

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期

Vol.34 No.9

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

利用PUF被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源	张利飞, 杨文龙, 董亮, 史双昕, 周丽, 张秀蓝, 李玲玲, 钮珊, 黄业茹 (3339)
FTIR对大气颗粒物PM _{2.5} 中硝酸盐的定量分析	刘娜, 魏秀丽, 高闯光, 徐亮, 焦洋, 李胜, 童晶晶, 程已阳 (3347)
福建茫荡山地区春季大气O ₃ 、HONO、HCHO、H ₂ O ₂ 对·OH的贡献率研究	刘昊, 王会祥 (3352)
水体类固醇雌激素污染现状研究进展	都韶婷, 金崇伟, 刘越 (3358)
嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查	闫幸, 余卫娟, 兰亚琼, 李立, 吕升, 叶朝霞, 张永明, 刘锐, 陈吕军 (3368)
上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征	姜国, 陈来国, 何秋生, 孟祥周, 封永斌, 黄玉妹, 唐才明 (3374)
水体环境内毒素活性的鲎法定量检测及影响因素研究	张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 孙雯, 钱令嘉, 战锐 (3381)
四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用	徐冬梅, 王艳花, 饶桂维 (3386)
光照对东海典型赤潮藻生长及硝酸还原酶活性的影响	李鸿妹, 石晓勇, 丁雁雁, 唐洪杰 (3391)
围隔实验中浒苔在不同营养盐条件下的生长比较	庞秋婷, 李凤, 刘湘庆, 王江涛 (3398)
长江口及邻近海域浮游植物色素分布与群落结构特征	赖俊翔, 俞志明, 宋秀贤, 韩笑天, 曹西华, 袁涌铨 (3405)
长江中下游湖泊超微型真核藻类遗传多样性研究	李胜男, 史小丽, 谢微微, 龚伊, 孔繁翔 (3416)
峡谷型水源水库的氮、磷季节变化及其来源分析	黄廷林, 秦昌海, 李璇 (3423)
九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义	鲁婷, 陈能汪, 陈朱虹, 王龙剑, 吴杰忠 (3430)
氮在高含沙水向人工浅水湖泊补水期间的变化规律	陈友媛, 申宇, 杨世迎 (3437)
石灰石和黄铁矿-石灰石人工湿地净化河水的研究	张菁, 李睿华, 李杰, 胡俊松, 孙茜茜 (3445)
杭州湾潮滩湿地3种优势植物碳氮磷储量特征研究	邵学新, 李文华, 吴明, 杨文英, 蒋科毅, 叶小齐 (3451)
滇池优势挺水植物茭草和芦苇降解过程中DOM释放特征研究	谢理, 杨浩, 渠晓霞, 朱元荣, 鄢元波, 张明礼, 吴丰昌 (3458)
自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响	张鸿, 陈清武, 王鑫璇, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 刘国卿 (3467)
J市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价	李晓玲, 刘锐, 兰亚琼, 余素林, 文晓刚, 陈吕军, 张永明 (3474)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响	吴永丽, 石宝友, 孙慧芳, 张枝焕, 顾军农, 王东升 (3480)
重金属捕集剂对水中微量Hg(II)的处理研究	胡运俊, 盛田田, 薛晓芹, 谭丽莎, 徐新华 (3486)
聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究	刘新新, 杨忠莲, 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 李倩 (3493)
镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制	桑义敏, 常雪红, 车越, 谷庆宝 (3502)
钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚A的研究	欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 唐和清, 廖海星 (3507)
以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征	宿程远, 李伟光, 刘兴哲, 王恺尧, 王勇 (3513)
氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究	赵丽君, 马志远, 郭延凯, 席振华, 杜海峰, 刘晓宇, 郭建博 (3520)
缓释碳源滤池用于二级出水的深度脱氮	唐蕾, 李彭, 左剑恶, 袁琳, 李再兴 (3526)
微膨胀对好氧颗粒污泥脱氮过程中N ₂ O产生量的研究	陈丽丽, 高大文 (3532)
Fenton试剂与CPAM联合调理对污泥脱水效果的影响研究	马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 岳东北, 王洪涛 (3538)
高效厌氧氨氧化颗粒污泥的动力学特性	唐崇俭, 熊蕾, 王云燕, 郑平 (3544)
内蒙古温带草原氮沉降的观测研究	张菊, 康荣华, 赵斌, 黄永梅, 叶芝祥, 段雷 (3552)
湘中矿区不同用地类型面源Cd输出负荷的原位实验研究	刘孝利, 曾昭霞, 陈喆, 铁柏清, 陈求稳, 叶长城 (3557)
蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究	王书航, 王雯雯, 姜霞, 宋倩文 (3562)
密云县境内潮河流域土壤重金属分析评价	于洋, 高宏超, 马俊花, 李迎霞, 莫雁, 孔彦鸿 (3572)
西北干旱区黄河沿岸典型工业带表土磁性特征及其环境意义	许淑婧, 张英, 余晔, 王博, 夏敦胜 (3578)
复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究	王浩, 潘利祥, 张翔宇, 李萌, 宋宝华 (3587)
湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征	何东, 邱波, 彭尽晖, 彭亮, 胡凌雪, 胡瑶 (3595)
安太堡露天矿复垦地不同人工植被恢复下的土壤酶活性和肥力比较	王翔, 李晋川, 岳建英, 周小梅, 郭春燕, 卢宁, 王宇宏, 杨生权 (3601)
三苯基锡的微生物降解及其对降解菌的影响	叶锦韶, 田云, 尹华, 彭辉, 黄捷, 麻榆佳 (3607)
二氯甲烷降解菌Methylobacterium rhodesianum H13的分离鉴定及降解特性研究	刘洪霞, 朱润晔, 欧阳杜娟, 庄庆丰, 陈东之, 陈建孟 (3613)
引物选择对污泥微生物多样性分析的影响	徐爱玲, 吴等等, 宋志文, 任杰, 夏岩, 董珊珊, 刘梦 (3620)
钙铝类水滑石衍生复合氧化物的SO ₂ 储存性能研究	曹琳, 王海林, 解强 (3627)
基于转运站满负荷的北京市新东西城区生活垃圾物流优化方案研究	袁京, 李国学, 张红玉, 罗一鸣 (3633)
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文	
多证据分析技术在地表重金属污染评价中的应用研究	姜林, 钟茂生, 朱笑盈, 姚珏君, 夏天翔, 刘辉 (3641)
我国城市不同功能区地表灰尘重金属分布及来源	李晓燕, 刘艳青 (3648)
黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价	张鹏岩, 秦明周, 闫江虹, 胡长慧, 赵亚平 (3654)
青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究	朱磊, 贾永刚, 潘玉英 (3663)
某铅蓄电池厂土壤中铅的含量分布特征及生态风险	郑立保, 陈卫平, 焦文涛, 黄锦楼, 魏福祥 (3669)
某铅冶炼厂对周边土壤质量和人体健康的影响	周小勇, 雷梅, 杨军, 周广东, 郭广慧, 陈同斌, 万小铭, 梁琪, 乔鹏伟 (3675)
某铅蓄电池厂表土不同粒径中铅分布规律研究	岳希, 孙体昌, 黄锦楼 (3679)
原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究	张建荣, 李娟, 许伟 (3684)
淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究	朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 张晗芝, 魏荣菲, 王春雨, Marc Peters (3690)
铅蓄电池厂污染土壤中重金属铅的清洗及形态变化分析	任贝, 黄锦楼, 苗明升 (3697)
超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究	王鑫杰, 黄锦楼, 刘志强, 岳希 (3704)
摩擦清洗修复铅污染土壤的参数优化及清洗效率评价	杨雯, 黄锦楼, 彭会清, 李思拓 (3709)
土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究	郭文娟, 梁学峰, 林大松, 徐应明, 王林, 孙约兵, 秦旭 (3716)
无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究	曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 王琳玲, 陈静 (3722)
《环境科学》征稿简则(3404) 《环境科学》征订启事(3444) 信息(3492, 3551, 3696, 3715)	

镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制

桑义敏¹, 常雪红¹, 车越¹, 谷庆宝^{2*}

(1. 北京石油化工学院环境工程系, 环境工程教学与实验中心, 北京 102617; 2. 中国环境科学研究院土壤污染控制实验室, 北京 100012)

摘要: 通过红外光谱和 X-射线衍射研究了镁铝复合絮凝剂(PMAS)的结构形态, 通过对渗滤液生化出水的脱色效果和系统 Zeta 电位的测定, 分析了絮凝机制。结果表明: ① X-射线衍射和红外结果显示, PMAS 是以羟基桥联的铝和镁的复杂多聚物; ② PMAS 的絮凝机制主要是电中和网捕卷扫作用。在低投药量时, 以吸附电中和作用为主; 在高投药量时, 随体系 pH 值不同其絮凝行为而有所变化: 酸性条件下以电中和机制为主; 碱性条件下以网捕卷扫机制为主; 中性条件下则是两种机制共同发挥作用。

关键词: 镁铝复合絮凝剂; 晶体结构与形态; 絮凝机制; Zeta 电位

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3502-05

Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum(Ⅲ)-magnesium(Ⅱ)-sulfate

SANG Yi-min¹, CHANG Xue-hong¹, CHE Yue¹, GU Qing-bao²

(1. Department of Environmental Engineering, Teaching and Experimental Center of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical and Technology, Beijing 102617, China; 2. Department of Soil Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: Crystal structures and morphologic characteristics of poly-aluminum(Ⅲ)-magnesium(Ⅱ)-sulfate (PMAS) were discussed using X-radial diffraction and infrared spectrogram and the flocculation mechanism was explored here based on comparisons between decolorization effect of landfill leachate secondary effluent and the system Zeta potential. The results indicated that PMAS was a kind of macromolecular composite polymer of aluminum and magnesium based on —OH bonding. The flocculation mechanism of PMAS was mainly charge neutralization and co-precipitation netting. Charge neutralization was the main mechanism at low dose. Its flocculation behaviors were different along with different pH of wastewater at high doses, namely, it was mainly charge neutralization at low pH and co-precipitation netting at high pH and both of them work together at neutral condition.

Key words: poly-aluminum(Ⅲ)-magnesium(Ⅱ)-sulfate (PMAS); crystal structure and morphologic characteristics; flocculation mechanism; Zeta potential

污水是一种复杂、稳定、成分多样的分散系, 单一的絮凝剂往往无法满足处理的需要。许多研究实践证明, 不同絮凝剂的复合投加和复合絮凝剂的絮凝性能表现优于单一絮凝剂的效果^[1,2]。由于不同絮凝剂各自具有优点和缺点, 不同类型物质的优缺点可能互补, 使复合物发挥各自原有的优点, 同时抑制减小甚至消除对方的缺点。复合絮凝剂在中国发展很快, 其研究可以说在国际上处于前沿水平^[3]。目前复合絮凝剂主要成分仍是 Al、Fe、Si 以及 Ca 的无机聚合物或混合物。由于在配比、操作程序、生产工艺上的区别而形成不同的品种。其中, 铁铝复合属于絮凝科学领域的研究前沿之一^[4~6]。但是, 对于脱色要求较高的场合, 由于工业应用场合絮凝剂投加量与污水处理量的实时精确匹配难以微观实现, 同时为保证适宜的絮凝性能往往需要适当过量的投加量, 这样铁盐成分本身的色度

就会带进絮凝体系, 致使处理水色度加重, 色度去除效果也就难以保证。此外, 镁盐具有辅助脱色的作用^[7,8]。因此, 镁铝复合也是值得尝试的研究方向^[9~11], 目前关于镁盐的其它复合的研究报道并不多见^[1, 12, 13]。本研究在实验室制备了镁铝复合脱色絮凝剂(PMAS), 并通过红外光谱和 X-射线衍射研究了镁铝复合絮凝剂(PMAS)的结构形态, 以及通过对不同 pH 值渗滤液生化出水的脱色效果和系统 Zeta 电位的测定, 分析了其絮凝机制, 在一定程度上丰富了无机复合絮凝剂的应用基础理论。

收稿日期: 2013-01-28; 修订日期: 2013-02-26

基金项目: 科技部科研院所技术开发专项(2005-JKZX-314); 国家自然科学基金项目(51208040)

作者简介: 桑义敏(1975~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为污水处理及油水分离, E-mail: soundym@126.com

* 通讯联系人, E-mail: guqb@craes.org.cn

1 材料与方法

1.1 PMAS 制备条件

PMAS 絮凝剂为在实验室制备获得,制备方法为:先将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液加热至 60°C ,在搅拌的条件下缓慢加入一定量的 NaOH 溶液进行聚合反应,然后再加入一定量的 MgSO_4 溶液进行共聚反应.然后在 HZS-H 水浴振荡器(哈尔滨市东明医疗仪器厂生产)一定温度下熟化 2h,冷却后即得絮凝剂成品,镁铝含量分别为 $1.54\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.51\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.2 红外光谱测定

样品为 PMAS 及 PMAS 絮体,采用压片法制作待测样品.取少量固体样品,置于红外灯下充分脱水后,将分析纯的溴化钾与样品混合(样品占混合物的 5%),用玛瑙研钵研磨至粉末状,磨细的混合物颗粒直径大约在 $2\text{ }\mu\text{m}$,将其装在模具中,放在压片机上,加压至 29.4 MPa ,1 min 后取出,将透明的薄片样片再放于样品池上采用德国服鲁克公司生产的 Tensor27 红外光谱仪进行测定.

1.3 X-射线衍射测定

采用日本理学 Rigaku 公司生产的 D/Max-RC

仪,辐射源为 Cu-K α 射线,电流为 30.0 mA ,电压为 40.0 kV ,连续扫描范围为 $10.00^\circ\sim 79.98^\circ$,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,狭缝 $\text{DS}=\text{SS}=1^\circ$,狭缝 $\text{RS}=0.3\text{ mm}$, $2\theta_{\text{校正}}=0.02^\circ$.

1.4 絮凝试验方法

絮凝采用烧杯试验方法,取 100 mL 水样放入 300 mL 烧杯中并放在 78-1 磁力搅拌器(江苏金坛市荣华仪器制造有限公司生产)上,加入一定量絮凝剂后开始搅拌(先快速搅拌 1 min 再慢速搅拌 10 min),而后沉淀 30 min 后取上清液测水质.

色度的测定采用分光光度法^[14,15],仪器为日本岛津 UV-2450 紫外分光光度计;pH 的测定使用雷磁 PHS-3C 型电子 pH 计;电导率用上海精密科学仪器有限公司 DDS-307 电导率仪测定;浊度的测定采用哈希公司 2100N 台式浊度仪;Zeta 电位测定方法使用 Malvern 公司 Zetasizer 2000 Zeta 电位分析仪.所有化学试剂均为分析纯.

试验水样为北京市某垃圾卫生填埋场的二级生化出水,棕褐色,水体浑浊,上有少量悬浮物,气味恶臭,静置后烧杯底部出现少量黑色沉淀物,其主要水质指标见表 1.

表 1 垃圾渗滤液生化出水的主要水质指标

Table 1 Main water quality index of landfill leachate secondary effluents							
项目	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	BOD ₅ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	色度/度	SS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度/NTU	电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	pH 值
数值	3 179.2	1 537.4	3 109	49.1	154	26 700	8.78

2 结果与讨论

2.1 PMAS 及其絮体的红外分析

PMAS 及其絮体的红外谱图如图 1 所示. PMAS 在波数 $3\,383$ 、 $1\,642$ 和 $1\,103\text{ cm}^{-1}$ 处都有较强的羟基吸收峰,其中波数 $3\,383\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰代表羟基—O—H 的伸缩振动,波数 $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 处则是 H—O—H 的弯曲振动吸收峰^[16]. PMAS 在波数 615 cm^{-1} 处的吸收峰可能是由于桥键—OH 中的 O 受到不同电负性 Al(Ⅲ) 和 Mg(Ⅱ) 的不对称吸引,产生弯曲振动耦合而分形所致. PMAS 在波数 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰可能是 Al—OH、Mg—OH 中的 OH 弯曲振动所形成的. 从 PMAS 在波数 $670\sim 1\,020\text{ cm}^{-1}$ 处有较多的强吸收峰来看,在 PMAS 中除了 Al—OH—Al 和 Mg—OH—Mg 的吸收峰耦合作用外,可能还存在 Al—OH—Al、Mg—OH—Mg 及 Al—OH—Mg 受邻近基团的影响导致其弯曲振动发生一定的畸变,部分地向低频红移的作用^[17]. 所以 PMAS 是

以羟基桥联的铝和镁的复杂多聚物,这可能是 PMAS 絮凝脱色效果优于聚合氯化铝的原因.

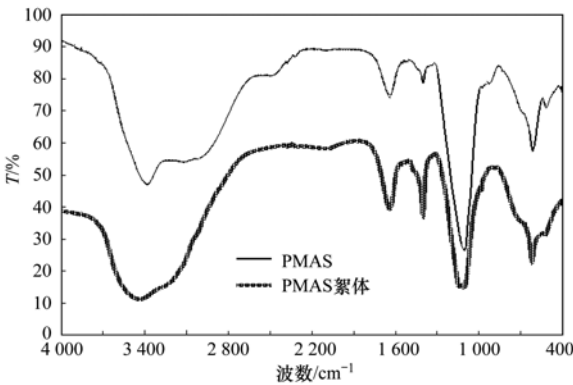


图 1 PMAS 絮凝剂的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectrogram of PMAS

PMAS 絮体与 PMAS 的红外光谱图具有相似的趋势,但是吸收程度有较大的不同,其原因是絮凝体中的各种杂质对桥键的共同作用,使其振动减弱.红外光谱的不同也说明 PMAS 在絮凝反应生成絮体

的过程中是通过结合污水中大量的污染物而达到净化水质的目的。

2.2 PMAS 的 X 射线衍射分析

图 2 是 PMAS 絮凝剂及其制备原料 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 MgSO_4 的 X 射线衍射图谱。从中可以看出, PMAS 的 XRD 谱图显示为半无定形态, 即部分晶体形态部分无定形态, 其原料谱图中的特征峰消失, 表明聚合产物 PMAS 为不同于其制备原料的新物相, 晶体特性消失, 进一步佐证“PMAS 是以羟基桥联的铝和镁的复杂多聚物”的推断, 预示 PMAS 在制备过程中生成了有别于原料的新的聚合

物形态。说明二者在絮凝剂 PMAS 制备工艺过程中发生某种变化反应, 生成了新的絮凝效果更好的物质成分, 这可能是 PMAS 絮凝脱色效果较好的原因之一。

2.3 PMAS 絮凝机制初探

一般认为絮凝过程主要包括以下 4 种作用机制: 压缩双电层作用、电中和作用、吸附架桥作用和网捕卷扫作用。对于实际水处理应用中所涉及的 pH 环境, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 含量很少, 主要是其在待处理水中生成的各种水解形态, 因而产生凝聚脱稳作用的不仅仅是 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子, 更重要的是铁铝各种正电荷水解形态在胶体颗粒表面的专属吸附作用所致^[18]。PMAS 的成分以铝盐为主 ($n_{\text{Al}}:n_{\text{mg}}=3:1$), 所以 PMAS 絮凝机制不适合以压缩双电层作用来解释。PMAS 中镁盐不可能形成长链结构, 而铝盐的水解聚合形态虽然具有类似于低分子量阳离子型有机高分子絮凝剂的功能, 但却具有完全不同于有机高分子絮凝剂的线性结构, 即属于非线性的结构, 所以不可能具有象有机聚合物一样的架桥絮凝方式^[19]。所以 PMAS 絮凝机制也不适合以吸附架桥作用来解释。

在絮凝过程中, 当各种铝镁正电荷形态与垃圾渗滤液生化出水中带负电荷的胶体颗粒接触时, 首先发生的是吸附电中和作用。当然, 这种形态转化与胶粒间的吸附电中和同时进行, 可能与水中胶体杂质的羟基等官能团发生了某种络和反应, 也可能以胶体杂质为基体进一步水解共聚生成了新产物, 结果是铝镁形态与胶体杂质结合在一起, 二者的电性在一定程度上得到中和, 稳定性下降或完全脱稳, 这取决于胶体杂质的性质、数量以及投药量。如果水中胶体杂质具有一定的粒度或自凝聚能力则易形成大絮体而被沉降去除; 如果粒度较小或不易形成大絮体, 就需要继续投加絮凝剂。在一定条件下, 当投药量达到一定程度, 胶体颗粒物与铝镁形态相互粘连而形成更大的絮体, 絮体在沉降过程中也会网捕部分未脱稳的胶体颗粒一起下沉。这时网捕卷扫机制可能发挥作用。总之, PMAS 的絮凝机制可能以吸附电中和作用和网捕卷扫作用为主, 下面将通过试验数据进一步讨论。

因为絮凝处理对象与所含杂质(颗粒物、碱度物质)以及絮凝剂形态的酸碱特性随着 pH 值的变化而变化, 本研究分别在酸性(pH=5.0)、中性(pH=7.0)和碱性(pH=9.0)条件下进行絮凝试验, 分别测定不同絮凝剂投加量下 Zeta 电位和色度去除

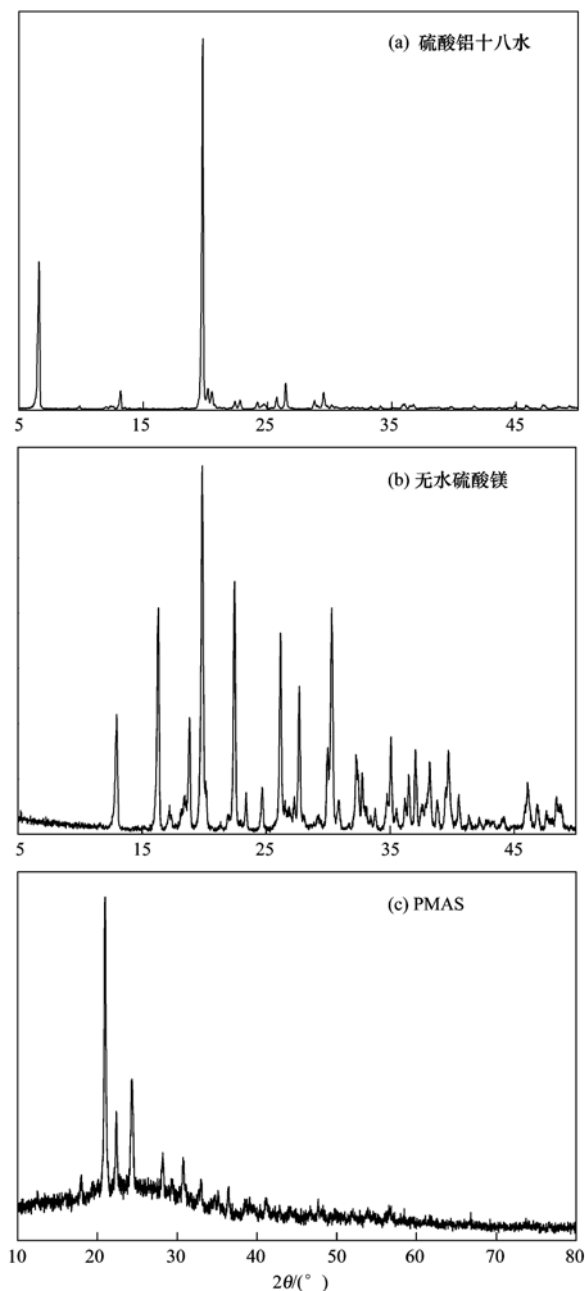


图 2 PMAS 絮凝剂及其制备原料的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 X-ray diffractions of PMAS and its raw materials

率,并分析二者之间的联系,以初步了解絮凝机制. 试验结果如图 3 所示.

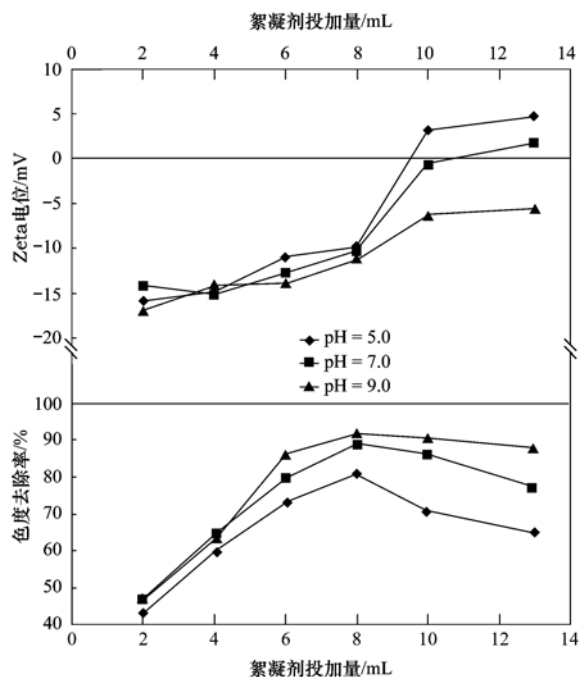


图3 不同 pH 值下 PMAS 絮凝剂投加量与 Zeta 电位和色度去除率的变化关系

Fig. 3 Relations between PMAS doses and Zeta potentials and color removals at different pH values

比较不同 pH 条件下的絮凝结果可以看出,絮凝效果及变化规律均随絮凝体系 pH 值的不同而有所差异. 总的来看,在 3 种 pH 值条件下,随着投药量的增加,渗滤液生化出水胶体颗粒的 Zeta 电位升高并逐渐由负变正或向正方向变化;而体系色度去除率迅速升高,至最高点后又逐渐下降,出现一个最佳投药范围.

酸性条件 ($\text{pH} = 5.0$) 下的等电点 (使胶体颗粒表面电荷为 0 时的絮凝剂投加量) 较低, Zeta 电位曲线上升最快,中性条件下较慢,而碱性条件下上升最为缓慢,说明酸性条件下 PMASS 具有最强的电中和能力. 一方面,垃圾渗滤液生化出水胶体颗粒表面电荷 Zeta 电位为负,且随着混凝体系 pH 值的升高,其负电程度进一步加深,胶体颗粒表面电荷更难中和而胶体颗粒更难脱稳. 另一方面,所投加的 PMASS 在酸性条件下更易以较低分子量的高正电荷形态存在 (即使在 $\text{pH} = 5.0$ 时也具有一部分电中和能力较高的高分子形态^[20]), 因为絮凝剂投加过程即是絮凝剂水解过程 (絮凝剂本身 pH 小于 5), 絮凝体系 pH 越高越易水解成具有较高分子量较低正电荷的高分子形态 (Al_a 减少, Al_b 和 Al_c 增

多)^[21]. 絮凝剂电中和能力增强在实际应用中具有两面性,一方面可减少投药量,降低水处理成本,另一方面由于较强的电中和能力易使脱稳的胶体颗粒带上正电荷而复稳,使絮凝剂最佳投药范围变窄 (在试验范围内 $\text{pH} = 5.0$ 时的最佳投药量范围最窄), 在水质变化较大的场合不便于操作.

在低投药量 (小于 $6 \sim 8 \text{ mL}/100 \text{ mL}$) 时,由于絮凝体系中生成的絮体较少不易发挥吸附架桥作用,更不足以出现网捕卷扫现象,絮凝效果主要来自垃圾渗滤液生化出水胶体颗粒的表面负电荷被絮凝剂所带正电荷中和后的自凝聚, 3 种 pH 条件下 Zeta 电位随投药量平稳升高也说明是电中和作用的结果. 因此,无论在何种 pH 值条件下,低投药量的絮凝过程中起主导作用的是电中和作用.

在高投药量 (大于 $6 \sim 8 \text{ mL}/100 \text{ mL}$) 时,絮凝剂在不同 pH 值条件下的絮凝效果表现出明显差异. 在低 pH 条件下,絮凝剂投加量的增加使胶体颗粒 Zeta 电位由负值逐渐变为正值而导致体系复稳. 在高 pH 条件下,胶体颗粒 Zeta 电位随投药量增加而一直保持在负值范围,而体系色度去除效果在较宽的投药量范围内达到最优. 可见,高投药量时絮凝剂在不同 pH 条件下的主要絮凝机制有所不同. $\text{pH} = 5.0$ 时, PMAS 中铝主要以高正电荷低分子量的铝形态为主,镁主要以 Mg^{2+} 或 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 形态为主,这些正电荷形态强烈吸附于胶体颗粒表面,在中和表面负电荷之后迅速使电荷变为正值,所以酸性条件下高投药量 PMAS 处理渗滤液生化出水的絮凝机制以电中和作用为主. 电中和作用主要是由 PMAS 本身的性质即镁铝形态分布决定的. $\text{pH} = 9.0$ 时,不管 PMAS 中镁和铝形态分布如何,在体系中都倾向于生成带电量较低的絮状无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀. 由于带电量较低,所以在很宽的投药量范围内使胶体颗粒 Zeta 电位上升幅度较小. 新生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 无定形沉淀具有很大的比表面积,加上 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀良好的吸附能力^[22],在二者形成过程中胶体颗粒可被黏附卷扫于沉淀中而沉降去除. 所以碱性条件下高投药量 PMAS 处理渗滤液生化出水的絮凝机制以网捕卷扫作用为主. 网捕卷扫作用可通过改善絮凝条件来达到. 在中性 pH 条件下,高投药量絮凝剂的絮凝机制则是电中和和网捕卷扫两种作用共存,而倾向于网捕卷扫作用. 这里的结论类似于赵华章得出的关于聚合氯化铝的絮凝机制的结论^[18],也间接说明镁盐所起的作用是辅助作用.

从色度去除效果来看,pH 值越高越有利于提高絮凝效果和拓宽最佳投药量范围,这与上面的分析也是一致的:低 pH 值体系中 PMAS 更易以较低分子量的形态或单聚体(Al_a , Mg^{2+})存在,高 pH 值体系中 PMAS 更易水解成具有较高分子量的高分子形态 $[Al_b, Al_c, Mg(OH)_2]$,而 Al_b 是公认的最有效的絮凝形态^[23,24],镁盐发挥作用的主要形态也是 $Mg(OH)_2$ ^[22].

3 结论

(1) X-射线衍射和红外测定结果显示,PMAS 制备过程中发生某种聚合反应,产生了有别于聚合氯化铝的新化学键,生成了以羟基桥联的铝和镁的复杂多聚物,这可能是 PMAS 脱色效果较好的主要原因。

(2) PMAS 处理渗滤液生化出水的絮凝机制主要是电中和作用和网捕卷扫作用。在低投药量时以吸附电中和作用为主,在高投药量时随体系 pH 值不同其絮凝行为而有所区别:酸性条件下以电中和机制为主;碱性条件下易网捕卷扫机制为主;中性条件下则是两种机制共同发挥作用。电中和作用主要是由 PMAS 本身的性质即镁铝形态分布决定的,而网捕卷扫作用可通过改善絮凝条件来达到。

参考文献:

- [1] 谷庆宝,李发生,解建伟,等.铁-镁-铝无机复合脱色絮凝剂的制备与应用研究[J].化工环保,2004,24(4):301-304.
- [2] 兴虹,田亚赛,孙国军.炼钢污泥制备聚合硫酸铁铝絮凝剂及应用研究[J].辽宁科技学院学报,2010,12(1):26-28.
- [3] 王靖宇.聚硅酸盐无机高分子絮凝剂的制备及性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2005.3-5.
- [4] 张贤贤,侯轶,李友明,等.影响聚合铁铝絮凝剂盐基度的因素[J].精细化工,2010,27(8):814-818.
- [5] 唐海,杨芬,陈宜.粉煤灰制备聚硅酸铁铝复合混凝剂正交实验分析[J].安徽工程科技学院学报,2009,24(1):6-9.
- [6] 兰善红,陈水程,武秀文.絮凝剂 PSPAFC 中铁铝共聚物的形态表征[J].环境科学与技术,2011,34(5):10-14.
- [7] 嵇鸣,赵宜江,张艳,等.氢氧化镁对印染废水脱色处理[J].水处理技术,2000,26(4):245-248.
- [8] 郭如新.氢氧化镁在工业废水处理中的应用[J].工业水处理,2000,20(2):1-4.
- [9] 沈洪艳,王海云,李涛,等.铝镁复合絮凝剂处理造纸废水的试验[J].工业用水与废水,2001,32(3):29-31.
- [10] Sang Y M, Gu Q B, Sun T C, et al. Analysis and removal of organic pollutants in biologically treated landfill leachate by an inorganic flocculants composite of $Al(III)$ - $Mg(II)$ [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2008, 1140(1): 412-419.
- [11] Sang Y M, Gu Q B, Sun T C, et al. Color and organic compounds removal from secondary effluent of landfill leachate with a novel inorganic polymer coagulant[J]. Water Science and Technology, 2008, 58(7): 1423-1432.
- [12] 庄相宁,谷庆宝,李秀金,等.铁-镁-铝无机复合絮凝剂用于垃圾渗滤液预处理的研究[J].农业环境科学学报,2005,24(5):979-983.
- [13] 桑义敏,谷庆宝,孙体昌,等.垃圾渗滤液前处理铁-镁-铝无机复合絮凝剂的制备[J].环境工程,2008,26(6):50-53.
- [14] 王安,谢宇,梁柱.水中色度测定的研究[J].中国环境监测,2000,16(2):37-40.
- [15] 陈强,罗亮,曾正中,等.分光光度法测定水体色度的一种新方法[J].甘肃环境研究与监测,2003,16(4):342-343.
- [16] 赵春禄,刘振儒,马刚平,等.铝、铁共聚作用的化学特征及晶貌研究[J].环境科学学报,1997,17(2):154-159.
- [17] 周凤山,王世虎,苏金柱,等.多核无机高分子絮凝剂 PMC 红外结构及其性能[J].精细化工,2003,20(10):615-618.
- [18] 赵华章.高纯聚合氯化铝的研制与表征[D].北京:中国科学院生态环境研究中心,2003.22-37.
- [19] 栾兆坤.无机高分子絮凝剂聚合氯化铝的基础理论与应用研究[D].北京:中国科学院生态环境研究中心,1997.43-52.
- [20] 王东升.无机高分子絮凝剂的混凝作用机理与计算模式[R].哈尔滨:哈尔滨建筑工程大学,1999.18-23.
- [21] Riemsdijk W H, Lyklema J. Reaction of phosphate with gibbsite ($Al(OH)_3$) beyond the adsorption maximum[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1980, 76(1): 55-66.
- [22] 丁先锋,朱聪.氢氧化镁的制备及对直接墨绿染料的吸附性能研究[J].浙江理工大学学报,2006,23(2):128-131.
- [23] 林波,张志强,杨育星.聚合铝水解聚合形态分布的影响因素研究[J].贵州环保科技,2004,10(4):12-15.
- [24] 赵奎霞,朱书全,赵华章,等.聚硅氯化铝絮凝剂的中聚合态特征[J].中国矿业大学学报,2006,35(1):109-113.

CONTENTS

PUF Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere of the Yangtze River Delta, China: Spatio-Temporal Distribution and Potential Sources	ZHANG Li-fei, YANG Wen-long, DONG Liang, <i>et al.</i> (3339)
Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM _{2.5} with Fourier Transform Infrared Spectroscopy	LIU Na, WEI Xiu-li, GAO Min-guang, <i>et al.</i> (3347)
Study on Contribution Factor to Atmospheric ·OH by O ₃ , HONO, HCHO and H ₂ O ₂ in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province	LIU Hao, WANG Hui-xiang (3352)
A Review on Current Situations of Steroid Estrogen in the Water System	DU Shao-ting, JIN Chong-wei, LIU Yue (3358)
A Study on the Veterinary Antibiotics Contamination in Groundwater of Jiaxing	LÜ Xing, YU Wei-juan, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3368)
Contamination Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Edible Fish of Shanghai	JIANG Guo, CHEN Lai-guo, HE Qiu-sheng, <i>et al.</i> (3374)
Detection of Endotoxin Activity in Water Environment and Analysis of Influence Factors for TAL Assay	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (3381)
Cellular Response of Freshwater Green Algae to the Toxicity of Tetracycline Antibiotics	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, RAO Gui-wei (3386)
Illumination's Effect on the Growth and Nitrate Reductase Activity of Typical Red-Tide Algae in the East China Sea	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, DING Yan-yan, <i>et al.</i> (3391)
Compare the Growth of <i>Enteromorpha prolifera</i> Under Different Nutrient Conditions	PANG Qiu-ting, LI Feng, LIU Xiang-qing, <i>et al.</i> (3398)
Phytoplankton Pigment Patterns and Community Structure in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	LAI Jun-xiang, YU Zhi-ming, SONG Xiu-xian, <i>et al.</i> (3405)
Genetic Diversity of Picoeukaryotic Phytoplankton in the Lakes Along the Middle-lower Reaches of the Yangtze River	LI Sheng-nan, SHI Xiao-li, XIE Wei-wei, <i>et al.</i> (3416)
Studies on Seasonal Variation and Sources of Nitrogen and Phosphorus in a Canyon Reservoir Used as Water Source	HUANG Ting-lin, QIN Chang-hai, LI Xuan (3423)
Characteristics of Sediment Phosphorus in the Jiulong River-Reservoir System and Its Ecological Significance	LU Ting, CHEN Neng-wang, CHEN Zhu-hong, <i>et al.</i> (3430)
Variation of Nitrogen During the High Suspended Sediments Concentration Water Supply in an Artificial Shallow Lake	CHEN You-yuan, SHEN Yu, YANG Shi-ying (3437)
Limestone and Pyrite-Limestone Constructed Wetlands for Treating River Water	ZHANG Jing, LI Rui-hua, LI Jie, <i>et al.</i> (3445)
Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Storage of Three Dominant Marsh Plants in Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LI Wen-hua, WU Ming, <i>et al.</i> (3451)
Dissolved Organic Matter Release of <i>Zizania caduciflora</i> and <i>Phragmites australis</i> from Lake Dianchi	XIE Li, YANG Hao, QU Xiao-xia, <i>et al.</i> (3458)
Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase	ZHANG Hong, CHEN Qing-wu, WANG Xin-xuan, <i>et al.</i> (3467)
Study on Chlorinated Disinfection Byproducts and the Relevant Health Risk in Tap Water of J City	LI Xiao-ling, LIU Rui, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3474)
Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes	WU Yong-li, SHI Bao-you, SUN Hui-fang, <i>et al.</i> (3480)
Research on Low-level Hg(II) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent	HU Yun-jun, SHENG Tian-tian, XUE Xiao-qin, <i>et al.</i> (3486)
Coagulation Characteristics of Polyferric Chloride-Poly (Epichlorohydrin-Dimethylamine) Composite Flocculant for Simulated Water Treatment	LIU Xin-xin, YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, <i>et al.</i> (3493)
Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum(III)-magnesium(II)-sulfate	SANG Yi-min, CHANG Xue-hong, CHE Yue, <i>et al.</i> (3502)
Efficient Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by Co-doped BiFeO ₃	OUYANG Lei, DING Yao-bin, ZHU Li-hua, <i>et al.</i> (3507)
Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization	SU Cheng-yuan, LI Wei-guang, LIU Xing-zhe, <i>et al.</i> (3513)
Nitrite Denitrification Characteristics with Redox Mediator	ZHAO Li-jun, MA Zhi-yuan, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (3520)
Advanced Nitrogen Removal Using Innovative Denitrification Biofilter with Sustained-Release Carbon Source Material	TANG Lei, LI Peng, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (3526)
N ₂ O Production in Nitrogen Removal by Micro-expansion of Granular Sludge	CHEN Li-li, GAO Da-wen (3532)
Sludge Dewaterability with Combined Conditioning Using Fenton's Reagent and CPAM	MA Jun-wei, LIU Jie-wei, CAO Rui, <i>et al.</i> (3538)
Kinetic Characteristics of High-rate ANAMMOX Granules	TANG Chong-jian, XIONG Lei, WANG Yun-yan, <i>et al.</i> (3544)
Monitoring Nitrogen Deposition on Temperate Grassland in Inner Mongolia	ZHANG Ju, KANG Rong-hua, ZHU Xian-xuan, <i>et al.</i> (3552)
Non-Point Loads of Soluble Cadmium by <i>in situ</i> Field Experiment with Different Landuses, in Central Hunan Province Mining Area	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (3557)
Heavy Metal Speciation and Stability in the Sediment of Lihu Lake	WANG Shu-hang, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3562)
Analysis and Evaluation of Heavy Metals Along the Chaohe River in Miyun County	YU Yang, GAO Hong-chao, MA Jun-hua, <i>et al.</i> (3572)
Magnetic Properties of Topsoils in Typical Industrial Belt Along the Yellow River in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Significance	XU Shu-jing, ZHANG Ying, YU Ye, <i>et al.</i> (3578)
Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil	WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (3587)
Heavy Metal Contents and Enrichment Characteristics of Dominant Plants in a Lead-Zinc Tailings in Xiashuiwan of Hunan Province	HE Dong, QIU Bo, PENG Jin-hui, <i>et al.</i> (3595)
Comparison of Soil Fertility Among Open-pit Mine Reclaimed Lands in Antaibao Regenerated with Different Vegetation Types	WANG Xiang, LI Jin-chuan, YUE Xiang-jing, <i>et al.</i> (3601)
Biodegradation of Triphenyltin and Its Effect on <i>Klebsiella pneumoniae</i>	YE Jin-shao, TIAN Yun, YIN Hua, <i>et al.</i> (3607)
Isolation and Degradation Characteristics of Dichloromethane-Degradation Bacterial Strain by <i>Methylobacterium rhodesianum</i> H13	LIU Hong-xia, ZHU Run-ye, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3613)
Effect of Different Primers on Microbial Community of Activated Sludge	XU Ai-ling, WU Deng-deng, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3620)
Reaction of SO ₂ over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples	CAO Lin, WANG Hai-lin, XIE Qiang (3627)
Optimization for MSW Logistics of New Xicheng and New Dongcheng Districts in Beijing Based on the Maximum Capacity of Transfer Stations	YUAN Jing, Li Guo-xue, ZHANG Hong-yu, LUO Yi-ming, <i>et al.</i> (3633)
Application of Multiple Lines of Evidence Analysis Technology in the Assessment of Sites Contaminated by Heavy Metals	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, ZHU Xiao-ying, <i>et al.</i> (3641)
Heavy Metals and Their Sources in Outdoor Settled Dusts in Different Function Areas of Cities	LI Xiao-yan, LIU Yan-qing (3648)
Study on Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in the Yellow River Beach Region in Kaifeng City	ZHANG Peng-yang, QIN Ming-zhou, YAN Jiang-hong, <i>et al.</i> (3654)
Study on Pollution Evaluation of Heavy Metal in Surface Soil of the Original Site of Qingdao North Station	ZHU Lei, JIA Yong-gang, PAN Yu-ying (3663)
Distribution Characteristics and Ecological Risk of Pb in Soils at a Lead Battery Plant	ZHENG Li-bao, CHEN Wei-ping, JIAO Wei-tao, <i>et al.</i> (3669)
Effect of Lead on Soil Quality and Human Health Around a Lead Smeltery	ZHOU Xiao-yong, LEI Mei, YANG Jun, <i>et al.</i> (3675)
Distribution Characteristics of Lead in Different Particle Size Fractions of Surface Soil of a Lead-acid Battery Factory Contaminated Site	YUE Xi, SUN Ti-chang, HUANG Jin-lou (3679)
Research on the Application of <i>In-situ</i> Biological Stabilization Solidification Technology in Chromium Contaminated Site Management	ZHANG Jian-rong, LI Juan, XU Wei (3684)
Research on the Effect and Technique of Remediation for Multi-Metal Contaminated Tailing Soils	ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (3690)
Analysis of Washing Efficiency and Change in Lead Speciation in Lead-contaminated Soil of a Battery Factory	REN Bei, HUANG Jin-lou, MIAO Ming-sheng (3697)
Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction	WANG Xin-jie, HUANG Jin-lou, LIU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3704)
Parameters Optimization and Cleaning Efficiency Evaluation of Attrition Scrubbing Remediation of Pb-Contaminated Soil	YANG Wen, HUANG Jin-lou, PENG Hui-qing, <i>et al.</i> (3709)
Adsorption of Cd ²⁺ on Biochar from Aqueous Solution	GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, <i>et al.</i> (3716)
Effect of Inorganic Amendments on the Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils	CAO Meng-hua, ZHU Xi, LIU Huang-cheng, <i>et al.</i> (3722)

《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9月15日 34卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 9 Sep. 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

国内外公开发行人