第 21 卷增刊
2001 年 6 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 21 ,Suppl
Jun. ,2001

文章编号:0253 - 2468(2001) - 增刊 - 0001 - 09　　中图分类号:X131　　文献标识码:A

混凝基础理论研究进展与发展趋势

栾兆坤　(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室,北京　100085)

摘要:在 20 世纪后期,现代科学技术得到快速发展. 其中,混凝基础理论及其技术领域研究也得到了迅速发展. 混凝基础理论研究已从定性阐述发展到半定量或定量模型及模式,并已开始建立各种条件下颗粒的化学脱稳模型及水动力学传输数学模式,混凝剂使用也从传统金属盐凝聚剂发展到高分子絮凝剂时代,并趋于向多功能絮凝剂与生物絮凝剂方面发展.

关键词:混凝基础理论;研究进展;发展趋势

The research evolution and development trend on the base theory of coagulation and technology

LUAN Zhaokun　(Research Center for Eco - Environmental Sciences ,Chinese Academy of Sciences Beijing 10085)

Abstract :In this article ,the research evolution and development trend on the base theory of coagulation and technolgy are discussed.

Keywords :the base theory of coagulation and technology ;research evolution ;development trend

1　前言

20 世纪后期,随着现代科学技术的快速发展,混凝科学技术也得到了迅速发展. 混凝基础理论研究已从定性阐述发展到半定量或定量模型及模式,并已开始建立各种条件下颗粒的化学脱稳模型及水动力学传输数学模式,混凝剂使用也从传统金属盐凝聚剂发展到高分子絮凝剂时代,并趋于向多功能絮凝剂与生物絮凝剂方面发展. 混凝基础理论研究与高分子絮凝剂的发展有力地推动了混凝工程技术适用范围及处理效能发展,并得到了显著地扩展与提高[1,2]. 本文主要就混凝基础理论方面的研究进展及其发展趋势作一简要的论述.

2　传统凝聚剂的基础理论研究进展

传统凝聚剂铝、铁盐的混凝作用机理经过 20 世纪 60 年代的激烈争论,尽管仍存在某些不同看法,但在统一认识上已有很大的进展. 目前较一致认为,铝、铁盐对水中胶体颗粒产生凝聚絮凝作用主要是其水解羟基聚合产物的化学吸附/电中和脱稳、吸附架桥或粘附卷扫絮凝等综合作用的结果,或是在特定水质条件下以某种机理为主. 此外混凝效果与作用机理不仅取决于作用絮凝剂的物化特性,而且与所处理水质特性,如浊度、碱度、pH 以及水中各种无机或有机杂质等有关[3,4].

20 世纪 70 年代初,对产生不同凝聚作用条件加以粗略定量的区分而发展了混凝区域图. 一般认为,凝聚过程的主要影响因素是药剂投加量、pH 值以及颗粒物表面浓度等参数. 混凝区域图可表述这三方面的变化关系对凝聚絮凝效果的影响[5,6]. Stumm 和 O'Melia[5]早期曾绘出 C-S ,lg C-pH 以及三维的 lg C-lg S-pH 等区域图,近年来这类图已发展到较复杂程度并试图建立综合通用的操作图[7]. 混凝区域图虽然充分利用了已有的研究结果,对凝聚

基金项目:国家自然科学重点基金资助项目(59838300)

作者简介:栾兆坤(1950 —),男,教授(博导)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

与絮凝状况勾划出较清晰的操作图示,但它终究是以特定水质实验数据为根据,难以适用于所有水质及胶体颗粒状况,仍属于定性估算.而根据水质状况来预告药剂用量的定量计算模式始终未能建立,实际上仍然反映出对水解产物形态转化和作用机理还没有深入确切了解.

20 世纪 70 年代后,随着界面电位计算体系和表面络合模式的发展,有许多研究者开始在铝盐凝聚絮凝基础研究中引入表面络合概念和定量计算方法,试图建立凝聚絮凝定量计算模式.依据吸附/电中和理论及表面络合模式,Letterman,Dente 以及王志石等[7-9]先后提出了絮凝综合计算模式,沉淀-电中和计算"表面覆盖"絮凝模式,认为在水处理 pH 范围内(pH5-8),投加铝盐絮凝剂在水中迅速生成正电性水解沉淀物,然后这些正电性的水解沉淀物与颗粒表面结合而导致了电中和/凝聚絮凝作用.据此以氢氧化铝沉淀物在胶体颗粒物表面的覆盖程度为出发点,求得表面电位或电泳度的定量结果.

这些定量模式方法都是根据传统铝盐凝聚剂在水处理 pH 范围内的水解沉淀物是正电性的,并假设在溶液中发生沉淀,而后覆盖在颗粒表面而导致电中和作用,因此以氢氧化物沉淀物在颗粒物表面的覆盖程度为出发点,求得表面电位或电泳度的定量结果.Dentel 模式中虽也论及了将聚合铝作为正电荷水解沉淀物处理则可用同一模式加以计算,但回避了水解产物在溶液中存在的形态差异及其表面作用机理,同时,把电中和作为决定混凝效果的唯一尺度也未必能全面判断混凝过程中的实际状况.此外,在机理上,把 Al(Ⅲ)水解产物全部作为沉淀物而覆盖在颗粒物表面,并未阐明其微观实质以及胶粒粒度对碰撞速率的影响.这些都是尚待深入研究的内容.尽管如此,这类定量模式确实代表了絮凝基础理论研究的发展趋势.

3 无机高分子絮凝剂混凝形态及其作用机理研究进展

3.1 混凝形态学

无论哪种类型的无机高分子絮凝剂,实质都是铝和铁盐、硅酸盐水解聚合-凝胶沉淀过程的动力学中间产物及其相关复合物.铝和铁盐水解聚合-凝胶沉淀过程的形态转化及分布一直是化学、地学与环境工程领域中研究与争论的热点,其定量规律至今仍无统一定论.因此,深入研究其溶液化学及其形态分布规律是发展高效絮凝剂的重要理论前沿课题,尤其是它们与各种阴离子、活性溶胶物以及有机高分子结合的形态变化、结构特征以及不同制备工艺过程的形态转化更是有待深入探索的研究领域.

无机高分子絮凝剂的凝聚形态主要涉及其铝、铁盐及其硅酸盐在水溶液中的水解—沉淀过程.一般,Al(Ⅲ)和 Fe(Ⅲ)在水溶液中生成各种水解羟基单核或多核络离子(聚合形态),其典型水解聚合反应 pH 滴定曲线如图 1 所示,基本反应通式可写成为:

$$x\mathrm{Me}^{3+} \xrightarrow{y\mathrm{OH}^-} \mathrm{Me}_x(\mathrm{OH})_y^{(3x-y)+} \xrightarrow{y\mathrm{OH}^-} \mathrm{Me}_x\mathrm{O}_z(\mathrm{OH})_y^{(3x-2x-y)+} \xrightarrow{y\mathrm{OH}^-} \mathrm{Me}(\mathrm{OH})_3(\mathrm{am}) \quad (1)$$

式中,Me 代表 Al(Ⅲ)或(Fe(Ⅲ)形态.水解聚合反应过程可分为 3 个阶段:a)水解初始阶段,OH^- 与 Me^{3+} 首先迅速络合生成单核羟基络离子,溶液 pH 升高;b)聚合阶段,水解聚合反应迅速进行,在两相邻单体羟基络离子间架桥形成共享一对共同边的八面体结构的二聚体,如图 2 所示.此后,OH^- 与二聚体或单体进一步水解聚合生成多核羟基络离子,并随 B 值增加,碱化 OH^- 几乎全部被结合,聚合形态迅速增大;c)凝胶-沉淀生成阶段,在一定碱化条件下,生成高聚形态逐渐向凝胶-沉淀方向转变,聚合形态对 OH^- 吸收渐趋饱和,生成局部沉淀而导致 pH 值迅速升高.最后全部转化成 $Me(OH)_3$ 沉淀凝胶.因此,水解聚合反应通式一般表达为[10]:

$$x\mathrm{Me}^{3+} + y\mathrm{H}_2\mathrm{O} = \mathrm{Me}_x(\mathrm{OH})_y^{(3x-y)+} + y\mathrm{H}^+ \quad (2)$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

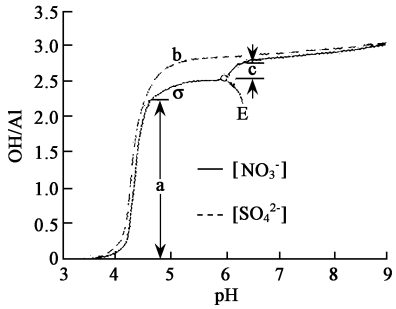

图 1　Al(Ⅲ)水解聚合反应的碱滴定曲线

Fig. 1　Curre of base titration in Al(Ⅲ) hydrolyze - polymerization

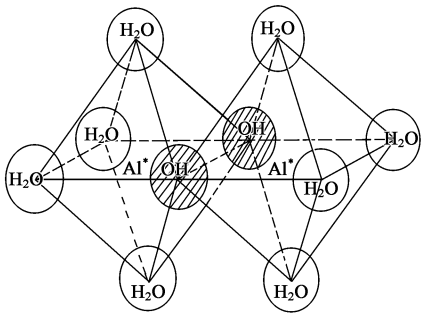

图 2　$Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$结构示意图

Fig. 2　Structural diagram of $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$

铝、铁水解除生成单核络离子外,如 Me^{3+}、$Me(OH)^{2+}$、$Me(OH)_2^{+}$,$Me(OH)_3^{0}$外,更多是生成羟基聚合形态,如 $Me_2(OH)_2^{4+}$、$Me_3(OH)_4^{5+}$、$Me_5(OH)_{20}^{4+}$、$Me_8(OH)_{20}^{4+}$等直至转化成羟氧基水解聚合形态,如 $Me_xO_z(OH)_y^{(x-y-z)+}$等. 其形态结构特征主要取决于铝、铁水解聚合动力学特征及其制备条件[11].

对于聚合铝的水解聚合形态,近年研究结果表明铝水解生成聚十三铝"核环(Keggin)"结构模型为稳定形态(图 3),Al^{13}形态是由 12 个六配位八面体的铝原子围绕 1 个四配位的铝原子通过羟基桥键结合而形成具有纳米大小的"核环"状结构,离子平均半径为 1.2—1.4nm[12]. 它主要是依据现代分析仪器直接检测的结果,如红外光谱、小角度 X-射线衍射等,尤其是^{27}Al-核磁共振法(^{27}Al - NMR)[13-15]. 在高碱化度水解铝溶液中,铝盐生成水解聚合形态除 $Al_2(OH)_2^{4+}$外,只有 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$(简称 Al_{13})与多个 A_{13}聚集簇链束状体. Al_{13}形态在碱化度(B)为 2.0—2.5 时成为水解优势形态,在 $B = 2.6$ 以上将相互聚集成为体面比大的网型结构,进一步水解生成完全不同于拜耳石结构的溶胶或凝胶沉淀物(介稳过渡溶胶态). 高价态的纳米 Al_{13}"核环"状结构已得到众多研究者的认可并确认为聚合铝的最佳絮凝形态[2].

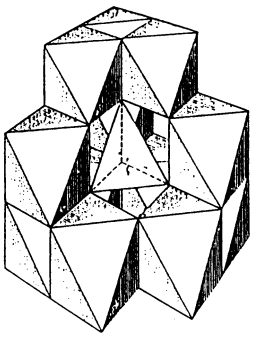

图 3　"核环"模型结构示意图

Fig. 3　"Keggin" model structural diagram

对于铁的水解聚合形态则更为复杂. 由于 Fe(Ⅲ)比 Al(Ⅲ)的水解速度快得多,因而在同样溶液条件下,Fe(Ⅲ)具有更高的水解程度及聚合速度. 在碱化聚合过程中,水解铁溶液一般由黄色转向红褐色,且随碱化度增加,颜色加深,直至再转化成转红色凝胶沉淀. 目前认为,在 $B < 0.5$ 的聚合铁溶液中,除单体形态外,能够稳定存在羟基聚合形态可能只有 $Fe(OH)_2^{4+}$和 $Fe_3(OH)_4^{5+}$. 在 $B > 0.5$ 时,羟桥键合的聚合形态易失氢,由羟桥键转化成氧桥键,导致其形态电荷降低,絮凝性能下降,因此,低聚合度的羟基聚合铁形态,$Fe_2(OH)_2^{4+}$和 $Fe_3(OH)_4^{5+}$被认为是最佳絮凝形态[16].

铝、铁的水解反应及生成物主要是通过提高溶液 pH,即增加溶液中 OH^- 浓度实现的. 因此,碱化度(B = OH/ Me)是衡量其聚合程度的最重要特征参数. 一般碱化度表示为:

$$B = OH/Al \text{ 或 } OH/Fe \tag{3}$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

这种碱化度指标只是表示碱化操作控制参数,并不能确切反映水解产物的外部与内部化学环境组成,缺乏严格的科学性. 汤鸿霄提出以形成函数 F 代替原有碱化度 B 值作为特征参数,并定义为 B^*,相应计算公式为[17]:

$$B^* = F = B_H + B - A = (10^{-pH} + [OH]_z - [H]^+)/[Al_T] \quad (4)$$

式中:B_H 自发水解度,代表加入 OH 基全部与 Al 结合所剩余的水解部分,它在数值上与溶液 pH 值相对应,$[H^+]$为加入酸量. 这种新的水解度 B^*值中包含了溶液 pH 值的变化,可确切地反映出水解过程中 OH/Al 比值关系以及熟化过程的形态演变. 同时络合物形成函数 F,可真实反映出与 Al 络合的配位体数,即函括了原有的 OH 与已加入的 OH 综合作用结果. 因此,以水解度 B^*或形成函数 F 作为特征参数来研究讨论铝的水解聚合反应及形态转化规律具有较严格的科学意义.

3.2 混凝形态的稳定性及其电动特性

目前认为,水解聚合碱化过程中产生的局部不均匀 pH 微区所生成的 $Al(OH)_4^-$ 阴离子是形成 Al_{13}聚合形态的必要条件. 因此,Al_{13}形成只有在人工强制聚合条件下才能大量生成,而在铝盐自发水解条件下(提高溶液 pH 值)则很难生成,生成形态主要是低聚物和 $Al(OH)_3$ 凝胶沉淀物[12]. Al_{13}聚合态形成明显地消除了混凝过程的物理化学条件,如溶液 pH、碱度、混合反应时间对其水解形态转化的强烈影响,显著地减缓水解进程,延迟沉淀并形成与铝盐具有不同电荷及溶解特征的絮体颗粒,上述推测经过一系列实验研究得以证实. 图 4 是在不同 pH 的

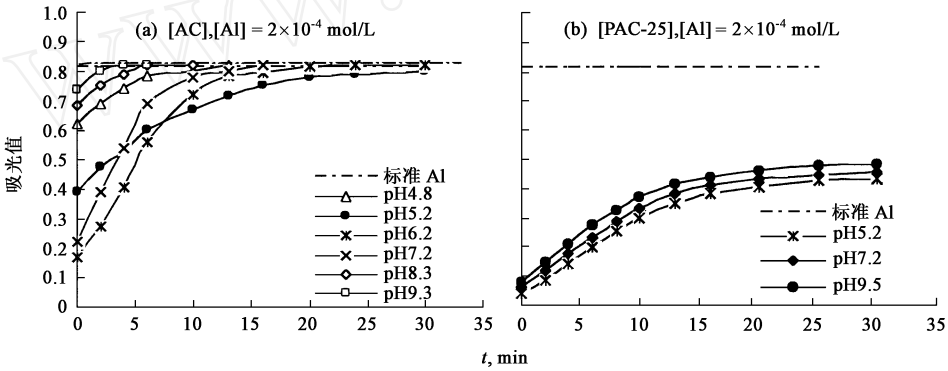

图 4 快速混合 30s 后,不同 pH 清水中 AC(a) 和 PAC-25(b) 的 Al-Ferron 反应曲线

Fig. 4 After rapid mixing of 30s, the curves of Al-Ferron reaction AC(a) and PAC-25(b) under different pH of the test water

混凝过程中,铝盐与聚合铝投入水中后其水解形态随 pH 和不同反应时间 pH 和混凝时间的变化,铝盐表现随 pH 值变化而有不同水解形态生成,而聚合铝生成聚合形态则较稳定. 表明在一定时间内. pH 及混凝时间对其聚合凝聚形态影响相对较小,可保持相对稳定[18].

图 5 是在相同剂量下,铝盐与聚合铝凝聚絮凝三种胶体颗粒的电动特性,聚合铝凝絮微粒的 EM 值均明显高于传统铝盐凝聚剂,表明聚合形态不仅拥有较大体面比,而且拥有更高的电荷,因而可提供更迅速更强烈的电中和/吸附凝聚作用及粘附架桥絮凝作用. 图 6 则是铝盐与聚合铝凝聚絮凝三种胶体颗粒的电动特性延时的变化. 表明电中和/吸附脱稳作用不仅明显取决于絮凝剂化学形成特性,还取决于胶体颗粒表面特性. 所需最佳剂量值不仅与胶体颗粒比表面存在一定的化学计量关系. 还与胶体颗粒化学形态结构特征有关[19].

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

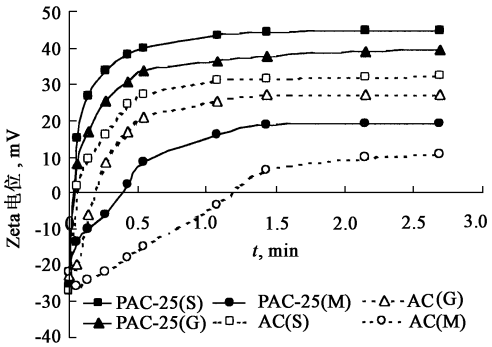

图 5　不同剂量条件下铝盐与聚合铝凝聚絮三种胶体颗粒的 EM 值变化(pH = 6.0)

Fig. 5　The changes of electrophoretic mobilities (EM) in the Coagulation and Flocculation processes of therr types of colloidal particles by Al and PAC-25 coagulants under different dosages in pH 6.0

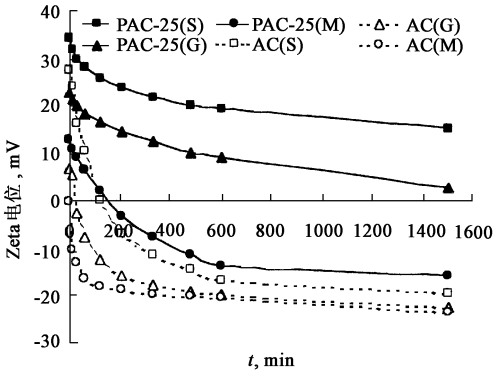

图 6　铝盐与聚合铝凝聚絮凝三种胶体颗粒的 EM 值延时变化(pH = 6.0)

Fig. 6　The changes of electrophoretic mobilities (EM) in the Coagulation and Flocculation processes of three types of colloidal particles by Al and PAC-25 coagulants as a function of times

这些研究结果证实了铝盐与聚合铝在电中和/吸附凝聚脱稳过程中吸附凝聚作用形态以及吸附在胶体颗粒表面上形态转化过程存在显著差别. 铝盐仅以其水解生成的 Ala 形态或低聚合形态与胶体颗粒作用,即瞬间生成的水解单体形态迅速吸附在胶粒表面上并在胶体颗粒表面转化成的弱电荷的初生无定形氢氧化铝微粒,24h 后将逐渐转化成微结晶的 $AlOH_3^0$ 沉淀. 聚合铝则是以其预聚合的 Al_{13}形态与胶体颗粒相遇并迅速发生吸附/电中和凝聚脱稳作用,吸附在颗粒表面上的高电荷量 Al_{13}聚合形态的电荷逐渐缓慢地降低,因此它是多核羟基聚合形态在胶粒表面络合作用的结果[20].

一般认为,传统凝聚剂如铝、铁盐的混凝作用机理主要包括电中和/吸附凝聚作用的凝胶絮团粘结卷扫作用两种类型,何种作用为主,取决于水质 pH、悬浮颗粒浓度以及水流的扰动强度等物理化学条件. 实际上混凝过程是凝聚剂水解反应,电中和/吸附和流体湍流凝聚三种动力学综合作用结果. 这些作用都是发生在微秒到数秒中,由于其水解反应比电中和/吸附凝聚及絮凝作用更快. 因此,传统凝聚剂的主要凝聚形态是其自发水解产物,即单体、低聚物和凝胶沉淀物的综合作用结果,现有的作用机理模型及模式都是在此概念上提出和应用的.

聚合铝絮凝剂在混凝过程中,正是由于生成以 Al_{13}形态为主的最佳絮凝形态,使其在一系列化学特征,电动特性以及絮凝效能方面均与传统铝盐凝聚剂具有显著区别. Al_{13}聚合形态不仅具有相对的稳定性,而且具有更高的电荷,因而投加水中后可迅速与胶体颗粒相互作用,发挥强烈的电中和凝聚与粘结吸附架桥作用. 此外,由于水体胶体颗粒物大多含有大量的—OH 基团. Al_{13}羟基聚合物则属的—OH 基不饱和化合态,因此它与胶体颗粒表面的固/液界面吸附作用实际上是表面络合反应的结果[21]:

$$\equiv SOH + Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+} = \equiv SOAl_{13}O_4(OH)_{24}^{6+} + H^+ \quad (5)$$

$$\equiv SO^- + Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+} = \equiv SOAl_{13}O_4(OH)_{24}^{6+} \quad (6)$$

上述反应基本概括了絮凝过程中 Al_{13}聚合形态与颗粒间表面的吸附络合反应,水解 Al_{13}聚合形态即可结合单个颗粒表面基团上,也可结合在两个或多个颗粒表面基团上,取决于颗粒表面特性及其投加浓度. 铝盐水解形态在颗粒表面结合的效应. 对于胶体颗粒则都是使其表面负电

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

荷向正电荷的转化,而对于吸附在颗粒表面的水解单体形态或水解聚合形态则是结合表面—O 或—OH 基团,因而增强了表面进一步的水解-沉淀反应趋势. 其发展趋势明显取决于吸附在胶粒表面的水解形态种类及浓度,同时取决于吸附形态的表面水解 - 沉淀动力学反应速度,以及溶液 pH 及碱度. 已有研究表明,吸附在粘土矿物表面的聚合形态则需要相当长的时间才转化成固体沉淀.

4 混凝动力学研究进展

絮凝过程中通常所采用典型 GT 计算公式是由 Smoluchowski 提出并由 Camp 和 Stein 加以实用化的,即[22]:

$$GT = \frac{\ln(n_0/n)}{\alpha_0(8/\pi)\phi} \tag{7}$$

式中,n_0 为初始的颗粒数,n 为在反应 t 时的颗粒数,ϕ 为颗粒体积比,是一常数,α_0 为碰撞频率因子. GT 为无量纲值,通常称为 Czmp 准数. GT 值直接反映了在絮凝反应时间 t 时颗粒数 n 值的变化,实际上也反映了絮体颗粒的大小. 如 G 值确定,通过增加 T 值可改进絮凝效果. 因此 GT 值作为控制及衡量絮凝反应的重要工程参数,一直作为混凝反应器设计的主要理论依据而延续至今. 近年来,有关混凝过程中的紊流动力学问题已成为研究及讨论的焦点,尤其是湍流微涡旋作用. 认为水流在湍流运动时形成不同尺寸的涡旋可用具有一定意义的某种距离来表示,即涡旋尺度. 涡旋可分为两类,一类为可忽略粘性力作用的惰性区,另一类为不可忽略粘性力作用的粘性区. 在惰性区与粘性区之间的涡旋尺度称为微涡旋尺度(λ_0),标志着微涡旋能量范围的开始,也称之为临界涡旋尺度,表达式为[23]:

$$\lambda_0 = (v^3/\varepsilon)^{14} \tag{8}$$

式中:ε 为单位质量流体的能量消耗速度,v 为流体的运动粘滞系数,$v = \eta/\rho$,此即为 Kolmogoroff 的微涡旋尺度理论. 该理论认为,Kolmogoroff 微涡旋尺度与矾花颗粒尺度相近时絮凝反应最充分. 微涡旋尺度接近絮体尺度的主要原因是因为远大于颗粒直径的大尺度涡旋在运动中只卷带大颗粒一道做回转运动,而尺度小的微涡旋难以卷带颗粒随之转动,因而都不能产生颗粒间的有效碰撞接触. 只有涡旋尺度与颗粒粒径相近或相等时才可能发生颗粒间的有效碰撞. 因此提高絮凝效果,必须要有效地增加湍流中微涡旋尺度的比例.

Kolmogoroff 的微涡旋尺度理论早在 20 世纪 60 年代就被应用于絮凝动力学研究中,但由于它没有对混凝动力学成因进行深入地解释,同时也没有建立与速度梯度理论的关系,因此一直未在絮凝工程中得以广泛应用. 直到近 10 年,国内外才开始重视微涡旋理论的混凝动力学机理的研究及其在工程实践的应用. 一些研究者根据 Kolmogoroff 的微涡旋尺度理论建立了水解金属盐的快速混合理论模型,试图将混合流体力学与脱稳凝聚机理相结合. 该模型假设:1) 湍流微尺度为 η 的涡旋可看作是与直径为 d 的颗粒碰撞的直径,直径为 d_1;因此 $d_1 = \eta$,$\eta = (v^3/\varepsilon)^{1/4}$. 式中 v 是粘度系数,ε 是单位质量流体中能量输入及消耗. 2) 微涡旋内存在正电荷的凝聚剂形态或其凝絮微粒. 根据 d_1 与 η 相对比值可分为两区. 粘性区,$d_1 < \eta$,惰性区,$d_1 > \eta$. 在粘性区间,当微涡旋尺度为微粒直径 2 倍时,脱稳速度最小. 在惰性区间,最小脱稳速度发生在微涡旋尺度为微粒直径的 1.33 倍. 因此,对于电中和/吸附过程,快速混合应避免使 η 值为 $d_1 = 1.3$—2.0 倍的紊流混合条件[24].

由于金属凝聚剂的水解单体形态,如 $AlOH^{2+}$ 可在数微秒间(~10^{-4}s)即形成,同时某些低聚合形态可在 1s 内形成,因此在电中和/吸附脱稳作用范围,电中和/凝聚作用必须在其水

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

解反应进行并在氢氧化物沉淀生成前完成.这就需要尽量缩短快速混合时间,使絮凝剂与胶体颗粒在最短时间内(<0.1s)充分混合,此时 G 值的确定十分重要.在卷扫絮凝范围,由于金属离子过饱和远大于溶解度3—4个数量级.金属氢氧化物沉淀生成速度在1—7s,因而在快速混合期间,颗粒与絮凝剂间的传递扩散作用远不如其它过程重要.因此高强度 G 值混合条件并非必要.但高 G 值可使停留时间缩短,相对也经济[25].

5　研究发展趋势

随着现代科学技术迅速发展以及当前我国环保产业技术的需求,混凝科学技术越来越得到重视.因此,加强混凝科学技术应用基础理论研究,发展高效絮凝剂新品种以及高效絮凝反应器无疑将是今后絮凝科学技术发展的重点.在应用基础理论研究方面,应特别重视混凝形态学、混凝界面理论及模式、最佳混凝方法及优化操作过程以及强化絮凝过程等方面的研究.

5.1　混凝形态学

混凝过程中,在絮凝剂投加到水中后,尤其无机高分子絮凝剂,将进行一系列复杂的物理-化学反应过程,一方面将按其本身固有的形态转化规律进行水解聚合反应,另一方面将与水中颗粒相遇,随即发生一系列界面反应,如电中和/吸附、表面络合沉淀等化学作用,以及在紊流水力剪切,微涡旋等水力学推动作用下发生颗粒碰撞、絮团粘结、增长等一系列絮凝动力学反应过程.在如此多的物理、水力和化学反应和作用过程中,絮凝剂与颗粒表面的形态及其结构特性将随之发生不断的变化,其处理效果及其控制方法与各时刻发展的形态转化紧密相关,因而混凝过程的研究与争论也始终是围绕絮凝剂及其颗粒表面的形态结构的转化进行的.因此,混凝形态学研究应包括絮凝剂自身形态转化及其分布特征,待处理颗粒物表面结构特性以及凝聚颗粒物表面改性特征.尤其重视在混凝剂投加后最初几秒钟内的絮凝剂化学动力学与湍流流体力学混合条件下的形态转化以及电中和/吸附脱稳作用过程.混凝形态学研究应贯穿混凝剂的研制开发,生产工艺和实际应用等全过程,只有综合全过程研究才能获得高效混凝处理作用功能.混凝形态学的要点是研究其稳定优势的形态分布特征以及混凝动态过程瞬时的形态转化特征,因此,它需要高精蜜的现代仪器监测与化学分析方法结合,需要发展新的形态分析测试方法,尤其动态形态分析测试方法[26,27].

5.2　混凝界面理论模式

混凝过程实质是固/液、固/固界面的相互作用.通过固/液界面的电和/吸附过程使分散颗粒物失稳聚集称为凝聚过程,而失稳颗粒间通过固/固界面间相互作用结合则称为絮凝过程.这些界面过程的作用机理及定量模式研究是历来胶体界面化学的重要内容,尤其表面络合理论是近年来环境水化学最活跃的研究领域.表面络合理论始于20世纪70年代,主要基于水合氧化物颗粒表面对重金属离子的专属化学吸附作用而采取配位络合化学处理方法.认为颗粒物界面与水中 OH^-、H^+ 和金属离子的结合属于表面络合配位反应,吸附量可用类似溶液中络合平衡方程式的表面络合平衡式来表述.在此后20多年,经过众多研究者的大量研究,表面络合理论已发展成为胶体界面化学主流理论,不仅成为水质界面转化过程的重要理论基础,并扩展到生物膜界面,氧化催化界面等领域.目前,表面络合理论对自由金属离子,单核络离子与颗粒物,尤其单一组分颗粒物的界面相互作用研究已基本达到定量计算,但对多核络离子,尤其高分子形态(包括无机与有机)与颗粒物界面相互作用研究仍处于定性解释阶段,缺乏定量阐述.这方面研究,尤其混凝界面理论与分形理论已成为近年研究的热点.目前应用小角度X—射线散射(SAXS)、X-射线边缘吸附微结构(EXAFS),固体核磁共振(MASNMR)、原子力显微

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

镜(AFMS)等现代界面结构测试仪器进行探索性研究的文献日益增多. 因此,混凝界面理论研究,尤其高分子界面吸附机理及其定量模式,分析理论将是今后混凝科学技术领域中重要基础研究课题[28].

5.3 絮凝动力学及优化操作设计

近年来有关絮凝动力学方面也逐渐受到重视,人们开始研究重视胶体颗粒数目及粒径,絮体粒径,结构及密度等与絮凝剂凝聚形态的相互关系以及水流流体力学对絮凝作用的影响,并开始重视研究 Kolmogoroff 的微涡旋理论的混凝动力学机理以及它在混凝工程实践中的应用,已取得了一些有益的进展[29],但一些深层次絮凝动力学问题仍未能得到解决,尤其紊流涡旋状态下颗粒碰撞的微观流体力学作用,微涡旋形成条件能量输入等流体力学因素是导致微絮体凝聚成长的重要影响因素,也是高效絮凝反应器构造的基础,但目前仍处于定性或宏观经验计算,缺乏微观理论及其数学模式定量计算. 在混凝优化操作设计方面,目前虽然已发展了对原水颗粒物优化选择工艺配置图及最佳凝聚区域分布图,但缺乏对含腐殖酸、微有机污染物等微污染复杂水体的最佳优化操作过程设计、过程控制及有效处理方法.

参考文献:

[1] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究[J]. 环境化学,1990,9(3):1

[2] 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学[J]. 环境科学学报,1998,18(1):1—10

[3] Dentel S K, Gossett J M. Mechanisms of coagulation with aluminum salts[J]. J Am Water Works Assoc,1988,80(4):187

[4] Dentel S K. Coagulation control in water treatment[J]. CRC Critical Reviews in Environmental Control,1991,21(1):41

[5] Stumm W, O'Melia C R. Stoichiometry of coagulation[J]. J Am Water Works Assoc,1968,60:514

[6] Amirtharajah, *et al*. Rapid - mix design for mechanisms of alum coagulation[J]. J Am Water Wks Ass,1972,74:210

[7] Letterman R D, Iyer D R. Modelling the effects of hydrohyzed aluminum and solution[J]. Environ Sci & Technol,1985,19:673

[8] Dentel S K. Application of the precipitation - charge neutralization model of coagulation[J]. Envir Sci Technol,1988,22(7):825

[9] 王志石. 混凝和过滤工艺过程的基础理论方面[J]. 土木工程学报,1988,21(4):48

[10] Paul M, Bertsch, Parter. D R Aqueous polynuclear aluminum species[A]. In: Theenvironmental chemisry of aluminum [C], Sposito G. (Eds.), Boca Raton, Fla. CRC Press. 1992. Chapter 4

[11] 栾兆坤. 铝的水化学反应及其形态组成[J]. 环境科学丛刊,1987,8(2):1

[12] Formation of the Al_{13} tridecameric polycation under diverse synthesis conditions[J]. Environ Sci Technol,1992,26(5):914

[13] Bottero J Y, *et al*. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. I. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions[J]. J Phys Chem,1980,84:2933

[14] Bottero J Y, *et al*. Investigation of the hydrolysis of aqueous of afuminum chloride II. Nature and structure of small angle X - ray scattering[J]. J Phys Chem,1982,86:3067

[15] Bottero, J Y, *et al*. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin Al_{13} Polymers[J]. J Coillid Interface Sci, 1987,117(1):47

[16] O'Melia C R, Stumm W. Aggregation of silica dispersion by iron(Ⅲ)i[J]. J Colloid & Inter Sci,1967,23:433

[17] H X Tang, Z K Tian, Z K Luan, *et al*. Inorganic polymerflocculant polyferric chloride, its property, efficiency and production [A]. In: Chemical Water and Wastewater Treatment III"[C]. R. Klute/ H. H. Hahn, eds. Spring - Verlag Berlin Heidelberg. 1994. 57

[18] 栾兆坤,汤鸿霄,等. 混凝过程中铝与聚合解聚合形态的动力学转化及其稳定性[J]. 环境科学学报,1997,17(3):321

[19] 栾兆坤,曲久辉,汤鸿霄. 聚合铝的形态稳定性及其动电特性的研究[J]. 环境化学,1997,16(6):15

[20] 栾兆坤,汤鸿霄. 聚合铝的凝聚絮凝特征及作用机理[J]. 环境科学学报,1992,12(3):130

[21] 栾兆坤,汤鸿霄. 聚合铝的高效絮凝作用原理及应用实践[A]. 水体颗粒物与难降解有机物的特性与控制技术原理(汤鸿霄,钱易,等编)[C]. 北京:中国环境科学出版社. 2000

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[22] Clark M M. Critque of camp And Stein's RMS Velocity gradient[J].J Envir Engrg - ASCE,1985,111(6):741

[23] American Water Works Association Coagulation Committee. Committee Report:coagulation as an integrated water treatment process[J].J Am Water Words Assoc,1989,81(10):72

[24] Amirtharajah A,Asce M, Trusler S L. Destabilization of particles by turbulent mixing[J].J Envir Engeg Div - ASCE,1986, 112:1085

[25] AWWA coagulation committee. Preconf seminar on influence of coagulation on selection,operation,ang performance of water treatment facilities[M]. Proc 1987 AWWA. Conf. Kansas City,Mo.

[26] FU G,*et al*. Aging proceses of alumina - sol - gels:Characterization of new aluminum polyxycations by Al NMR spectroscopy [J]. Chem Maten,1991,3:602

[27] Tambo N, Wang X C. The meachanism of pellet flocculation in a fluded - bed operation[J].J Water SRT - Aqua,1993,42 (2):67

[28] **汤鸿霄. 环境水质学的进展 ——颗粒物与表面络合**[J]. **环境科学进展**,1993,1(1 - 2):1

[29] **王绍文,姜安玺,等. 混凝动力学的涡旋理论探讨(上)** [J]. **中国给水排水**,1991,7(1):4

[30] **王绍文,姜安玺,等. 混凝动力学的涡旋理论探讨(下)** [J]. **中国给水排水**,1991,7(4):8

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net