

基于化学反应动力学的饮用水铝形态分布模型研究

王文东^{1,2}, 杨宏伟¹, 王晓昌², 蒋晶³, 祝万鹏¹, 蒋展鹏¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 3. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 目前饮用水中的总铝超标现象十分严重, 其危害与铝的存在形态密切相关. 本研究利用三层前反馈式的人工神经网络技术, 建立了基于化学反应动力学的铝形态预测模型. 结果表明, 无机单核铝和溶解铝的浓度变化速率与反应时间及水温、pH、总铝、氟离子、磷酸根和硅酸根等水质参数密切相关, 二者的反应级数均为三级. 通过人工神经网络可有效地进行饮用水中无机单核铝和溶解铝反应动力学参数的预测; 反应速率常数 k 和初始浓度项 $1/c_0^2$ 的计算值和模型预测值的相关系数 R 均大于 0.999. 由 M 市管网水铝形态的预测结果可知: 当总铝浓度 $< 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 模型对无机单核铝浓度的预测误差较大; 而当总铝浓度 $> 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 模型有较好的预测能力, 无机单核铝和溶解铝的相对预测误差分别为 $\pm 15\%$ 和 $\pm 10\%$.

关键词: 反应动力学; 饮用水; 铝形态; 人工神经网络; 模型

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)04-0976-07

Distribution Model of Aluminum Species in Drinking Water Basing on the Reaction Kinetics

WANG Wen-dong^{1,2}, YANG Hong-wei¹, WANG Xiao-chang², JIANG Jing³, ZHU Wan-peng¹, JIANG Zhan-peng¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. Civil and Environmental Engineering School, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of excess aluminum on water distribution system and human health were mainly attributable to the presences of some aluminum species in drinking water. A prediction model for the concentrations of aluminum species was developed using three-layer front feedback artificial neural network method. Results showed that the reaction rates of both inorganic monomeric aluminum and soluble aluminum varied with reaction time and water quality parameters, such as water temperature, pH, total aluminum, fluoride, phosphate and silicate. Their reaction orders were both three. The reaction kinetic parameters of inorganic monomeric aluminum and soluble aluminum could be predicted effectively applying artificial neural network; the correlation coefficients of k and $1/c_0^2$ between calculated value and predicted value were both greater than 0.999. Aluminum species prediction results in the drinking water of City M showed that when the concentration of total aluminum was less than $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the relative prediction error was large for inorganic monomeric aluminum. When the concentration of total aluminum was above $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the model could predict inorganic monomeric aluminum and soluble aluminum concentrations effectively, with relative prediction errors of $\pm 15\%$ and $\pm 10\%$ respectively.

Key words: reaction kinetics; drinking water; aluminum species; artificial neural network; model

随着环境酸化现象的日趋严重, 水源水体中的铝含量不断上升, 增加了水处理过程中的铝负荷^[1]. 同时, 铝盐混凝剂的广泛使用也是导致出厂水中总铝浓度超标的主要原因^[2,3]. 铝在饮用水中的存在形态并非单一而是复杂多变的. 研究表明, 铝对输配水系统及人体健康的影响均与其存在形态有关^[4]. 悬浮铝在管壁上的沉积可引起管道输水能力下降, 浊度上升, 影响消毒效果^[5,6]; 溶解铝则表现出了一定的生物毒性. 在各种形式的溶解铝中, 无机单核铝[游离铝(Al^{3+})、羟基铝(Al-OH)、硫酸铝(Al-SO_4)、氟化铝(Al-F)]的毒性最强, 聚合铝次之, 而有机结合铝则基本不具有生物毒性^[7-9]. 因

此, 对铝的相关研究和评价均应与其存在形态联系起来. 但目前各国的水质标准只把总铝浓度作为控制目标, 并没有考虑其形态分布, 对出厂水残铝浓度的控制仍局限在总铝层面上. 因此, 考察铝在饮用水中的形态分布及迁移转化规律对保障饮水安全有着重要意义.

近几十年来, 人们对铝的形态分析方法进行了

收稿日期: 2009-06-15; 修订日期: 2009-07-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC50838005); 教育部“长江学者与创新团队发展计划”创新团队项目(IRT0853); 美国铝业基金项目

作者简介: 王文东(1980~), 男, 讲师, 主要研究方向为西北城镇水资源再生利用与水质安全保障, E-mail: wwd@xauat.edu.cn

大量研究,主要有热力学计算法^[10]、基于不同铝形态反应动力学或物理特性差异进行区分的形态分析方法^[11,12],以及联用技术^[13]。热力学计算法具有简便、快捷的优点,但大多数理论模式只能描述体系达到稳定后的形态分布情况^[14]。然而,受反应速率的限制,铝在饮用水中难以在短时间内达到平衡状态,热力学计算法无法反映各种铝形态随水力停留时间的变化情况。基于不同铝形态反应动力学或物理特性差异进行区分的形态分析方法和联用技术在饮用水铝形态分析中使用较多,但这些方法的前处理及分析过程相对繁琐,难以实现各种铝形态的快速分析^[15]。本研究针对形态分析中存在的上述问题以及饮用水的水质特点,建立了基于化学反应动力学的铝形态分布模型,以期为不同水质条件下主要铝形态的定量预测和评价提供可能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验过程中采用的分析仪器主要有:荧光分光光度计(Model F-2500, Hitachi High-Technologies Corporation),配备 1 cm 专用石英比色皿;pH 计(Orion-828, Thermo)、温度计、离子色谱仪(Metrohm 881, 瑞士万通)。

使用的试剂主要有:100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铝离子、氟离子、硅酸和磷酸根标准物质溶液(国家标准物质中心),实际使用时按需要稀释。1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{Ac-HAc}$ 缓冲液:称取 15.416 g NH_4Ac 固体加入去离子水溶解至 200 mL,并采用 HAc 将 pH 控制在 5.5。1.0 $\times 10^{-2}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 8-羟基喹啉(8-HQ)溶液由甲醇配制;使用时按需要进行稀释。以上试剂均为分析纯,购自北京化学试剂厂。采用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 调节溶液 pH。聚合氯化铝(PACl)($\text{OH}/\text{Al} = 2.2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ = 30%)购自巩义市先科净水材料厂。

1.2 实验方法

采用单因素实验法,考察主要水质参数对模拟配水中各种铝形态反应动力学过程的影响。考察的铝形态包括无机单核铝和溶解铝;水质参数包括水温、pH、总铝、氟离子、磷酸根和硅酸根。实验用水采用去离子水配制,通过控制溶液中的 PACl、氟离子、硅酸和磷酸盐浓度得到不同的水质条件,如表 1 所示。实验过程中,将模拟配水密封、恒温保存并定期取样,分析溶液中无机单核铝和溶解铝浓度随反应

时间的变化,实验周期为 4~7 d。水样预处理方法及形态分析方法见文献[16]。

在单因素实验的基础上,采用微分法确定无机单核铝和溶解铝在不同水质条件下的反应动力学参数,利用前反馈人工神经网络技术(ANN)建立水质参数与反应动力学参数间的函数关系,进而建立铝形态的预测模型。

2 结果与讨论

2.1 无机单核铝和溶解铝反应动力学参数的确定

含铝物种的浓度及其随反应时间的变化速率主要与溶液的水质条件有关。水质条件不同,含铝物种的种类和性质也不同,利用现有实验数据难以对其进行动力学描述。考虑到实际应用中具有相似结构或性质的一类物质往往更受关注。无机单核铝含量反映了铝的主要生物毒性,溶解铝含量则反映了铝在溶液中的溶解性。确定二者的变化规律将对饮用水处理及输配水过程中的铝毒性控制和残余铝浓度控制有着重要意义。因此,研究过程中重点考察了以上 2 种铝形态的反应动力学特性。对于一般反应,速率方程可用式(1)表示:

$$v = k c^n \quad (1)$$

式中 v 为反应速率; k 为反应动力学常数; c 为无机单核铝或溶解铝浓度; n 为反应级数。对方程两端求对数可得式(2):

$$\lg(v) = \lg(k) + n \lg(c) \quad (2)$$

对 $\lg(c)$ - $\lg(v)$ 作图可确定 PACl 配水中无机单核铝和溶解铝的反应级数。当溶液中不存在干扰物质或共存离子的影响时,由无机单核铝和溶解铝在不同初始浓度条件下的反应速率,可确定二者的反应级数分别为 2.9 和 3.1(图 1)。由图 1 可知, $\lg(c)$ 和 $\lg(v)$ 间存在较好的线性关系,拟合曲线与实测数据点间的相关系数 R 均在 0.9 以上。上述铝浓度及反应速率均在 pH = 7.5,水温 20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下测得。当 pH = 6.5、水温为 20 $^{\circ}\text{C}$ 时,无机单核铝和溶解铝的反应级数分别为 3.17 和 3.21。由于改变 pH 后反应级数的变化量并不显著,近似认为无机单核铝和溶解铝的反应级数均为 3.0 级,且在饮用水常见 pH 范围内(6.5~8.5)变化不大。因此,无机单核铝和溶解铝在溶液中的反应速率方程可由式(3)表示:

$$v = dc/dt = kc^3 \quad (3)$$

将式(3)对反应时间 t 积分,可将无机单核铝和溶解铝浓度 c 表示为反应时间的函数:

$$c_{\text{无机单核铝/溶解铝}} = \frac{c_0 \text{无机单核铝/溶解铝}}{\sqrt{2k_{\text{无机单核铝/溶解铝}} c_0^2 \text{无机单核铝/溶解铝} t + 1}} \quad (4)$$

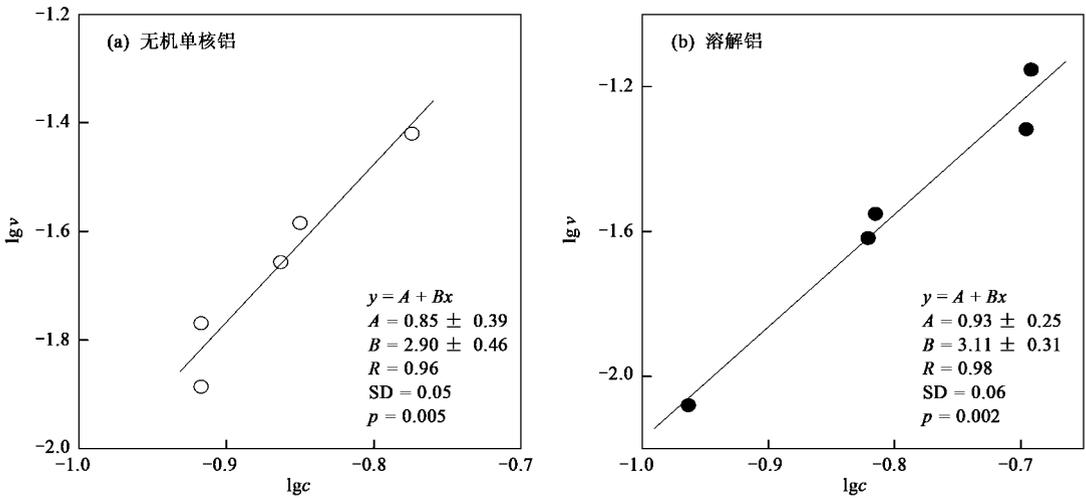


图 1 无机单核铝和溶解铝 $\lg(c)$ - $\lg(v)$ 拟合曲线

Fig. 1 $\lg(c)$ and $\lg(v)$ fitting curves of inorganic monomeric aluminum and soluble aluminum

单因素实验结果表明,水质条件对无机单核铝和溶解铝的反应速率存在显著影响.溶液 pH 越高,随着反应时间的增加各种铝形态的浓度变化量也越小,相同 pH 条件下,水温越高铝浓度随时间的变化量也越小.同时,共存离子如氟离子、硅酸根、磷酸根及有机物也对各种形态的铝浓度的变化存在影响.假设各水质参数对反应级数的影响较小,其对反应速率的影响主要表现在其对反应速率常数和初始浓度的影响上^[17],则 k 和 c_0 表示为水质参数的函数:

$$k_{\text{无机单核铝/溶解铝}} = f_1(t, \text{pH}, \text{F}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SiO}_2, \text{TOC}, \dots) \quad (5)$$

$$c_0 \text{无机单核铝/溶解铝} = f_2(t, \text{pH}, \text{F}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SiO}_2, \text{TOC}, \dots) \quad (6)$$

式中 t 为水温.同时,由不同水质条件下,无机单核铝和溶解铝浓度随反应时间的规律可求得对应条件下的反应速率常数 k ,如表 1 所示.因此,如何利用现有的反应速率常数和铝形态的初始浓度值,确定其反应动力学参数与水质条件间的函数关系 f_1 和 f_2 成为建立无机单核铝和溶解铝预测模型的关键.

2.2 基于神经网络技术的铝形态预测模型的建立

对于含铝矿物的溶解过程,Stumm 等^[18]认为吸附在矿物表面的各种物质或离子均可能对含铝矿物的溶解过程起促进作用,且它们对溶解速率的贡献是平行进行且相互独立的.上述假设有效地简化了动力学方程的建立过程,但由于忽略物质或离子之

间的相互作用,拟合结果并不理想.本研究采用前反馈式的人工神经网络技术建立水质条件与反应动力学参数间的内在联系.网络结构的输入层包含 6 个变量分别为水温、pH、总铝、氟离子、磷酸根和硅酸根浓度,中间层有 12 个神经元,输出层包含 4 个变量分别为无机单核铝和溶解铝的速率常数和初始值.转换函数采用非线性函数 $y = 1/(1 + e^{-x})$.网络构建过程中训练组样本数有 25 个,预测组样本数 8 个.经过训练学习后,网络结构的权重系数和偏置量如表 2 所示.

为了评价人工神经网络的预测效果,对 4 个输出变量的预测值和实测值进行相关性分析(图 2 和图 3).可以看出,建模组数据和预测组所有输出变量的计算值和预测值均显著相关,拟合曲线的斜率在 1.00 左右,相关系数在 0.999 以上.表明所建的人工神经网络模型能够有效地进行反应动力学参数的预测.

2.3 预测模型的应用的评价

已知水质参数和水力停留时间,利用所建人工神经网络可以进行饮用水中无机单核铝和溶解铝浓度预测. M 市为我国北方典型的多水源供水城市,不同供水区域内水源水质差别较大.其中 A 厂取自水库水,水质状况较好;B 厂取自污染较为严重的河流.饮用水处理过程中使用的混凝剂分别为聚合氯化铝和聚合铝铁盐,可采用该模型对该市管网水中的铝形态分布情况进行预测.

表 1 不同水质条件下无机单核铝和溶解铝的反应速率常数和初始浓度值

Table 1 Reaction rate constants and initial values of inorganic monomeric aluminum and soluble aluminum at different water qualities

水质条件		无机单核铝		溶解铝	
		k	$1/c_0^2$	k	$1/c_0^2$
		$/((\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot \text{d})^{-1}$	$/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}$	$/((\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot \text{d})^{-1}$	$/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}$
$t_l = 20^\circ\text{C}$, 无其它干扰离子影响, $c_T = 0.227 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH = 6.5	5.86×10^3	1.93×10^3	5.18×10^2	2.84×10^2
	pH = 7.0	5.28×10^1	3.21×10^2	4.67×10^1	2.28×10^2
	pH = 7.5	6.60×10^0	2.18×10^2	5.55×10^0	8.32×10^1
	pH = 8.0	4.95×10^0	9.34×10^1	4.10×10^0	4.59×10^1
	pH = 8.5	-3.25×10^0	4.09×10^1	0.00×10^0	3.05×10^1
	pH = 9.0	-2.31×10^0	2.96×10^1	0.00×10^0	2.45×10^1
$t_l = 20^\circ\text{C}$, 无其它干扰离子, $c_T = 0.205 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$t_l = 5^\circ\text{C}$	3.91×10^1	1.69×10^2	3.47×10^1	7.87×10^1
	$t_l = 10^\circ\text{C}$	3.63×10^1	1.30×10^2	1.48×10^1	5.71×10^1
	$t_l = 15^\circ\text{C}$	1.75×10^1	1.11×10^2	9.20×10^0	5.07×10^1
	$t_l = 20^\circ\text{C}$	4.95×10^0	9.34×10^1	4.10×10^0	4.59×10^1
	$t_l = 25^\circ\text{C}$	4.10×10^0	7.51×10^1	3.80×10^0	3.74×10^1
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 6.5, $c_T = 0.191 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$F^- = 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.68×10^3	5.77×10^2	2.63×10^2	2.11×10^2
	$F^- = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.41×10^2	1.67×10^2	8.24×10^1	1.32×10^2
	$F^- = 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5.08×10^1	9.07×10^1	3.00×10^1	7.23×10^1
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 7.0, $c_T = 0.191 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$F^- = 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.77×10^1	2.48×10^2	3.93×10^1	1.72×10^2
	$F^- = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.66×10^1	2.51×10^2	3.80×10^1	1.65×10^2
	$F^- = 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.76×10^1	2.03×10^2	3.60×10^1	1.54×10^2
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 7.5, $c_T = 0.216 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$F^- = 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.01×10^1	1.95×10^2	6.90×10^0	6.80×10^1
	$F^- = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.18×10^1	1.76×10^2	7.10×10^0	8.83×10^1
	$F^- = 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.16×10^1	1.56×10^2	7.25×10^0	7.43×10^1
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 6.5, $c_T = 0.198 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-} = 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.00×10^0	6.25×10^4	0.00×10^0	1.00×10^4
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 7.0, $c_T = 0.198 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-} = 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	8.28×10^1	4.47×10^2	7.09×10^1	3.46×10^2
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 7.5, $c_T = 0.196 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-} = 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	8.10×10^0	5.78×10^1	4.24×10^0	3.63×10^1
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 8.0, $c_T = 0.196 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-} = 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-9.85×10^{-1}	4.21×10^1	-6.70×10^{-1}	3.64×10^1
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 7.5, $c_T = 0.225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SiO}_2 = 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.82×10^0	1.26×10^2	1.99×10^0	9.25×10^1
	$\text{SiO}_2 = 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.43×10^0	7.75×10^1	-1.47×10^0	5.92×10^1
	$\text{SiO}_2 = 15.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	8.60×10^{-1}	6.79×10^1	6.75×10^{-1}	4.09×10^1
	$\text{SiO}_2 = 20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.90×10^0	5.51×10^1	3.15×10^{-1}	3.54×10^1
	$\text{SiO}_2 = 25.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.25×10^{-1}	5.10×10^1	-9.95×10^{-1}	3.30×10^1
$t_l = 20^\circ\text{C}$, pH = 7.5	$c_T = 0.100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.33×10^1	9.58×10^2	4.60×10^1	1.02×10^2
	$c_T = 0.300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	9.30×10^0	2.28×10^2	8.10×10^0	7.42×10^1
	$c_T = 0.500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.45×10^1	1.01×10^2	1.41×10^1	2.56×10^1
	$c_T = 1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.19×10^1	5.37×10^1	8.30×10^0	1.18×10^1
	$c_T = 2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.86×10^1	4.17×10^1	3.40×10^0	2.30×10^0

表 3 为 M 市管网水的水质参数及对应取样点的水力停留时间. 由人工神经网络及式(4)可以对各取样点的无机单核铝和溶解铝浓度进行预测. 由于各监测点的铝形态和其它水质参数是在取样 1 d 后进行分析的, 因此计算过程中各监测点的水力停留时间需考虑水样的运输和存放时间. 由图 4 可知,

当总铝浓度 $< 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 模型对无机单核铝的预测效果并不理想; 而当总铝浓度 $> 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 无机单核铝和溶解铝的预测值与实测值能够较好吻合. 其中, 无机单核铝的相对预测误差在 $\pm 15\%$, 溶解铝的相对误差为 $\pm 10\%$, 表明基于化学反应动力学的铝形态预测模型能够有效地进行

表 2 网络结构的偏置量和权重系数

Table 2 Bias values and weight coefficients of the artificial neural network

	偏置量			权重系数			
输入层到隐蔽层	-5.2111	-1.0622	0.6788	-10.8914	1.1294	0.5177	0.1348
	0.3879	-0.3423	3.5124	-0.0408	4.6941	0.7169	2.2604
	-0.0172	-0.5228	2.0889	-2.1454	0.4754	-0.0768	-0.0264
	-1.3328	0.1829	-0.9298	-0.0915	-0.0434	0.0021	-1.4220
	-2.7353	-1.0406	0.9335	0.5506	1.1882	-0.2683	0.4040
	-3.4417	-1.0504	-3.1565	0.2830	-0.8171	0.8847	-0.0501
	-0.6847	0.0182	-0.3226	-2.1476	0.4650	-0.6096	-1.7449
	7.3580	1.0507	2.0884	-1.0707	-1.9994	-1.1276	-1.6894
	2.2779	0.1387	1.7469	0.0790	0.6107	-0.4064	0.0639
	0.4582	0.2966	-2.8578	3.2129	-4.2058	0.4030	-2.1162
隐蔽层到输出层 1~6 列	-0.8520	-0.0044	-0.2934	-1.3895	0.2118	-1.1833	-1.4713
	3.7756	0.7989	-1.0371	-0.7249	-1.3906	0.3013	-0.2782
	-0.6805	0.3886	-3.4640	-0.1086	1.1496	-1.0269	2.3057
	-1.1765	-0.4268	-0.5569	0.2711	2.1738	0.2808	1.7336
隐蔽层到输出层 7~12 列	-1.9922	4.0161	1.9164	-1.9675	-3.9713	-3.3321	2.8782
	1.6421	2.5675	-0.2641	-0.7644	-2.4158	-2.3293	-2.2310
		0.8702	1.6502	2.8096	-3.4849	-1.0494	-1.4001
		-2.2227	2.4131	1.7138	-0.6601	2.2086	0.1089
		1.1878	1.9891	-0.3103	1.9011	0.9392	0.9112
		0.1793	-0.2394	-5.8981	-0.3583	1.2067	0.4836

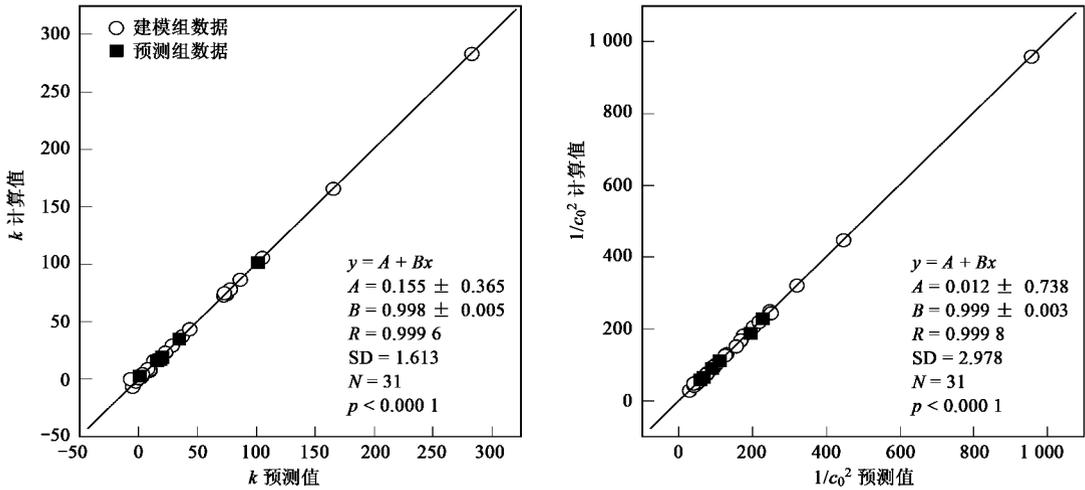


图 2 无机单核铝 k 和 $1/c_0^2$ 计算值和预测值的相关性分析

Fig. 2 Fitting curves of k and $1/c_0^2$ between experimental value and prediction value of inorganic monomeric aluminum

表 3 M 市管网水水质参数及水力停留时间

Table 3 Water quality parameters and retention time in the drinking water of City M

编号	停留时间/d	水温/°C	pH	总铝/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	硅酸根/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	氟离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	磷酸根/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1	1.00	10.6	6.75	0.035	2.21	0.059	—
2	1.00	11	6.88	0.059	2.34	0.109	—
3	1.00	13.2	6.89	0.036	2.23	0.054	—
4	1.00	12.5	6.95	0.034	2.26	0.052	—
5	0.50	10.1	7.25	0.138	2.13	0.24	—
6	0.62	11.3	7.27	0.093	1.92	0.209	—
7	0.75	10.5	7.27	0.094	2.14	0.227	—
8	0.50	12	7.29	0.107	11.08	0.533	—
9	0.75	11.5	7.45	0.121	2.15	0.242	—

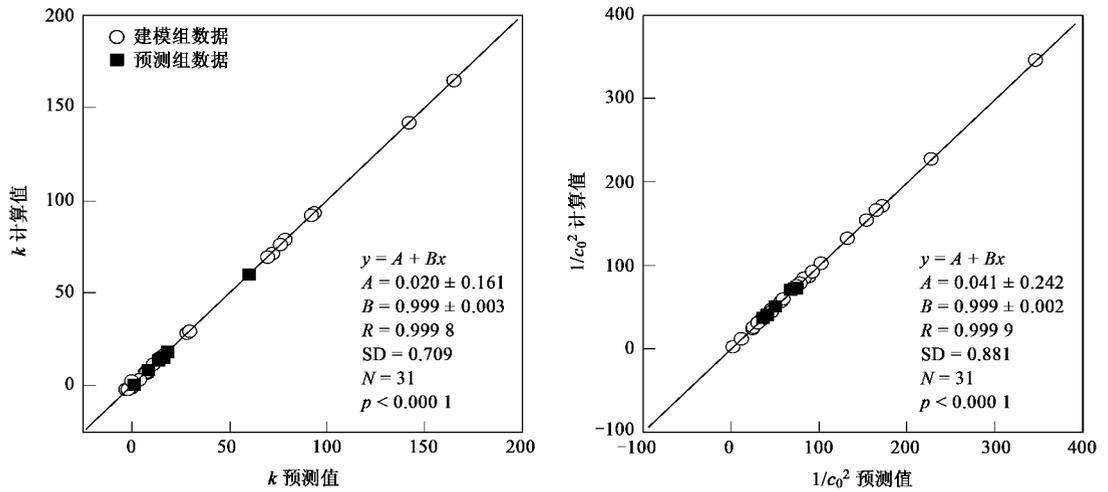


图3 溶解铝 k 和 $1/c_0^2$ 计算值和预测值的相关性分析

Fig. 3 Fitting curves of k and $1/c_0^2$ between experimental value and prediction value of soluble aluminum

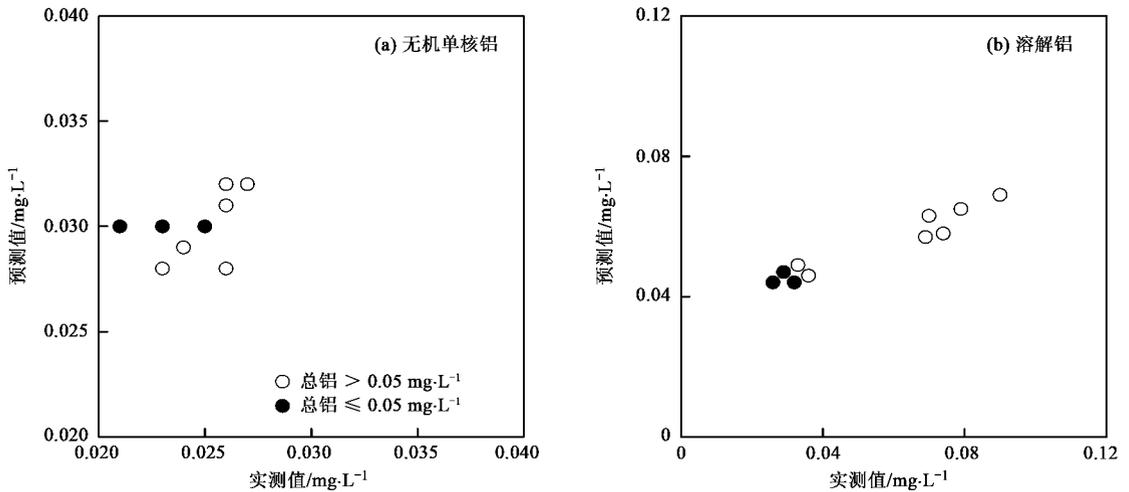


图4 M市饮用水中各种铝形态预测值和实测值的相关分析

Fig. 4 Correlation analysis between experimental value and prediction value of different aluminum species in City M

饮用水无机单核铝和溶解铝浓度的预测。

3 结论

(1) 经 PACl 混凝处理后的饮用水中无机单核铝和溶解铝的反应级数均为三级,且受水质条件的影响相对较小。

(2) 利用三层前反馈式的人工神经网络法建立了适用于 PACl 混凝剂条件下管网水中无机单核铝和溶解铝浓度的预测模型。利用常规的水质参数,可有效地进行无机单核铝和溶解铝反应动力学常数的确定。

(3) 当总铝浓度 $< 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,模型对无机单核铝的预测效果并不理想;而当总铝浓度 $>$

$0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,模型预测值和实测值能够较好的吻合,表明所建的动力学预测模型能够有效地进行饮用水无机单核铝和溶解铝浓度的预测。

参考文献:

- [1] Exley C. A biogeochemical cycle for aluminium? [J]. J Inorg Biochem, 2003, 97: 1-7.
- [2] Sollars C J, Bragg A M, Simpson A M, et al. Aluminum in European drinking waters [J]. Environ Technol Lett, 1989, 10(2): 130-150.
- [3] 崔福义, 胡明成, 张燕, 等. 我国部分城市饮用水中铝含量调查 [J]. 中国给水排水, 2002, 18(1): 5-8.
- [4] Flora S J S, Mehta A, Satsangi K, et al. Aluminum-induced oxidative stress in rat brain: response to combined administration of citric acid and HEDTA [J]. Comp Biochem Phys C, 2003,

- 134(3):319-328.
- [5] Kvech S , Edwards M. Role of aluminosilicate deposits in lead and copper corrosion [J]. J Am Water Works Ass , 2001 , **93** (11) : 104-112.
- [6] Letterman R D , Driscoll C T. Survey of residual aluminum in finished water [J]. J Am Water Works Ass , 1988 , **80**(4) : 154-158.
- [7] Berthon G. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability , metabolism and toxicity [J]. Coordin Chem Rev , 2002 , **228**(2) : 319-341.
- [8] Zhou Y H , Harris W R , Yokel R A. The influence of citrate , maltolate and fluoride on the gastrointestinal absorption of aluminum at a drinking water-relevant concentration : A Al-26 and C-14 study [J]. J Inorg Biochem , 2008 , **102**(4) : 798-808.
- [9] Birchall J D , Exley C , Chappell J S , *et al.* Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters [J]. Nature , 1989 , **338** : 146-148.
- [10] de Wit H A , Groseth T , Mulder J. Predicting aluminum and soil organic matter solubility using the mechanistic equilibrium model WHAM [J]. Soil Sci Soc Am J , 2001 , **65**(4) : 1089-1100.
- [11] 王趁义 , 张彩华 , 毕树平 , 等. Al-Ferron 逐时络合比色光度法测定聚合铝溶液中 Al_a , Al_b 和 Al_c 三种铝形态的时间界限研究 [J]. 光谱学与光谱分析 2005 **25**(2) 252-256.
- [12] 练鸿振 , 康玉芬 , 艾尔肯·牙森 , 等. 荧光分光光度法分析天然水中铝形态的研究 [J]. 光谱学与光谱分析 2004 **24**(11) : 1391-1394.
- [13] Iwano M , Hirano A , Nishigaki A , *et al.* Determination of trace amounts of aluminum in drinking water by reversed-Phase ion-Pair HPLC with spectrophotometric detection [J]. Bunseki Kagaku , 2003 , **52**(9) : 719-724.
- [14] 杨小弟 , 崔世海 , 毕树平 , 等. 计算软件和程序在环境分析化学教学科研中的应用 [J]. 今日化学 2005 **20**(1) 35-38.
- [15] 陈刚 , 陈瑜 , 邹公伟 , 等. 色谱在环境/生物样品中铝形态分析中的应用进展 [J]. 无机化学学报 , 1998 **14**(2) : 127-132.
- [16] 王文东 , 杨宏伟 , 祝万鹏 , 等. 凝胶层析-荧光分光光度法联用分析饮用水中铝的形态 [J]. 环境化学 2007 **26**(1) 79-81.
- [17] Furrer G , Stumm W. The role of surface coordination in the dissolution of δ - Al_2O_3 in dilute acids [J]. Chimia , 1983 , **37** : 338-341.
- [18] Stumm W , Furrer G , Wieland E , *et al.* The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates [A]. In : The chemistry of weathering [M]. Boston : Reidel Publishing Company , 1985. 55-74.