

王东升, 晏明全, 叶长青. 2009 混凝微界面过程研究与进展: AOM 颗粒物-IPF-水溶液相互作用的重要性 [J]. 环境科学学报, 29(1): 42-49
Wang D S, Yan M Q, Ye C Q. 2009 Advances in coagulation interfacial process: role of particle/AOM-IPF-aqueous solution interactions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(1): 42-49

混凝微界面过程研究与进展: AOM 颗粒物-IPF-水溶液相互作用的重要性

王东升*, 晏明全, 叶长青

中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与工程中心, 北京 100085

收稿日期: 2008-10-09 录用日期: 2008-11-13

摘要: 颗粒物微界面的物理化学过程在混凝工艺中起着十分重要的决定作用. 有关界面过程化学的研究构成了混凝技术研究与发展的重要内容和理论基础. 本文仅以颗粒物/AOM-IPF-水溶液的相互作用为例, 从水体颗粒物的稳定性、高效纳米絮凝剂的研究、微界面形态与过程以及混凝作用机理等诸方面, 对该领域的研究与进展加以系统介绍.

关键词: 混凝; 微界面化学; 无机高分子絮凝剂; 水体有机物; 溶液化学

文章编号: 0253-2468(2009)01-42-08 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Advances in coagulation interfacial process: role of particle/AOM-IPF-aqueous solution interactions

WANG Dongsheng*, YAN Mingquan, YE Changqing

Water Science and Engineering Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 9 October 2008 accepted 13 November 2008

Abstract The interfacial process chemistry of the aquatic particle which forms the important content and theoretical basis for the research and development of coagulation technique exhibits significant role during coagulation process. The inorganic polymer flocculant (IPF)-particle/AOM-aqueous solution interaction was discussed as an example in this paper to illustrate the rapid advance in this area. The various aspects such as stability of the aquatic particulates, efficient nano-flocculant micro-interface speciation and process, and the coagulation mechanism are discussed in detail.

Keywords coagulation; micro-interface chemistry; inorganic polymer flocculant; aquatic organic matter; solution chemistry

1 引言 (Introduction)

混凝是集混合、凝聚、絮凝于一体的复杂过程, 而颗粒物微界面的物理化学过程起着十分重要的决定作用. 有关微界面化学过程的研究构成了混凝技术研究的重要内容与发展的理论基础, 同时对混凝剂、混凝工艺与监控技术的研发以及工艺改进均起着十分关键的指导作用. 从 Schulze-Hardy 规则的综合到 DLVO 理论的预测与实证, 从低分子盐类的水解聚合到无机高分子的预制和纳米形态的分离纯化, 从絮体分形结构的 Vold 模型、Sutherland 模型

的改进到分布成长模式的进一步完善, 以及各种理论模式的相继提出与发展, 均推动着混凝界面化学过程研究的迅速发展 (Dentele 1988; Wang 1999; Wang *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2007).

混凝的重要去除对象水体颗粒物与有机物 (Aquatic organic matter, AOM) 是一个十分广普而复杂的体系, 具有十分广泛的概念范畴. 水体有机物、颗粒物连同微污染物构成了从分子、纳米形态到胶体、微米悬浮形态的体系, 包含了无机、有机以及有生命的细菌、藻类、原生动物等多种可能的组成, 或天然形成、或人为污染并伴随着复杂的水质转化过

基金项目: 国家创新研究群体科学基金 (No. 50621804); 国家自然科学基金 (No. 50578155); 国家高技术研究发展计划 (863) (No. 2006AA068312)

Supported by the Funds for Creative Research Groups of China (No. 50621804), the National Natural Science Foundation of China (No. 50578155) and the High-tech Research and Development Program of China (No. 2006AA06Z312)

作者简介: 王东升 (1970-), 男, 研究员 (博士), E-mail: wgd@rcees.ac.cn * 通讯作者 (责任作者)

Biography: WANG Dongsheng (1970-), male, professor (Ph. D.), E-mail: wgd@rcees.ac.cn * Corresponding author

程(王东升等, 2006; 汤鸿霄等, 2000), 从而形成十分复杂乃至混杂的体系。显然, 天然有机物(NOM)以及随着各种途径进入水体的人工合成有机物(SOC)在水体中发生复杂的物理、化学和生物过程, 在既定水源体系中紧密联系、相互作用, 共同决定了原水 AOM 的组成、性质和分布特征, 决定着微界面系列过程与水体颗粒物的稳定性。

无机高分子絮凝剂(IPF)经历了近四十多年的研制开发, 逐渐形成了铝系、铁系以及多类复合型品种(王东升, 1999; 王东升等, 2006)。虽然 IP 下种类繁多、制备方法各异, 但存在着较多的问题, 且质量参差不齐、作用效能相去甚远, 生产过程中主要技术指标仍停留在碱化度的概念之中。对于各种羟基多核络合物的生成机制、结构形态、物化特性及其应用过程中的作用机理仍缺乏明确的认识, 且存在着多种不同乃至相反的观点。对于铝系 IPF, 其主体成分是具有高价态的羟基聚合离子, 其中起决定作用的成分被认为是以 Al_3 为代表的聚合形态。现行主流聚合铝产品质量参差不齐, Al_3 或 Al_1 的含量仍然很低(仅在 15% ~ 30%)。大量研究表明, 投加铝盐在混凝过程中形成的水解形态, 尤其是聚合形态对负电胶体颗粒表面的吸附、电中和脱稳作用是导致水体颗粒相互聚集成粗大絮体颗粒而迅速沉降的重要先决条件。凝聚絮凝效率在很大程度上取决于混凝过程中混凝剂的水解形态分布特征。深入了解水处理混凝过程中混凝剂的水解形态分布特征及其动力学稳定性, 对于提高混凝效率、阐明混凝机理、建立定量混凝模式都具有重要而实际的意义。

近年来, 本研究室紧紧围绕饮用水安全保障、水污染防治方面的重大问题, 以研究和具有新型高含量 Al_3 等形态的絮凝剂为核心, 建立适合高效絮凝剂作用特性的高效混凝集成化系统为重点, 实现高效混凝技术研究、生产与应用的一体化。本文仅以颗粒物/AOM-IPF-水溶液的相互作用为例, 试图对该领域的研究进展加以介绍, 以期起到抛砖引玉的作用。

2 水体颗粒物的稳定性: DLVO/non-DLVO 理论 (Stability of aquatic particles)

水体中大多数颗粒物都带有一定的电荷, 在水溶液中构成双电层, 并影响着自身的稳定性和各个方面的相互作用特性。当 2 个带相同电荷的颗粒相互接近时, 双电层发生交叠产生静电排斥, 阻止了

颗粒物的进一步聚集。而水处理过程中颗粒物的聚集主要通过凝聚絮凝过程改变颗粒物界面之间的作用力特征而实现。目前, 要对水体颗粒物之间的静电作用及其去稳过程进行精确计算仍然存在着较大的困难, 其过程是十分复杂的。

颗粒之间的相互作用主要分为短程作用力和长程作用力。颗粒聚集稳定性的决定因素是颗粒间的范德华引力和静电斥力。20 世纪 40 年代, Derjaguin, Landau 和 Verwey, Overbeek 提出了 DLVO 理论以描述溶胶的稳定性, 从理论上进行了较好的计算, 藉此提供了水体颗粒物间静电作用过程的基本计算途径。在此基础上, 先后发展了混凝(与过滤)的定量计算模式如 Wang 模式、Letteman 模式、Dente 模式以及一些改进模型等(王东升, 1999; 王东升等, 2006)。

然而, 不同混凝剂作用下水体颗粒物间相互作用能的变化, 从微观作用力及界面反应机理与动力学过程进行计算时, 不可避免地涉及界面的复杂性。虽然通过合理的假设, 应用简化的表达式可以计算水体颗粒物的静电排斥能, 但 DLVO 计算过程中假设体系为均相分散体系, 而实际絮凝剂水解产生的氢氧化物或高聚物具有一定尺度, 异相聚沉作用与静电簇效应不容忽视。计算结果表明, 投加混凝剂时虽然体系势能曲线仍表现出很高的能垒 (~ 1000 kT), 但此时颗粒已形成粗大絮体沉降, 体系不再稳定(伍晓红, 2008)。经典 DLVO 理论不再适合解释此时颗粒间相互作用能的变化, 但由于铝盐水解产物的多变性, 目前还很少报道采用异体凝聚 DLVO 理论来描述。在决定胶体稳定性方面, 双电层系统占有重要地位, 而 ζ 电位更具主导地位。颗粒表面的电荷密度与 ζ 电位并不存在确定的定量关系, 不同作者对双电层及 ζ 电位的理论观点和实验结果仍然有很多区别甚至相反的观点。同时, 有关水体颗粒物复杂界面特征的研究更加丰富了水体颗粒物的认识, 在界面机构、形态、双电层与表面分形、各相异性与复杂基团分布等方面均取得了重要的进展(王东升等, 2006; Tufenkji and Elimelech, 2004)。

3 水体有机物的物化特性 (Physicochemical property of AOM)

水体有机污染物在水体中广泛存在, 来源于 3 个主要方面: ①天然有机物; ②人工合成有机物; ③水处理过程生成的副产物。天然有机物中的腐殖质

被认为是水处理过程中形成消毒副产物 (Disinfection By-Products, DBP) 的前驱物质。而人工合成有机物, 如杀虫剂、农药、有机溶剂、金属去污剂、可塑剂、多氯联苯等, 虽然浓度很低, 但具有很强的毒性, 对人体健康产生潜在的危害。部分天然有机物与微污染物间形成形形色色的复合, 进行着或络合、或聚集、或沉降等复杂的水质迁移转化过程。而水处理过程中形成的有机污染物, 包括消毒副产物、臭氧化副产物、有机高分子的单体和低聚体等, 以及在供水传输过程中管道、接口的渗漏、黏合剂的溶出等等。因此, AOM, 尤其是 DOM (Dissolved Organic Matter, DOM) 所特有的物化性质及其对处理过程的影响成为提高水质和确保水厂稳定运行时的重点关注对象, 诸如混凝剂投药量和混凝效果的评估、DBP 的形成、管网微生物的生长、对人体健康的影响等。

充分认识水体有机物的性质, 对认识和改进水处理工艺效率具有重要意义, 成为当前研究的热点。但是, 到目前为止, 对天然水体有机物的检测远未达到分子水平。不同水源的水质内在特性不同, 不同时间、季节, 水质也会发生相应的变化, 因此采用的水处理方法和工艺相应的有所不同, 以达到最佳水处理效果。如何检测工艺的有效性、提高处理效率并优化水处理流程, 必须对处理前后以及处理过程中的水质特征进行充分的表征。大量的形态、形貌表征技术得以发现并且应用于水体有机物及其对处理工艺过程影响的表征。我们已另文对几种简便技术, 如快速树脂分级、HPSEC、超滤及在线水质监测 S::CAN 等技术及其应用于 DOM 优化去除工艺的实际案例作了综合介绍 (周永强等, 2006)。近年来, 我们选取南北方有代表性的水体进行统一取样, 进行了 DOM 化学分级表征, 通过 UV、DBP 生成势 (如 THMFP) 等指标进行聚类分析, 探讨了水质 DOM 的地域性分布特征 (Wei et al., 2008)。

4 纳米絮凝剂的研究与进展 (Research and progress of Nano-IPF)

混凝剂形态组成、物化特性是决定混凝过程高效性的关键因素之一。近几十年来, 水溶液中 Al(III) 进行的水解-络合-聚合-胶凝-沉淀-晶化这一系列复杂过程中的形态转化特征是多学科领域研究人员积极研究的热点内容, 尤其是对水解聚合初始阶段所生成的溶解态中间产物形态的争论甚多, 且难以统一。IPF 究其本质为人工强化条件下铝、铁

盐水解-聚合-沉淀反应过程的动力学中间产物, 其化学形态为多种羟基多核形态与不同阴离子的络合物, 故属于无机高分子化合物。大量研究证明, 经过预制形成的这些羟基多核络合物具有较好的水解稳定性, 加入水溶液后得以直接发挥作用, 从而表现出优于传统低分子盐类的高效混凝性能。纳米 IPF, 顾名思义也即形态组成、粒度范围处于纳米级的无机高分子化合物。首先, 纳米 IPF 是一类新型的形态单一的无机高分子化合物, 由特殊的物理化学方法与生产加工工艺合成并且分离纯化而得; 同时, 由于其粒度非常微细, 处于分子与胶体粒子之间也即纳米级, 而具有相应特殊的物理化学性质。当然, 由于生产工艺的不同以及应用领域的需要, 其粒度分布可以具有一定的范围或者可以根据要求进行人为调控。因此, 纳米 IPF, 无论从化学形态组成、物理形貌以及作用性能都将显著区别于传统无机盐混凝剂以及目前的 IPF, 而将成为第三代 IPF 产品。同时, 有关纳米 IPF 的基础理论研究将进一步推动混凝科学与技术的发展。

目前, 国内外尚无有关纳米型 IPF 理论与应用的系统研究。近年大量研究表明, A_{13} 是铝盐人工强制水解产物, 在产品中的含量决定于生产过程。目前 A_{13} 成分在最佳工艺产品中仍不超过 40% 左右。本实验室曾针对 A_{13} 形态进行了系列的研究, 通过化学制备分离纯化得到了高纯 A_{13} 产品, 同时, 对其物化性能进行了一定的研究。图 1 为 A_{13} 浓度从 $0.11 \sim 2.11 \text{ mol L}^{-1}$ 溶液的 NMR 表征, 而图 2 为纳米 A_{13} 及其聚集体不同混凝性能的对比情况 (Wang et al., 2007), 分别介绍了纳米聚合铝的研究新进展, 对于纳米形态的分离纯化和混凝性能进行了初步的研究。另外, 对电化学、膜法制备高效聚合铝等

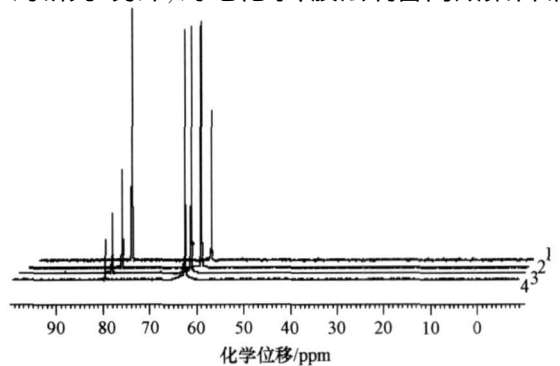


图 1 不同浓度纯 A_{13} 的 ^{27}Al NMR 表征 (Wang et al., 2007)

Fig 1 Characterization of A_{13} at various conc (1. 0.11 mol L^{-1} , 2. 0.42 mol L^{-1} , 3. 1.06 mol L^{-1} , 4. 2.11 mol L^{-1})

新工艺也取得了较大的进展.

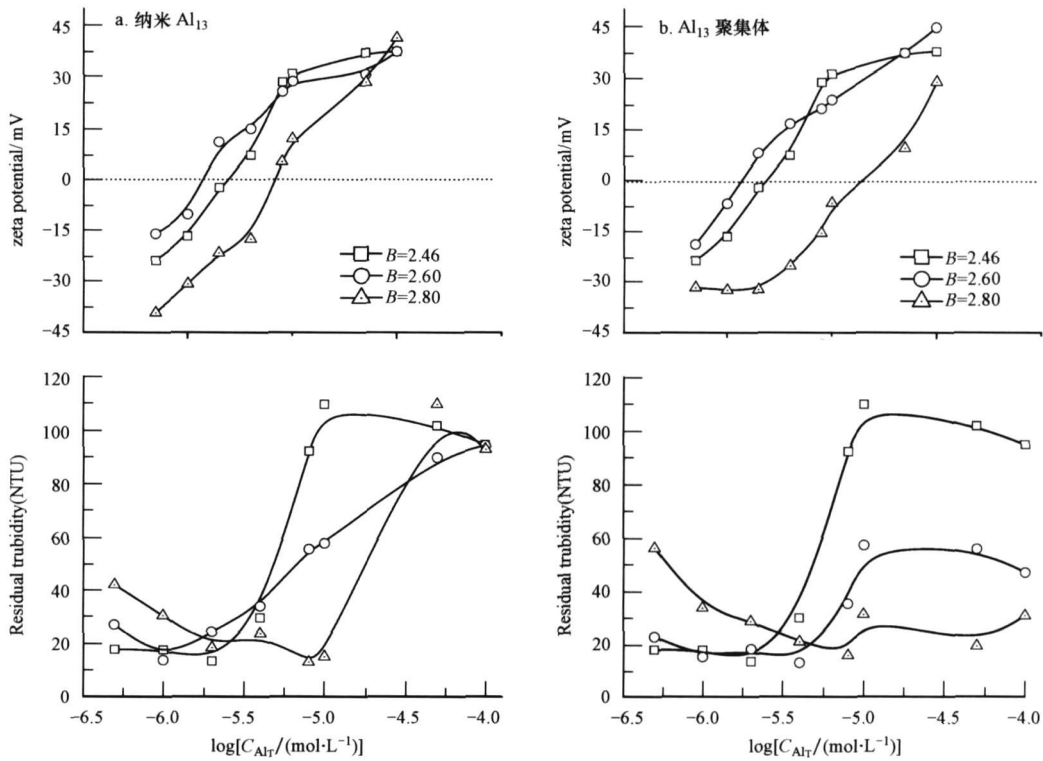


图 2 纳米 Al₁₃及其聚集体的不同混凝性能

Fig 2 Coagulation behavior of Al₁₃ and clusters

为进一步改善聚合铝的架桥絮凝性能,近年来发展了多种复合絮凝剂,对现有聚合絮凝剂的性能略有改进.但因复合添加剂多为硅酸类阴离子型物质,影响了絮凝剂的电中和能力并且显著增大了总体剂量.加入阳离子型复合添加剂又存在同电荷排斥问题,成分复杂会使产品性能质量降低,在工艺原理上基本未脱离现有思路,仍不能从根本改变聚合絮凝剂现状.

5 混凝微界面过程的研究与进展 (Research and progress of coagulation micro-interface process)

5.1 混凝微界面过程与形态转化

混凝过程是一个集物理、化学乃至生物过程于一体的复杂反应过程,各种溶液作用、界面作用以及水力条件决定着混凝效率以及最终的固液分离效果.而对混凝过程形态转化与微界面过程的研究是理解混凝作用机理与控制混凝反应过程的核心所在.以具有不同形态组成的聚合铝为例,研究不同条件下其形态稳定与转化特性,是揭示混凝作用机理的关键之一.在既定投药量下,溶液 pH 对混凝

剂投加后的水解形态有着显著的影响,在某种意义上决定混凝剂的作用机理,影响混凝剂的混凝效果.不同聚合铝投加后形态变化受 pH 的影响程度不同.预制聚合铝的 Al₁₃和 Al₁₃形态在弱酸性条件下比较稳定,但在 pH 大于 9 的碱性条件下,表现出溶解转化的趋势.对于传统铝盐及低碱化度聚合铝,其形态主要成分为 Al₁₃,受溶液 pH 影响较大,在弱酸到弱碱区域内基本转化为 Al₁₃的形态,符合铝离子的溶解度规律.

在中性范围内, PAC₁₃所形成的 Al₁₃形态可能为具有较高反应活性的低聚形态组成,随着熟化时间的增加,其结构发生迅速的变化,继而聚集形成无定形沉淀状结构.而对于含有大量由 Al₁₃进一步聚集成的 Al₁₃所导致其结构性能的变化,这种新结构会发生在碱性区域的溶解现象.经预制形成的 IPF 形态具有较好的稳定性,受溶液化学的影响作用较少,在混凝过程中可以预制的形态直接参与各种物理化学反应.由 Ferron 法在不同条件下所得形态分布数据具有一定的局限性.根据其反应原理,不同形态的区分取决于与 Ferron 络合反应的速率,即反

映的信息总体表现出不同形态组成与 Ferron 络合反应的活性程度. 另外, 有研究者提出了简便、准确的基于特定 Al-Ferron 反应常数的 K 值判据法如表 1 所示 (Ye *et al.*, 2008). 该方法把高效絮凝剂的形态根据不同反应常数 K 值, 划分为 F_m 、 F_o 、 F_t 、 F_{ul} 、 F_{u2} 等分别对应于单体、低聚体、 Al_3 以及高聚物和惰性晶核、胶体等多类系列水解聚合形态, 有效地解决了 ^{27}Al NMR 中 Al_3 与 Ferron 法分析中 Al_3 的对应性问题, 进一步解析了铝 (III) 的 KEGG N 水解聚合模式的合理性.

表 1 Al-Ferron 形态表征: K 值判据法

Table 1 Speciation characterization by Al-Ferron assay K value based method

Ferron Reactivity	K / s^{-1}	components	Fraction _{AlBr}
instant	> 0.3	monomers	F_m
rapid	> 0.01	Oligomers such as Al_2 , Al_3 , Al_6	F_o
moderate	0.0010 ± 0.0005	Al_3	F_t
slow	$0.0001 \sim 0.0005$	Al_3 clusters, Al_{30} , active g bbsite units	F_{ul}
inert no reaction	< 0.0001	Stable aggregates including g bbsite, colloid, sol, gel etc	F_{u2}

5.2 颗粒物表面铝水解形态分布特性

聚合铝投加到颗粒物悬液体系后, 各种水解聚合形态在溶液中发生进一步转化的同时, 通过吸附、电中和、架桥等作用与颗粒物表面相互结合, 几类过程同时发生、相互影响. 从反应过程来看, 聚合铝的各种形态在颗粒物表面与溶液中存在分配的问题, 而颗粒物的混凝就是通过最终分配在颗粒物上的聚合铝形态发生作用的. 聚合铝在颗粒物表面的形态分布及转化对阐述聚合铝的混凝作用机理提供了形态微观层次上的直接依据. 颗粒物表面吸附的各种形态分布与溶液中的形态分布具有很大不同, 并取决于聚合铝初始的形态组成. 水解形态与界面形态的概念与分类可以参看图 3. 颗粒物表面吸附的各种形态分布与溶液中的形态分布具有很大不同, 并取决于聚合铝初始的形态组成. 水解形态与界面形态的概念与分类可以参看图 3. 分别对不同水解形态与界面基团反应或者在界面的进一步聚集形成新的水解形态进行了描述.

吸附在颗粒物表面上的各种形态并不是一成不变的, 进一步的水解和聚合仍会交替发生, 并与颗粒物之间进一步结合形成絮体的过程融为一体.

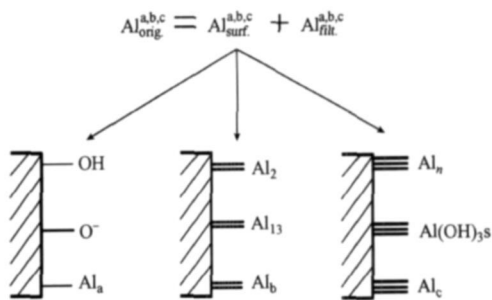


图 3 混凝过程颗粒物界面形态示意图

Fig 3 Schematic chart for particle interfacial speciation during coagulation

因此, 溶液 pH、混凝动力学过程以及反应时间仍对颗粒物表面聚合铝的形态分布产生一定的影响. 图 4 分别为颗粒物表面不同聚合铝的 Al_3 、 Al_6 含量随 pH 的变化关系 (王东升等, 2002). Al_3 和 Al_6 在颗粒物表面上的分布与其在体系中的分布有很大区别, 表现出受 pH 影响的不同特征, 同时反映了混凝过程中 IPF 水解形态与颗粒物的复杂相互作用. 从图中可以看到, 通过预制形成的聚合形态因为分子量与粒度大小的不同, 在颗粒物界面上的吸附受 pH 的影响较大. 在溶液 pH 达到 5 以上时, 各水解形态强烈倾向吸附沉积于颗粒物界面, 而在酸性条件下则表现出一定的溶解性. 而胶体形态可以在更宽的 pH 范围内与颗粒物发生相互作用.

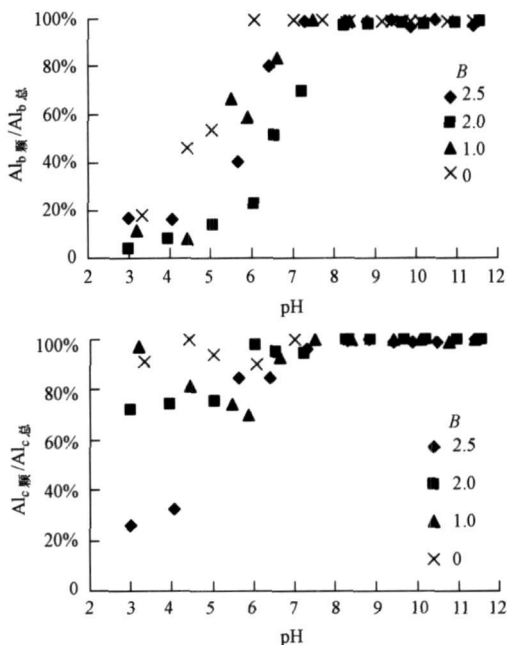


图 4 颗粒物表面不同聚合铝 Al_3 、 Al_6 含量与 pH 的关系

Fig 4 The distribution of Al_3 , Al_6 of PACl on the particle interface under different pH

5.3 IPF 静电簇作用机理与混凝定量计算模式

混凝作用机理的研究是推动混凝技术发展的根本所在. 对于金属盐类混凝剂的作用机理在 20 世纪 60 年代激烈的争论后, 逐渐得到较为统一的认识, 即认为水体颗粒物在混凝剂水解产物作用下脱稳碰撞聚集成为较大的絮体, 并在后续固液分离工艺中得以去除. 但是, 对于混凝剂的水解转化过程与 IPF 的作用机理, 以及 IPF 效能显著高于传统药剂的根本原因并未得到清楚阐明, 其统一的作用机理与定量计算模式尚未形成.

聚合铝的不同形态在混凝过程中起着重要的影响作用, 混凝的反应途径随预制后产品形态分布的不同而改变. 其中, Al_1 是起电中和作用的主要形态, PAC 所导致的快速混凝过程是因为颗粒物表面电荷得到显著中和而得以大大提高了有效碰撞, 由此提出了 IPF 的“静电簇”混凝作用机制. PAC_{25} (碱

化度 $B = OH / Al = 2.5$) 由于其中 Al_1 含量的不同而引发了“静电簇”混凝效应, 导致混凝的快速动力学过程, 从而表现出更为优越的混凝性能. 与聚合铝相比, 有机阳离子高分子絮凝剂 (COPFs) 表现出类似的电中和作用 (Wang 1999). 但是, PAC_{25} 所产生的“静电簇”效应仍然十分有限, 这是由于其分子量与颗粒粒度仍然较小, 未能达到足够强的影响作用. 混凝过程中不同聚合铝所生成的最终产物具有不同的物理化学性质以及 IPF 的颗粒粒度效应近期也得到进一步的研究. 而不同聚合铝混凝过程同时表现出不同的碱度效应与静电簇形成机制, 如图 5 所示 (Ye *et al.*, 2007). 在此基础上建立了 IPF 的混凝计算模式, 该模式对聚合铝电中和混凝进行了较好的预测, 所得结果与实验结果吻合完好 (王东升, 1999).

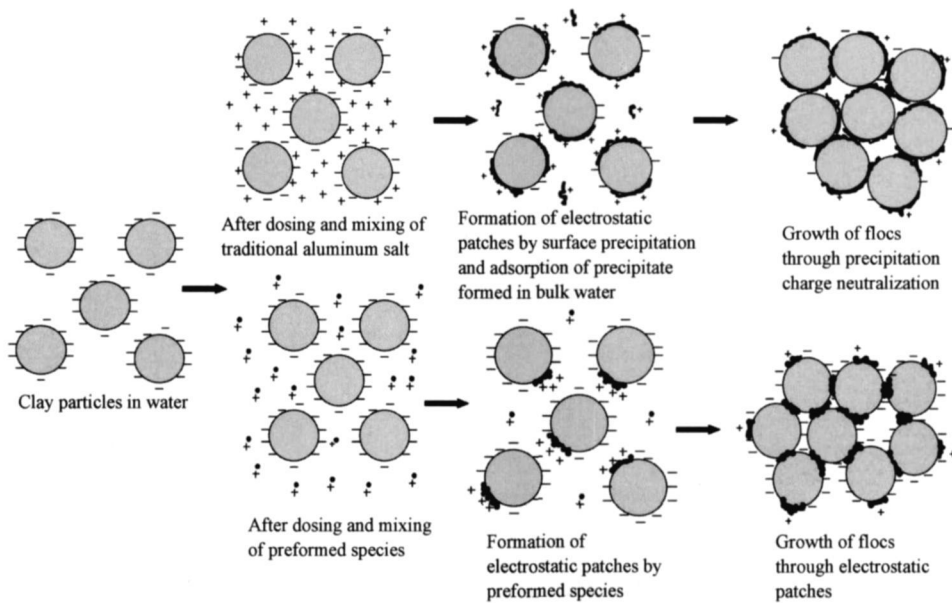


图 5 IPF“静电簇”作用机理模式

Fig 5 The change of hydrolyzed species of PACs with pH

5.4 DOM 混凝去除机理与模式

有关 DOM 的混凝去除有着大量的研究, 其作用机理主要可以分为几大类: ①主要由于电中和-沉淀作用, 金属离子与负电性的 DOM 形成不溶性物质从而达到去除的目的; ②有机物吸附在金属氢氧化物上被去除; ③金属氢氧化物的网捕卷扫作用 (Gregor *et al.*, 1997; Demet *et al.*, 1996; Jacange *et al.*, 1995; Dente *et al.*, 1988). 目前, 对絮凝剂与污染物混凝作用后形成絮体的定义没有统一的认识, 一般认为能通过沉淀去除的均被认为是有效的絮凝

该作用受试验参数和反应器显著影响. 为了充分认识有机物去除机理, 将絮凝剂和有机物作用形成的聚集态分为溶解性的絮体、胶体态絮体和颗粒态絮体 3 类 (Yan *et al.*, 2007). 溶解性的絮体为絮凝剂和有机物作用形成的有机物-Al 络合物, 絮体较小, 能通过 $0.45\mu m$ 的滤膜; 颗粒态絮体是指能够在试验条件下沉淀的那部分絮体; 胶体态絮体是指介于二者之间的那部分絮体. 聚合铝预水解聚合生成的形态物质所具有的粒度特征与反应动力学效应对于 DOM 的优化去除具有显著的作用. 由于 DOM 所

具有的高负电荷性与广泛的粒度分布特征,对于上述3大混凝去除机制可以根据DOM的性质和混凝剂的形态特征进行优化去除.同时,对于天然水体,DOC、UV₂₅₄和浊度的去除效果取决于聚合铝混凝过程中水解产物的形成与形态特征(Yan *et al.*, 2007),在混凝过程中表现出不同的去除机理.聚合铝的各种水解形态在混凝过程中同样表现出不同的作用机理.其中DOC的去除效果与Al₃含量相关;UV₂₅₄的去除效率与Al₃和Al₂总含量相关,尤其受Al₃含量影响较大;在DOC含量较大的水体中,浊度的去除效果与Al₃含量相关,Al₃虽然能使污染物脱稳,但因形成的微絮体不易通过沉淀去除.聚合铝

在混凝过程中形成的Al₃和预制的Al₃存在差异,混凝过程中形成的Al₃不稳定,逐渐重组转化成Al₂,形成的絮体具有更好的固液分离性能,对颗粒物具有更好的去除效果.藉此可以提出以下无机絮凝剂与天然水体混凝模式,如图6所示.无机絮凝剂投加后水解形成多种中间形态,具体过程到目前为止尚未能清楚认识,但根据其混凝过程中的作用性能及自身性质,可以分为单体、中聚体和高聚体、胶体3类.如图6所示,无机絮凝剂投入天然水体后,经过复杂的物理和化学过程,与水体中有机物作用,主要形成11种典型形态.

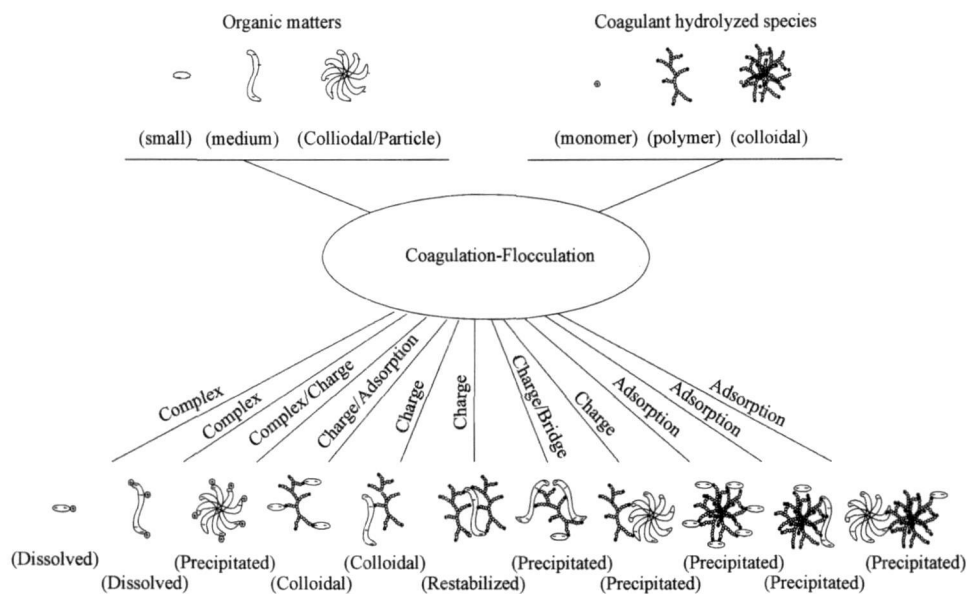


图6 混凝剂水解形态与有机物反应模式示意图

Fig. 6 Schematic model of interaction of hydrolysed coagulant species with organic matters

另外,絮凝剂的选择应取决于铝盐和聚合铝的碱化度、水体的碱度/pH和混凝目标.对于碱度比较低、pH偏中性和酸性的水体,絮凝剂投加后水解形成大量中聚体Al₂,铝盐较聚合铝对有机物具有更好的去除效率.高碱度/pH可促使絮凝剂投加后水解形成高聚体,不利于有机物去除.聚合铝中预水解形成的Al₃能稳定存在,聚合铝较铝盐对有机物具有更好的去除效率.具有较高碱度的原水,铝盐投加后会深度水解,形成高聚体,不利于有机物的去除.采用高Al₃/Al₂聚合铝作为絮凝剂投加后,预制的Al₃/Al₂能稳定存在,消除高碱度对铝盐水解的影响,提高对有机物去除优势形态Al₂的含量.但是,高Al₃聚合铝形成的絮体固液分离性能较差,需要适当改性.



责任作者简介:王东升(1970—),男,博士,研究员.多年来一直致力于环境水质学、环境工程、混凝科学与技术领域的研究,在无机高分子絮凝剂、铝-铁-氧化硅水化学、混凝过程化学与动力学、絮体分形结构、混凝计算模式与工艺控制技术以及强化混凝工艺技术等方面

积累了大量实践经验与扎实的理论基础.先后参加了富营养化的评价防治,有机有毒物、臭味物质的吸附降解,水质模式计算等研究.在无机高分子絮凝剂的理论、开发、生产及应用的多年系列研究中作出重要成果.目前主要进行微界面水质过程及计算模式,水体颗粒物与沉积物,吸附絮凝理论、高效

纳米絮凝剂和水处理工艺技术等方面项目研究. 主持或参加完成多项国家自然科学基金面上、重点基金, 国家科技攻关, 中科院重点, 国际重大合作项目及“973”、“863”项目以及企业委托课题的研究工作, 曾获中国科学院自然科学一等奖, 国家科技进步二等奖各1次. 近年来在核心刊物上陆续发表了多方面的研究成果, 如无机高分子絮凝剂的产品研制, 生产与应用过程中静态或动态形态分析方法, 水与废水处理及天然水环境过程中的混凝机理等等. 其中, 部分研究成果发表于国际环境科学领域的权威刊物‘Environmental Science and Technology’及该领域著名的美国水工协会杂志‘JAWWA’, 以及本研究领域的重要杂志如‘Water Research’, ‘J Environmental Engineering’, ‘J Colloid and Interface Science’与‘Colloids and Surfaces’之中. 发表论文 130余篇, 其中 SCI论文 70余篇, 另外参加国际胶体化学会议论文与化学水处理专题等会议论文数篇, 参与编著著作共 3本. 参与评审论文的有 Enviro Sci & Tech, Water Research, Colloids and Surfaces, Chemosphere, Industrial and Engineering Chemistry, AQUA 及国内多类杂志等.

参考文献 (References):

- Dennett K E, Amirtharajah A, Moran T F, *et al.* 1996 Gould Coagulation: Its effect on organic matter [J]. J Am Water Works Assoc, 88(4): 129-142
- Dentel S K. 1988 Application of the precipitation-charge neutralization model of coagulation [J]. Envir Sci & Tech 22(7): 825-832
- Gregor J E, Nokes C J, Fenton E. 1997 Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of alum in alum coagulation [J]. Water Res 31(12): 2949-2958
- Jacangelo JG, DeMarco J, Owen DM, *et al.* 1995 Selected processes for removing NOM: An Overview [J]. J Am Water Works Assoc, 87(1): 64-77
- Letteman R D, Iyer D R. 1985 Modeling the effects of hydrolyzed aluminum and solution [J]. Environ Sci & Tech, 19: 673
- 汤鸿霄, 钱易, 文湘华. 2000 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理: 上卷 水体颗粒物 (第1版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社
- Tufenkji N, Elimelech M. 2004 Deviation from Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions [J]. Langmuir 20(10): 10818-10828
- Van Benschoten J, Edzwald J K. 1990 Chemical aspects of coagulation using aluminum salts Hydrolytic reactions of aluminum and polyaluminum chloride [J]. Water Res 24(12): 1519
- 王东升. 1999. 无机高分子絮凝剂的作用机理与计算模式 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学
- Wang D S. 1999 Coagulation mechanism and calculation model of IPF [D]. Harbin Institute of Technology (in Chinese)
- Wang D S, Tang H X. 2001 Modified inorganic polymer flocculant-PFSi: Its preparation, characterization and coagulation behavior [J]. Water Research, 35(14): 3418-3428
- 王东升, 刘海龙, 晏明全, 等. 2006 强化混凝与优化混凝: 必要性、研究进展和发展方向 [J]. 环境科学学报, 26(4): 544-551
- Wang D S, Liu H L, Yan M Q, *et al.* 2006 Enhanced coagulation VS optimized coagulation: A critical review [J]. Acta Sci Circum, 26(4): 544-551 (in Chinese)
- 王东升, 陈有军, 孙伟, 等. 2002 混凝研究中的界面过程化学 [J]. 环境科学学报, 22: 544-551
- Wang D S, Chen Y J, Sun W, *et al.* 2002. Interface process chemistry of coagulation [J]. Acta Sci Circum, 22: 544-551 (in Chinese)
- Wang D S, Wu X, Huang L, *et al.* 2007. In Nano-Inorganic Polymer Flocculation: From Theory to Practice, in Chemical Water and Wastewater Treatment IX. Hahn H H, Odegaard E H H. WA: Ljubljana, Slovenia, 181-188
- Wei Q S, Wang D S, Wei Q, *et al.* 2008. Size and resin fractionations of DOM and THM precursors from four typical source waters in China [J]. Environ Monit Assess 141: 347-357
- 伍晓红. 2008 羟基聚合铝凝聚絮凝作用的化学计量研究 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心
- Wu X H. 2008 Chemical stoichiometry of coagulation with hydrolyzed Al-poly-cation [D]. Beijing RCEES/CAS (in Chinese)
- Yan M Q, Wang D S, Qu J H, *et al.* 2007. Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Ala, Alb and Ale) during coagulation with polyaluminum chloride: A case study with the typical micropolluted source waters [J]. J Colloid Interf Sci 316(2): 482-489
- Ye C, Wang D, Shi B, *et al.* 2007. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: role of electrostatic path [J]. Colloids Surface (A), (294), 163-173
- Ye C, Wang D, Wu X, *et al.* 2008. Modified Femon Assay for Speciation Characterization of Hydrolyzed Al(III): A precise K value based judgment [J]. JCSIS 2008 (submitted)
- 周永强, Fabris R B, Drikas M, 等. 2007 溶解性有机物的快速表征技术及其应用 [J]. 供水技术, 1(5): 6-10
- Chow Chir W K, Fabris R B, Drikas M, *et al.* 2007. Rapid characterization method and its application of DOM [J]. Water Technology, 1(5): 6-10 (in Chinese)