

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性	施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)
秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析	张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)
中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征	杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)
改进的大气 CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O、CO 在线观测 FTIR 系统	夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)
长沙市郊大气 CH ₄ 浓度变化特征	刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)
麦草及其烟尘中正构烷烃的组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)
过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭	杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)
污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征	钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)
长江口沿岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究	顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)
海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价	吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)
汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征	东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)
基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析	李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)
合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析	戴梅红, 李田, 张伟 (4226)
微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究	随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)
太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响	马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周峰, 张佳 (4240)
表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究	秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)
带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究	王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)
铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究	李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)
底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究	任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)
铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较	田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)
天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析	徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)
DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响	丰桂珍, 董秉直 (4295)
零价铁去除废水中的汞	周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)
Fe ₃ O ₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究	周红艺, 梁思, 曾思思, 雷双健 (4311)
不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究	李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)
氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)
改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究	吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)
经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题	朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)
硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响	刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)
硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究	张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)
硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究	袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)
UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析	赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)
响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价	李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)
高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应	刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)
NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)
近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征	章明奎, 常跃畅 (4399)
浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨	黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)
黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征	孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)
崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究	孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)
福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征	瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)
电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平	邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)
外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性	蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)
丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用	赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)
丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果	李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)
超积累植物垂序商陆 (<i>Phytolacca americana</i> L.) 吸收锰机制的初步探讨	徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 对硫化汞的生物利用性研究	陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)
基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究	蒋宝, 崔晓勇 (4473)
不同结构有机磷在 (氢) 氧化铝表面的吸附与解吸特征	柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)
煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究	熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)
植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应	杨新萍, 赵方杰 (4495)
《环境科学》征订启事 (4239)	
《环境科学》征稿简则 (4369)	
信息 (4225, 4265, 4303, 4375)	

天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析

徐磊^{1,2}, 俞文正^{2*}, 梁亮², 王彤¹

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710064; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 混凝是降低水体中天然有机物浓度的有效手段. 本研究旨在了解天然有机物的存在对混凝效果及絮体特性产生的影响. 实验以 PACl_{25} 作为混凝剂来模拟含有一定量天然有机物的典型代表物质腐殖酸或柠檬酸配水的水处理混凝过程. 分析了混凝过程中这两种有机物的存在对絮体颗粒大小、分形维数、Zeta 电位和水中剩余铝浓度的影响. 结果表明, 在一定浓度范围内, 随着溶液中腐殖酸、柠檬酸浓度的增加, 絮体颗粒的大小及其成长速率、Zeta 电位以及分形维数均呈现出下降的趋势(腐殖酸质量浓度从 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、柠檬酸浓度从 $0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 破碎前絮体大小分别降低 34.2%、53.1%; 絮体 Zeta 电位从 10 mV 左右分别下降到 -10 mV 及 -2.5 mV 左右; 絮体成长速率分别下降了 42.6%、77.5%; 分形维数分别降低了 0.08 和 0.094), 表明有机物占据了微絮体表面从而导致絮体活性及致密性的降低; 而在此有有机物浓度范围内溶液中剩余铝的浓度却不因絮凝能力的下降而变化.

关键词: 混凝; PACl_{25} ; 腐殖酸; 柠檬酸; 絮体大小; 分形维数

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4290-05

Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed

XU Lei^{1,2}, YU Wen-zheng², LIANG Liang², WANG Tong¹

(1. School of Environment Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Coagulation is an efficient way to remove the natural organic matter in water. Our works primarily focused on the effect of natural organic matter on coagulation and the properties of the flocs formed. PACl_{25} was used as the coagulant in this research to simulate the process of coagulation, and typical substance of NOM, humic acid and citric acid were used to prepare the model water. The impact of NOM on the size, fractal dimension, Zeta potential of the flocs and residual aluminum in solution was explored. The experiment results showed that as the concentration of humic acid and citric acid increased in the experimental range, the size and growth velocity of flocs, Zeta potential and fractal dimension showed a tendency of decrease (when the concentration of humic acid increased from $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, citric acid increased from $0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the size of flocs before breakage was decreased by 34.2% and 53.1%, respectively, the Zeta potential decreased from about 10 mV to approximately -10 mV and -2.5 mV, the growth velocity of the flocs was decreased by 42.6% and 77.5%, and the fractal dimension declined by 0.08 and 0.094), which showed the occupying of the floc surface by NOM resulted in the decrease of its activity and compactivity. However, the residual aluminum was not affected by the decrease of coagulation efficiency.

Key words: coagulation; PACl_{25} ; humic acid; citric acid; flocsize; fractal dimension

早在 20 世纪 60 年代 Hall 等^[1]通过对天然有机物(NOM)的混凝研究发现向水体中投加金属盐溶液能够有效地去除水体中的 NOM 等物质. 时至今日, 混凝过程仍然是水处理工艺中必不可少的一环. 特别是在近几年来大量的强化混凝方式接踵而至使得混凝的效率不断提高. 但其依靠的还是电性中和以及吸附卷扫两大混凝机制. 与此同时人们对于混凝过程中絮体成长的机制以及絮体颗粒间的连接方式等问题却仍处于探索阶段. Duan 等^[2]通过研究发现混凝过程受到诸如 pH、温度、混合条件、混凝剂含量等一系列因素的影响并且混凝过程

中絮体的卷扫作用大大提高了水体中微小颗粒的去除效果; Xiao 等^[3]认为混凝过程中絮体的卷扫作用主要取决于颗粒的电泳迁移率(或 Zeta 电位), 而且混凝剂的投加方式也极大地影响着絮体的成长及其特性^[4]. 近年来越来越多的学者开始着手研究絮体表面的官能团在混凝过程中扮演的重要角色^[5~8],

收稿日期: 2013-03-15; 修订日期: 2013-06-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108444; 51138008)

作者简介: 徐磊(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理原理及新技术, 絮凝吸附去除水中污染物, E-mail: leixu_china@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: wzyu@rcees.ac.cn

Jarvis 等^[9,10]通过研究发现在有机物存在的情况下导致絮体不可逆破碎的直接原因是其间化学键的形成而非物理键并研究了不同 DOC 与 Fe 的质量比的情况下有机物对絮体结构特性的影响。

作为我国给水处理厂较为常用的一种混凝剂 PACl 而言,水体中的羟铝比 $B(\text{OH}/\text{Al})$ 大小决定了各种羟铝水解络合离子所占的比例,有关研究表明当 B 为 2~2.5 时溶液中几乎所有的 $\text{Al}(>80\%)$ 均以 Al_6 的形式存在^[4]。而 Al_6 的主要成分为聚合阳离子 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}(\text{Al}_{13})^{[11]}$ 它带有很高的正电荷并具有很强的结合能力,被认为是混凝过程中最具有活性的物质。正是由于这类物质的存在使得 PACl 在混凝过程中表现出优越的性能。同时 Gregor 等^[12]认为当有有机物存在时,像铝盐和铁盐这类混凝剂和有机物的电性中和以及对有机物的吸附卷扫是形成絮体的主要方式。而且形成的这种絮体相当脆弱并且容易破碎^[13]。Bratby 等^[14]研究表明有机物中羧基以及酚羟基这样的基团会与聚合电解质发生反应而导致不溶性沉淀的产生。

所以当天然水体中存在大量有机物时,PACl 的混凝效果会如何受到这类有机物的影响以及产生絮体的特性有何变化是本研究的重点。本文着重研究在以 PACl_{25} 为混凝剂的条件下,天然有机物(腐殖酸、柠檬酸)的存在对混凝过程中 Zeta 电位、絮体成长、絮体分形维度以及剩余铝的影响,旨在更加深入地了解天然有机物对混凝过程及絮体某些特性的影响同时也为工程的实际运行提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂配置及储存

腐殖酸溶液:取 5 g 腐殖酸钠(Aldrich, Cat: H1, 675-2)加入一定量的去离子水,调整 pH 至 7 并在 $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌 24 h 使其充分溶解,定容至 500 mL,使其质量浓度为 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,避光保存。

柠檬酸溶液:配置 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸储备液。储存于棕色试剂瓶中避光保存。

PACl_{25} 溶液:配置方法采用碱滴定法^[15]。其中 $B=2.5$, PACl_{25} 有效浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 混凝实验装置及过程

向装有 1 L 去离子水的搅拌杯中加入 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液使其具有一定的缓冲能力,然后分别加入质量浓度梯度为 0 到 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸溶液或浓度梯度为 0 到 $0.007 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

的柠檬酸溶液,通过 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl (或 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) 将反应过程中溶液的 pH 控制在 8 左右。实验温度保持在 $22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。

将上述溶液置于可编程的搅拌机(ZR4-2 深圳中润,中国)下以 $50 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 1 min 然后加入 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PACl_{25} 溶液,同时增加搅拌速度到 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 1 min,再以 $50 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌一定时间使絮体充分成长,紧接着转速恢复到 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 使絮体破碎 1 min 后再降到 $50 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 使絮体再次成长稳定,反应结束。实验装置如图 1 所示。反应过程中使用蠕动泵(流量 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 将反应液循环进入激光粒度仪(Malvern mastersizer 2000)同步测定溶液中絮体颗粒大小的变化并通过数据分析计算絮体的分形维数。取反应后的溶液通过 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤而后使用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-AES (Agilent technology 700 series, USA) 测定溶液中剩余铝的浓度。取一定量 1min 快搅后的溶液通过马尔文 Zeta 电位仪(Nano ZS90; Malvern Inc, UK) 测定溶液中絮体 Zeta 电位值。

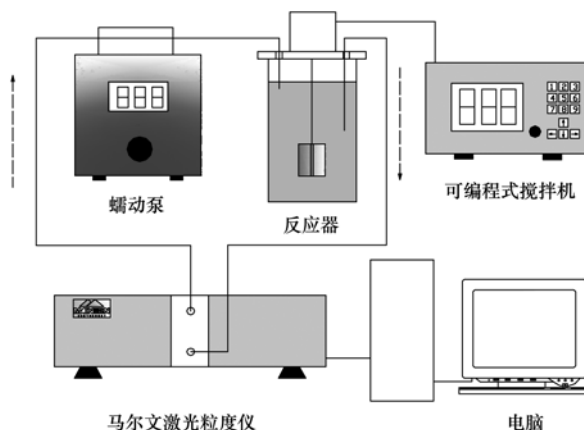


图 1 混凝实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for the coagulation experiments

2 结果与讨论

2.1 有机物对 Zeta 电位的影响

Zeta 电位是混凝过程中表征水体最佳净化能力的一个重要参数。图 2 显示了不同浓度下腐殖酸与柠檬酸在 pH=8.0 时对 Zeta 电位的影响。在未含有有机物的情况下,混凝过程中絮体的 Zeta 电位保持在 10 mV 左右,随着有机物浓度的增加,絮体的 Zeta 电位逐渐下降,当腐殖酸质量浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、柠檬酸浓度为 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,絮体的 Zeta 电位接近于 0 mV。随着有机物浓度的进

一步增加,其形成的絮体 Zeta 电位均下降至负值.由此可见带负电的有机物可能通过静电吸附作用或化学键与混凝剂的水解产物结合而导致絮体的 Zeta 电位降低. Jarvis 等^[9]和 Bache 等^[13]认为此种结合会使絮体变得相对较脆弱而导致其更容易破碎.

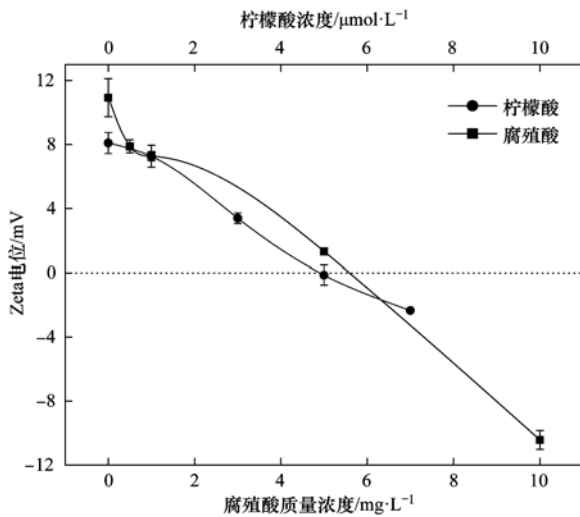


图2 不同有机物浓度对絮体 Zeta 电位的影响

Fig. 2 Effect of organic matter concentration on the Zeta potential of flocs

2.2 有机物对混凝过程絮体颗粒成长的影响

当向水体中加入金属盐类的混凝剂时,金属离子在不同 pH 的环境下会发生不同程度的水解,而其水解产物的成分决定着絮体的成长模式.絮体的成长速率则取决于溶液中颗粒的碰撞频率与碰撞效率.同时混凝过程中产生的絮体可能由于某种断裂力^[16]或因其成长导致其在一定剪力背景中碰撞效率的降低而破碎^[17].当絮体的成长和破碎达到动态平衡时,溶液中的絮体颗粒处于一个稳定的状态,絮体大小基本不再变化.此时絮体颗粒的大小取决于作用其上的剪切力的大小^[18].

当水体中含有有机物时,有机物被认为通过影响絮体间的静电斥力与改变水合层的厚度而影响絮体颗粒的一些特性.天然有机物吸附在颗粒及胶体表面会延伸出类似环状或尾状的空间形体,导致这些胶体、颗粒变得更加稳定^[19].同时这些有机物还会在絮体表面形成一层“有机层”,使絮体颗粒间距增大而引起颗粒间的引力下降 50% 左右^[20].图 3 (a)、3(b)显示了在以 PACl_2 为混凝剂、浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下,不同浓度的腐殖酸、柠檬酸对混凝过程中絮体成长、破碎以及再成长的影响.可以看出:在腐殖酸浓度低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,它对絮体的成长几乎没有影响,当其浓度大于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,絮

体的成长呈下降趋势.然而对柠檬酸而言,絮体的大小随着柠檬酸浓度的增加而不断下降.有关学者认为有机物中存在的包括羧基及酚羟基等化学键会与混凝剂相结合^[7],从而导致混凝效率的降低.破碎后,所有的絮体均无法恢复到初始大小,这种不可逆的破碎显示了在混凝体系中絮体的形成不纯粹靠简单的电中和而形成的物理键,其中还掺杂着部分化学键的形成^[9].

溶液中颗粒的浓度大小及其碰撞的频率和效率决定了絮体成长的速率.图 3(c)显示了不同有

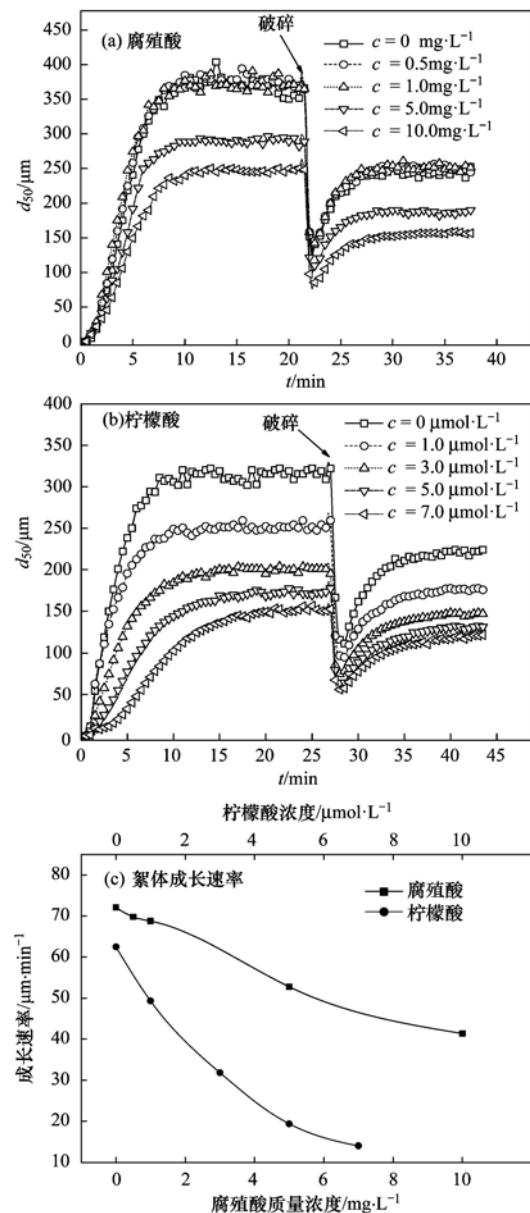


图3 腐殖酸和柠檬酸浓度对絮体颗粒大小及其对絮体成长速度的影响

Fig. 3 Effect of the concentration of humic acid and citric acid on the size of flocs and the growth velocity of flocs

肌物浓度的情况下絮体的成长速率. 从中可以看出随着有机物浓度的增加,絮体的成长速率也明显下降,并且柠檬酸带来的这种抑制作用更加明显,产生这个结果的可能原因是由于有机物浓度的增加导致絮体表面的有效结合位点以及碰撞效率的降低.

2.3 有机物对絮体颗粒分形维数的影响

分形维数(D_f)是用来描述不规则形态物的一个形态学参数,人们常把其作为反映絮体形态以及其形成机制的重要指标. 絮体颗粒的密实程度、沉降速度等参数都与其有着密切的关系. 本研究通过马尔文激光粒度仪来动态测试絮体成长及破碎过程. 絮体的质量分形维数满足:

$$M \propto L^{D_f}$$

式中, M 为絮体质量, L 为其特性测量尺寸, D_f 即分形维数.

此仪器通过小角度激光散射来反映絮体的分形维数^[21~23]. 满足下列关系:

$$Q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

$$I \propto Q^{-D_f}$$

式中, Q 为散射矢量, n 为溶液介质的折射系数, θ 为散射角度, λ 为激光波长, I 为散射光强. 通过绘制 I 与 Q 的对数关系图,其斜率的相反数即为分形维数^[24].

图4显示了不同有机物浓度下絮体最终成长稳定后的分形维数,从中可以看出:随着腐殖酸和柠檬酸浓度的增加,形成絮体的分形维数均呈现出下降趋势,导致此结果的可能原因是:在有机物存在的情况下,有机物上的某个官能团会与絮体相结合而降低絮体间的有效结合点,降低絮体的密实程度,导致絮体结构较为松散,从而造成絮体分形维数的降低.

2.4 有机物对剩余铝的影响

有关研究表明水中剩余铝的浓度过高会导致人们的神经-骨骼系统的紊乱以及认知的损伤,Flaten^[25]发现长期饮用含铝的水会增加患有Alzheimer's disease (AD)的风险. 因此使用铝盐去除腐殖酸这类天然有机物是否会对水体中剩余铝浓度产生影响值得关注. 本节研究了不同有机物浓度对溶液中剩余铝浓度的影响. 图5可以看出,当 PACl_{25} 浓度在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时溶液中剩余铝均保持在 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 此结果表明:当溶液的pH及混凝剂浓度一定的情况下,一定浓度范围内的腐殖酸、柠檬酸类的有机物并不会因为与 PACl_{25} 水解产物的络合降低絮凝效果而导致溶液中剩余铝浓度的

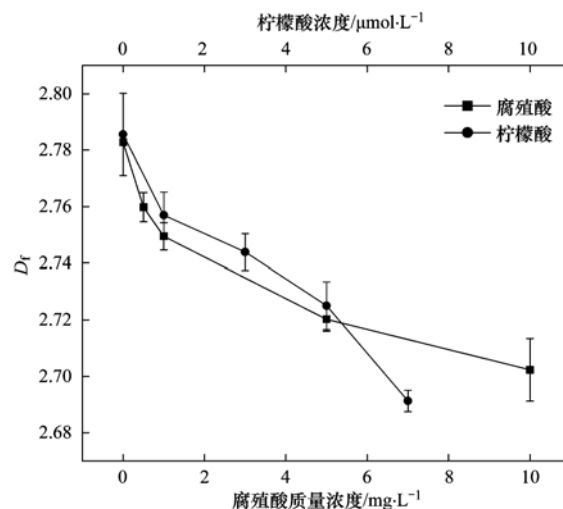


图4 不同有机物浓度对絮体颗粒分形维数的影响

Fig. 4 Effect of organic matter concentration on the fractal dimension of flocs

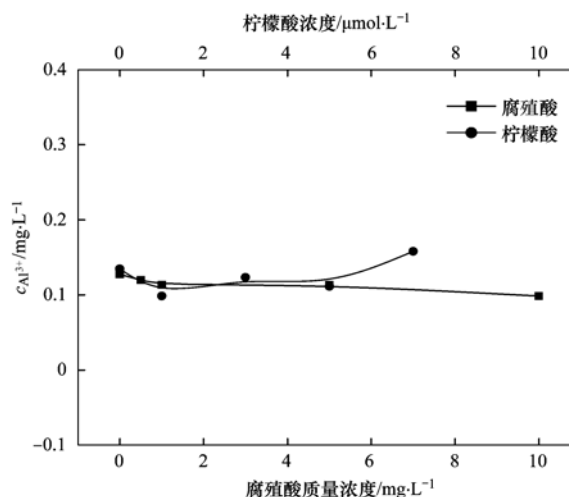


图5 不同有机物浓度对溶液剩余铝浓度的影响

Fig. 5 Effect of organic matter concentration on the residual aluminum in solution

变化,此时溶液中剩余铝的浓度会维持在一个稳定的值附近.

3 结论

(1) 混凝过程中混凝剂的水解产物会与腐殖酸、柠檬酸这类天然有机物结合而导致絮体Zeta电位的下降并使絮体变得相对较脆弱而容易破碎.

(2) 随着腐殖酸、柠檬酸浓度在一定范围内的增加,混凝反应过程中絮体颗粒的大小及其成长速率均呈下降趋势.

(3) 混凝过程中形成絮体颗粒的分形维数随着有机物浓度的增加而呈现出下降的趋势.

(4) 在一定的浓度范围内,像腐殖酸、柠檬酸这

类的天然有机物并不会因为与 PACl_{25} 水解产物的络合降低其絮凝能力而导致水体中剩余铝浓度的变化。

参考文献:

- [1] Hall E S, Packham R F. Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants[J]. Journal of American Water Works Association, 1965, **57**(9): 1149-1166.
- [2] Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, **100-102**: 475-502.
- [3] Xiao F, Zhang X R, Lee C. Is electrophoretic mobility determination meaningful for aluminum (Ⅲ) coagulation of kaolinite suspension? [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, **327**(2): 348-353.
- [4] Yu W Z, Hu C Z, Liu H J, *et al.* Effect of dosage strategy on Al-humic flocs growth and re-growth[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, **404**(20): 106-111.
- [5] Riedel T, Biester H, Dittmar T. Molecular fractionation of dissolved organic matter with metal salts [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(8): 4419-4426.
- [6] Christl I, Kretzschmar R. C-1s NEXAFS spectroscopy reveals chemical fractionation of humic acid by cation-induced coagulation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(6): 1915-1920.
- [7] Pommerenk P, Schafran G C. Adsorption of inorganic and organic ligands onto hydrous aluminum oxide: evaluation of surface charge and the impacts on particle and NOM removal during water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(17): 6429-6434.
- [8] Masion A, Vilg -Ritter A, Rose J, *et al.* Coagulation-flocculation of natural organic matter with Al salts: Speciation and structure of the aggregates [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(15): 3242-3246.
- [9] Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A. Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(7): 2307-2314.
- [10] Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A. How the natural organic matter to coagulant ratio impacts on floc structural properties[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(22): 8919-8924.
- [11] Wu X H, Ge X P, Wang D S, *et al.* Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al_{13} -PACl[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **305**(1-3): 89-96.
- [12] Gregor J E, Nokes C J, Fenton E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation [J]. Water Research, 1997, **31**(12): 2949-2958.
- [13] Bache D H, Johnson C, McGilligan J F, *et al.* A conceptual view of floc structure in the sweep floc domain [J]. Water Science and Technology, 1997, **36**(4): 49-56.
- [14] Bratby J R. Coagulation and flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment [M]. Croydon: Uplands Press Ltd., 1980.
- [15] Wang D S, Sun W, Xu Y, *et al.* Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, **243**(1-3): 1-10.
- [16] Matsuo T, Unno H. Forces acting on floc and strength of floc [J]. Journal of the Environmental Engineering Division, 1981, **107**(3): 527-545.
- [17] Brakalov L B. A connection between the orthokinetic coagulation capture efficiency of aggregates and their maximum size [J]. Chemical Engineering Science, 1987, **42**(10): 2373-2383.
- [18] M hle K, Dobi s B. Coagulation and flocculation [M]. New York: Marcel Dekker, 1993. 355-390.
- [19] Gregory J. The role of colloid interactions in solid-liquid separation[J]. Water Science and Technology, 1993, **27**(10): 1-17.
- [20] Amal R, Raper J A, Waite T D. Effect of fulvic acid adsorption on the aggregation kinetics and structure of hematite particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, **151**(1): 244-257.
- [21] Tang P, Greenwood J, Raper J A. A model to describe the settling behavior of fractal aggregates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, **247**(1): 210-219.
- [22] Waite T D, Cleaver J K, Beattie J K. Aggregation kinetics and fractal structure of γ -alumina assemblages[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, **241**(2): 333-339.
- [23] Wu R M, Lee D J, Waite T D, *et al.* Multilevel structure of sludge flocs[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, **252**(2): 383-392.
- [24] Spicer P T, Pratsinis S E, Raper J, *et al.* Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks[J]. Powder Technology, 1998, **97**(1): 26-34.
- [25] Flaten T P. Geographical associations between aluminium in drinking water and death rates with dementia (including Alzheimer's disease), Parkinson's disease and amyotrophic lateral sclerosis in Norway [J]. Environmental Geochemistry and Health, 1990, **12**(1-2): 152-167.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost ...	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	 LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	 MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	 LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	 TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行