单位数量活性官能团络合的铝浓度均随着  $\text{FeCl}_3$  的加入显著下降,  $\text{FeCl}_3$  强烈抑制了  $\text{Al}^{3+}$  与 DOM 的络合,  $\text{FeCl}_3$  剂量越高, 抑制作用越明显。

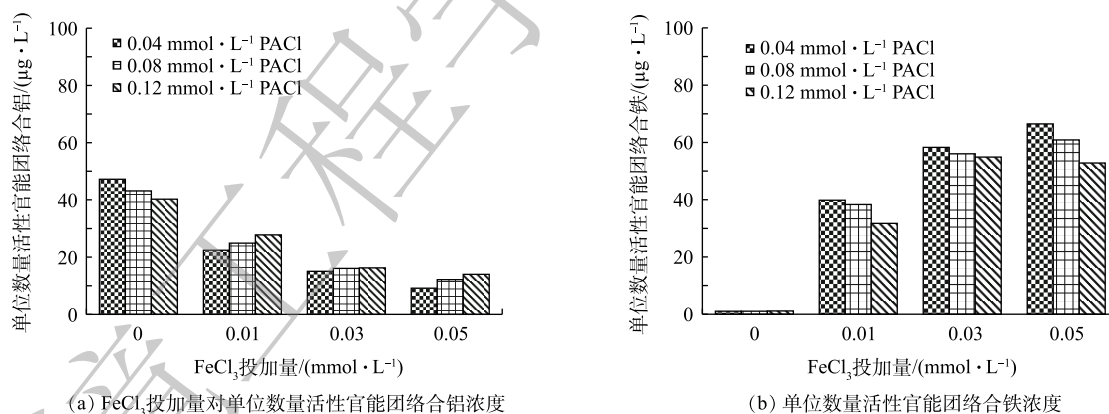


图 4  $\text{FeCl}_3$  投加量对单位数量活性官能团络合的铝、铁浓度的影响

Fig. 4 Effect of the  $\text{FeCl}_3$  dosage on the concentrations of complexed aluminum and iron with an active functional group

由于目前尚没有方法能直接测量混凝条件下有机络合态铝、铁的浓度, 使用水化学模型软件 Visual Minteq 3.1 (<https://vminteq.lwr.kth.se/download/>), 基于 NICA-Donnan 模型<sup>[20]</sup> 预测  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子与腐殖酸 (humic, HA) 的络合分配机制。不同  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  投加量下活性官能团络合的铝、铁浓度的模拟计算结果如图 5 所示。由于实际水源中 DOM 与 HA 的特性存在显著差异, 而且混凝过程中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子易水解产生沉淀, 模型计算时参数设置与实际混凝环境存在较大差异, 仅提供了较低浓度条件下的计算数据作为参考。该结果也表明, DOM 与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的络合物中, 酚基络合态的铝、铁是主要组成部分, 其浓度远高于羧基络合态和静电层中的铝和铁, 占总络合态铝、铁的比

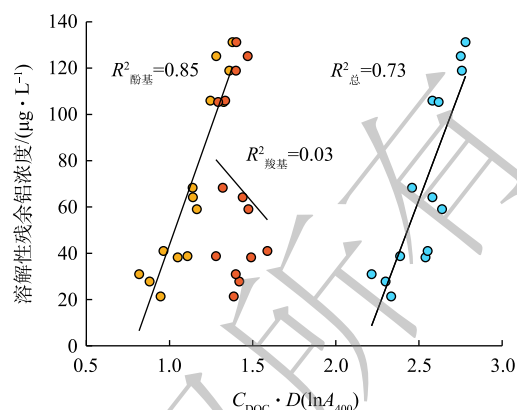


图 3 滤池出水 DOM 中活性官能团数量与溶解性残余铝关系

Fig. 3 Relationship between the total amount of active functional groups and dissolved residual aluminum in filtered water

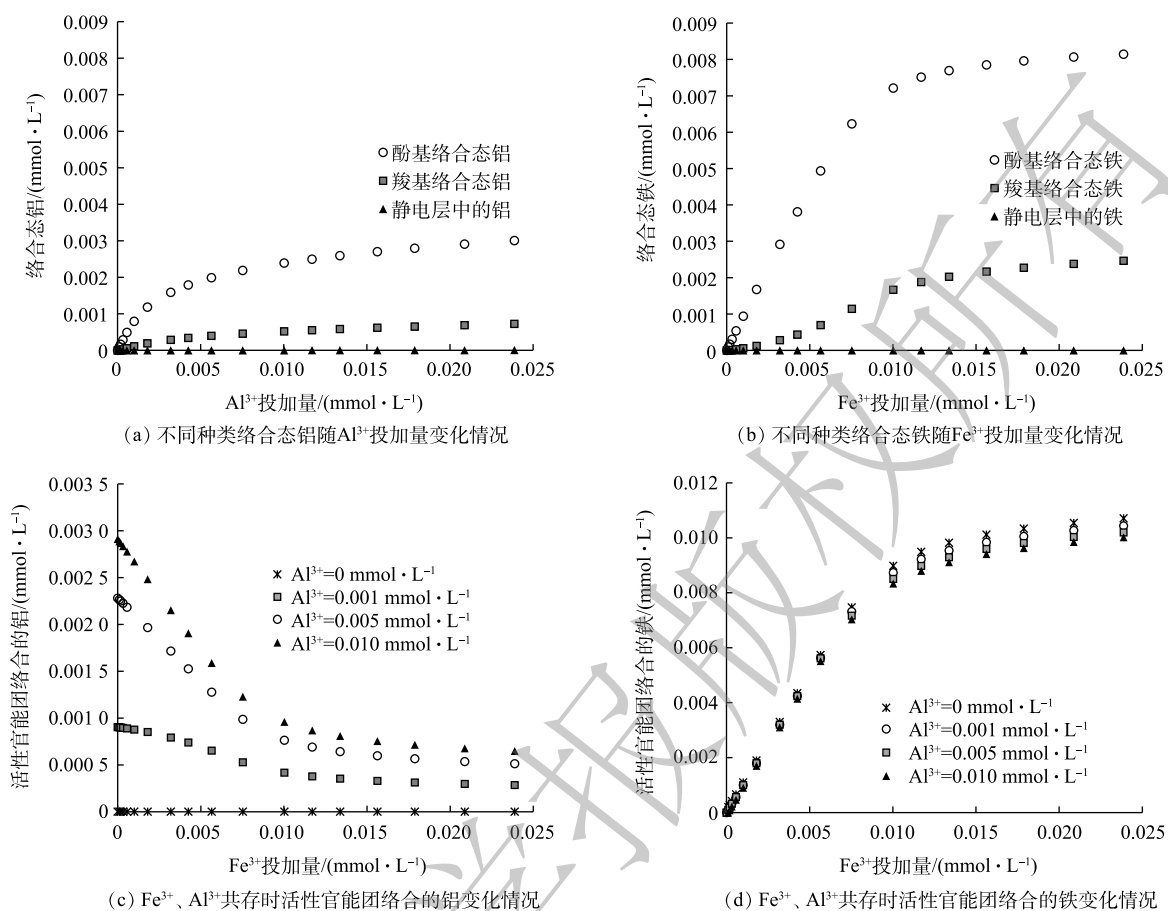


图5 不同  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  离子投加量下络合金属浓度的模拟结果

Fig. 5 Simulation results of complexed aluminum and iron concentrations at different dosages of  $Al^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  ions

率均超过了 77%；DOM 对  $Fe^{3+}$  的络合能力要显著强于  $Al^{3+}$ ，相同  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  总浓度下  $Fe^{3+}$  络合量是  $Al^{3+}$  的 2 倍以上；在  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  共存时， $Fe^{3+}$  强烈抑制了  $Al^{3+}$  与 DOM 的络合过程， $Fe^{3+}$  投加量越大，抑制作用越明显，而  $Al^{3+}$  对  $Fe^{3+}$  与 DOM 络合过程影响较轻微。模型计算结果与实验结果基本一致。

### 3 结论

1) 铁-铝盐混凝剂混合投加工工艺可以显著降低滤池出水的溶解性残余铝含量，同时能在减少混凝剂总使用量的情况下保证水处理效能。

2) 溶解性残余铝与 DOM 的特性及活性官能团含量密切相关，尤其是酚基类官能团总量。在铁-铝盐混合投加时， $FeCl_3$  能显著提高酚基类官能团的去除效率，降低了滤池出水中溶解性残余铝的浓度。

3)  $Fe^{3+}$  与 DOM 的络合能力显著强于  $Al^{3+}$ 。投加铁盐后，通过竞争络合位点，明显抑制了络合态有机铝的形成，而  $Al^{3+}$  对  $Fe^{3+}$  与 DOM 之间的络合过程影响轻微。

### 参考文献

- [1] FLATEN T P. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water[J]. *Brain Research Bulletin*, 2001, 55(2): 187-196.
- [2] MCLACHLAN D R C, BERGERON M D, SMITH J E, et al. Risk for neuropathologically confirmed Alzheimer's disease and

- residual aluminum in municipal drinking water employing weighted residential histories[J]. *Neurology*, 1996, 46(2): 401-405.
- [3] 刁晓霞. 水中微量铝的分析[J]. *环境与健康杂志*, 2007, 24(12): 1016-1018.
- [4] BENSON R L, WORSFOLD P J, SWEETING F W. On-line determination of residual aluminium in potable and treated waters by flow-injection analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 238: 177-182.
- [5] MA M, GU J N, LI Y X, et al. Residual aluminum control for source water with high risk of overproof coagulant residue: A novel application of principal component analysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3): 2605-2610.
- [6] YANG Z L, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid-kaolin synthetic water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3): 596-603.
- [7] YAN M Q, HAN X Z, ZHANG C Y. Investigating the features in differential absorbance spectra of NOM associated with metal ion binding: A comparison of experimental data and TD-DFT calculations for model compounds[J]. *Water Research*, 2017, 124: 496-503.
- [8] YAN M Q, WANG D S, QU J H, et al. Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Ala, Alb, and Alc) during coagulation with polyaluminum chloride: A case study with the typical micro-polluted source waters[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 316(2): 482-489.
- [9] YAN M Q, WANG D S, NI J R, et al. Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics[J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 3361-3370.
- [10] 周玲玲, 张永吉, 孙丽华, 等. 铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1187-1197.
- [11] 李敏, 肖晋宜, 丁德才. 无机混凝剂发展概述及铁盐的应用[C]//中国化学会. 2014年第12届全国水处理化学大会暨学术研讨会论文摘要集. 广州, 2014: 97-98.
- [12] BENSCHOTEN J E V, EDZWALD J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts: I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride[J]. *Water Research*, 1990, 24(12): 1519-1526.
- [13] YANG R J, BERG C M G V D. Metal complexation by humic substances in seawater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7192-7197.
- [14] LEENHEER J A, CROUÉ J P. Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 18-26.
- [15] BENEDETTI M F, MILNE C J, KINNIBURGH D G, et al. Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(2): 446-457.
- [16] YAN M Q, DRYER D, KORSHIN G V. Spectroscopic characterization of changes of DOM deprotonation-protonation properties in water treatment processes[J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 426-435.

- [17] ZHOU Y X, XIE Y P, WANG M, et al. In-situ characterization of dissolved organic matter removal by coagulation using differential UV-visible absorbance spectroscopy[J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125062.
- [18] YAN M Q, MA J, ZHANG C Y, et al. Optical property of dissolved organic matters (DOMs) and its link to the presence of metal ions in surface freshwaters in China[J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 502-509.
- [19] YAN M Q, KORSHIN G V, CLARET F, et al. Effects of charging on the chromophores of dissolved organic matter from the Rio Negro basin[J]. *Water Research*, 2014, 59: 154-164.
- [20] 赵雪涛, 郜洪文. NICA-Donnan模型对重金属吸附的应用进展[J]. *离子交换与吸附*, 2009, 25(2): 185-192.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

## Mechanism of controlling dissolved residual aluminum in simultaneous addition of iron and aluminum salt coagulants

LI Mengzhuo<sup>1</sup>, CHENG Jixia<sup>1</sup>, GU Junnong<sup>2</sup>, LI Yuxian<sup>2</sup>, ZOU Fang<sup>2</sup>, YAN Mingquan<sup>3,\*</sup>

1. School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China

2. Beijing Engineering Research Center for Drinking Water Quality, Beijing Waterworks Group Co. Ltd., Beijing 100012, China

3. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

\*Corresponding author, E-mail: yanmq@pku.edu.cn

**Abstract** The simultaneous addition of iron and aluminum salt coagulants is a common water treatment process in practice. However, due to the complexity of coagulation process and the lack of effective characterizing methods, the internal mechanism of the above process is still unclear. The combination of UV-vis spectroscopy and the non-ideal competitive adsorption model (NICA) is used to quantitatively characterize the properties of the dissolved organic matter (DOM) in the water when iron and aluminum salt coagulants were simultaneously dosed. The results show that the addition of iron salt ( $\text{FeCl}_3$ ) could significantly increase the removal efficiency of phenolic functional groups while ensuring the efficiency of water treatment, and could inhibit the formation of complex organic aluminum through competing the complex sites, which led to the significant decrease of the dissolved residual aluminum concentration. The results are of guiding significance for optimizing the coagulation process control.

**Keywords** residual aluminum; dissolved organic matter (DOM); coagulation; UV-vis spectroscopy; metal complex