

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 Scientiae Circumstantiae 26(4): 544-551

[免审稿件] 责任编辑提示: 本刊欢迎广大读者针对免审稿件提出各种意见

# 强化混凝与优化混凝: 必要性、研究进展和发展方向

王东升\*, 刘海龙, 晏明全, 余剑锋, 汤鸿霄

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

收稿日期: 2005-12-31 修回日期: 2006-02-17 录用日期: 2006-02-22

摘要: 混凝是一个恒久的话题, 一个引人入胜的课题, 一个亟待解决的难题. 水质的急剧恶化与科学技术的日趋发展, 对混凝研究提出了严峻的挑战, 而同时也给研究以一定的发展机遇. 在简略地回顾混凝研究历史的基础上, 对水体颗粒物、无机高分子絮凝剂、混凝作用机理以及混凝工艺研究的进展进行了概括性介绍. 重点论述了强化混凝、优化混凝的必要性与目标, 并进一步对若干主要研究进展与发展方向加以评述.

关键词: 强化混凝; 优化混凝; 混凝机理; 水质; 水体有机物; 消毒副产物

文章编号: 0253-2468(2006)04-0544-08 中图分类号: X-1 文献标识码: A

## Enhanced coagulation vs. optimized coagulation: A critical review

WANG Dongsheng, LIU Hailong, YAN Mingquan, YU Jianfeng, TANG Hongxiao

SKLEAC, ResCenter for Env. Envir. Sci. Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Abstract: Coagulation is a subject of long history, a topic full of interesting and a problem urgently needs to be solved. The rapidly deteriorated water quality and developed technology put forward great challenge to coagulation and possible chance to some extent as well. In this paper, the history of coagulation has been addressed first briefly. The current situation in the research on the aquatic particles, inorganic polymer flocculants and mechanism and coagulation technology are reviewed. Specific attention has been paid on the necessity and direction of enhanced coagulation and optimized coagulation.

Keywords: enhanced coagulation; optimization coagulation; coagulation mechanism; water quality; natural organic matter; disinfection by products

混凝现象是自然界与人工强化水处理体系中普遍存在的现象之一. 在天然水体中, 混凝过程是水质转化十分显著的影响因素, 对水体颗粒物及有害/有毒物质的迁移、转化与归宿起着十分重要的作用 (Tang et al., 1999 a). 作为水与废水处理的重要方法之一, 混凝技术得以广泛地应用于各种水处理工艺流程之中, 决定着后续流程的运行工况, 以及最终出水质量与成本费用. 因而成为环境工程的重要科技研究开发领域, 在我国水处理高新技术的发展中占有重要地位 (Tang, 1999 b). 与此同时, 随着人类生存环境的恶化, 水资源问题成为我国 21 世纪国民经济发展中仅次于人口的第二大困扰难题 (Wang, 1999). 在水资源问题互为因果、辩证相关的水量与水质两方面中, 由于水环境污染的加剧水质问题尤显突出和严峻. 混凝技术作为其中得到广泛应用的重要水处理方法, 在净化提高水质从而增加有效水量中起着关键作用, 成为解决整个水资源

问题中的十分重要的环节之一.

随着环境污染问题日趋严重以及水质标准越来越严格化, 常规混凝技术显然已经不能满足人们对水质安全的要求. 尤其由于工农业生产的高速发展, 而环保力度普遍不足, 水安全问题在近年来陡显突出. 保护水源, 发展、完善水安全保障技术显得十分迫切. 而强化混凝与优化混凝在现有的水处理工艺设施基础上进行改进与提高的同时, 兼顾前后续工艺流程的运行工况使水与废水达到深度处理的效果. 因此很有必要对其发展概况以及重点研究方向加以分析探讨, 并进一步促进完善我国的水处理工艺技术, 推动我国水工业的发展.

### 1 强化混凝、优化混凝的提出 (Proposal of enhanced coagulation/optimized coagulation)

#### 1.1 混凝研究概况

混凝过程的研究贯穿于胶体与界面科学、水质

作者简介: 王东升 (1970—), 男, 副研究员, E-mail: wgd@rcees.ac.cn

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

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

科学的历史发展进程之中. 对于胶体稳定与解稳的研究构成胶体科学领域的一个重要内容, 连同胶体自身性质的研究一起成为胶体科学发展的两大支柱. 到了 20 世纪 60 年代, 相继发表的“混凝化学观”与“混凝计量学”成为混凝研究发展过程中的里程碑 (Stumm et al., 1962; Stumm et al., 1986) 与此同时一些学者也发表了重要论文 (Tang 1965; Hahn et al., 1968; Ives 1978; Dobias 1994), 例如我国学者提出的混凝胶体化学观及絮凝形态学. 而流体力学观、物理观及溶液化学作用的研究进一步深化了对混凝作用机理的认识. 由 Ives 集合众多学者编辑的“絮凝的科学基础”的发表 (Ives 1978), 奠定了混凝研究作为一门独立研究学科的基础. 把混凝技术的理论深度与应用广度推向了新的阶段. 另外国内外发表了大量的文献与专著, 其代表性的有“论水的混凝”、“凝聚与絮凝”... 等等 (Babiraf 1979; Ma et al., 1988; Chang et al., 1991; Fan 1992; Yao 1992). 而以混凝研究为专题的讨论会得到不断的举行, 并在世界范围建立了学术网络, 使混凝研究成为环境科学与技术中十分活跃的研究领域 (Particle separation specialist groups 2005; Particle separation specialist groups 2003; Particle separation specialist groups 2000). 随着环境污染的日益严重, 水质问题越来越引起人们的关注. 对于水体颗粒物的形态和功能的研究成为近代环境水化学的主导内容, 其研究的日渐深入成为环境水化学向水质学过渡的一个重要推动因素. 在水中, 颗粒物与各种污染物发生多种溶液的或界面的反应, 连同其自身的相互作用, 很大程度地转化甚至决定着水质. 研究水体颗粒物的稳定与失稳聚集过程的作用机理与定量规律也因此成为近年来水化学中最活跃的研究领域.

近几十年来, 混凝技术领域研究在各方面均取得了较大的成果, 呈现出十分活跃的发展趋势, 并面临着突破性进展的前沿. 其主要研究内容可以粗略地归纳为 3 个方面, 即混凝化学 (原水水质化学、混凝剂化学、混凝过程化学)、混凝物理 (混凝动力学与形态学) 与混凝工艺学 (包括混凝反应器与混凝过程监控技术). 混凝化学研究所取得的成果使人们得以从分子水平探讨混凝过程及混凝剂自身化学形态 (包括溶液化学、颗粒与表面形态) 的分布与转化规律, 推动了混凝剂的分子设计、科学选择及混凝工艺方案的优化设计. 而混凝物理的研究使

人们对不同碰撞聚集作用机制下如布朗运动、流体剪切、差速沉降等颗粒物之间的动力学反应过程有了更为深刻的认识, 提供了混凝反应器及最优与强化混凝工艺设计基础. 由于各种监测技术的发明与应用, 使得混凝过程得到有效的监控并趋向自动化发展. 在此基础上, 对投药监控的研究提出了若干定量计算模式并应用于工程实践, 推动着混凝理论研究的发展. 然而, 虽然对于混凝过程中的各种影响因素渐渐得到明确, 综合性的实验研究仍然十分缺乏, 制约着人们对混凝过程本质性的认识. 对于一既定体系 (一定的水源及处理设施与选定的混凝剂) 以定量计算来描述整体工艺流程, 仍然是该领域研究人员所为之努力追求与奋斗的目标. 随着水环境污染的日益严重, 水质标准日趋严格化, 以及对水处理工艺自动化与降低成本费用的迫切要求, 深入研究混凝过程本质, 定量描述其絮体的形成、结构、行为与性能以及诸影响作用关系, 对混凝工艺过程的调控与实施, 具有重要的理论价值与广泛的应用前景, 成为当前环境科学与水工业的前沿热点问题.

## 1.2 强化混凝与优化混凝的概念与定义

有关凝聚、絮凝的概念已有较多的论述, 鉴于混凝现象的复杂性乃至混杂性, 一直对其缺乏科学的定义 (Wang 1999). 一方面, 沿袭着传统的观点如凝聚 (Coagulation) 与絮凝 (Flocculation) 的概念, 以及在水处理界中所用以分指整个处理过程中的两个较为明显的步骤, 虽然也常常不加区分以同义词看待或以混凝概之; 另一方面, 针对一些特殊的过程或为了强调某些具体特征, 出现了一些新概念且得到不断地修正. 这从某种角度上反映了混凝理论的进展与存在的不足, 因此在这里作下述的限定: 混凝 (Coagulation, Coagulation, flocculation) 是指对混和、凝聚、絮凝的总括, 具有广义与狭义的双重性. 广义而言, 混凝泛指自然界与人工强化条件下所有分散体系 (水与非水或混合体系) 中颗粒物失稳聚集生长分离的过程. 而狭义上指水分散体系中颗粒物在各种物理化学流体作用下所导致的聚集生长过程, 这也是本文将着重讨论的范畴. 引发混凝过程的化学药剂概称为混凝剂, 涵盖了所有无机型、有机型、混合型、复合型、天然型乃至助凝剂在内的或低分子凝聚剂或高分子絮凝剂. 目前, 有关纳米颗粒物的形成与聚集过程的研究进一步丰富了混凝的内涵, 必将增进对混凝机理的深入认识.

而强化混凝的概念由来已久,早在美国 AWWA 会刊(1965)的一篇论文中有所论述.而美国水工协会在 20 世纪 90 年代提出的强化混凝是指水处理常规混凝处理过程中,在保证浊度去除效果的前提下,通过提高混凝剂的投加量来实现提高有机物(相应的也即消毒副产物/Disinfection By-Products/DBP 前驱物)去除率的工艺过程(Edzwald et al., 1999).这一强化混凝的概念也即基于混凝剂投加量的提高或反应 pH 条件控制的混凝过程.优化混凝则是在强化混凝的基础上提出来的,是具有多重目标的混凝过程(Edzwald et al., 1998),包括最大化去除颗粒物和浊度;最大化去除 TOC 和 DBP 前驱物;减小残余混凝剂的含量;减少污泥产量;最小化生产成本.

从工艺研究的角度而言,强化混凝侧重于在现有水处理工艺设施上的改进与提高也即强化,可以并需要通过对混凝剂的筛选优化、混凝剂剂量与混凝反应过程以及反应 pH 条件的控制强化来实现.而结合前处理如预氯化、预氧化等,以及后续处理过程如强化过滤、深度处理等系统性的结合,则属于优化混凝的范畴.优化混凝是一个总体综合、系统化的过程.然而从水处理的实际过程来看,两者并不能截然区分.往往是“强化中的优化,优化中的强化”.强化混凝需要通过混凝剂、混凝反应条件与反应过程的控制强化来实现的同时,必须兼顾前、后续流程的运行工况(而非简单的虽然是其中最重要的——基于混凝剂投加量的提高或反应 pH 条件控制)才能达到真正强化也即优化的目的.

### 1.3 消毒剂/消毒副产物法规和应用

天然有机物(NOM)在水体中广泛存在.不仅于天然水体,而且在水处理终端的出水中也无法彻底去除.由于有机物的存在不仅造成色、嗅、味等方面严重影响水质,促进或复杂化水体中污染物的迁移.而且在水处理工艺中增大药剂的消耗,更重要的是在氯化消毒过程中生成的消毒副产物(DBP)如 THMs、HAA 等会对人体健康造成不利的影 响,这已在近年来的研究中得到证实,并且逐步明确和强化.

随着人们对水体中的有机物和 DBP 重视程度的不断提高,1986 年美国安全饮用水法案(Safe Drinking Water Act (SDWA))要求美国环保局(EPA)制定相关污染物的最高污染物浓度水平(MCL)和消毒剂/消毒副产物法规(Disinfectants/

Disinfection By-Products Rule)(USEPA, 1999). 1992~1993 年后,美国 EPA 提出 3 项法规:第一阶段消毒副产物法规(the Stage 1 DBPR)、过渡阶段强化地表水处理法规(the Interim Enhanced Surface Water Treatment Rule (ESWTR))以及信息收集法规(the Information Collection Rule (ICR))(USEPA, 1999). 根据信息收集法规收集的有关消毒副产物、前驱物等数据以及处理系统的研究、健康效应研究及其他相关调查研究将被用于制定和发展第二阶段消毒副产物法规(the Stage 2 DBPR)和长期强化地表水处理法规(the Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule (L2 ESWTR)).

1996 年颁布了消毒副产物规则(第一阶段),制定了相关污染物的最高污染物浓度水平(MCL)和消毒剂/消毒副产物规则.要求到 1998 年 6 月前,美国的水处理厂必须在相应条件下达到相应的 TOC 去除率(Edzwald et al., 1998; Edzwald et al., 1999; USEPA, 1999).

表 1~表 3 中列出美国环保局所制订的相关污染物、消毒副产物最高水平目标,以及消毒副产物前驱物处理的基本要求,规则包括 Step 1(第一阶段)和 Step 2(第二阶段)两种情况.如果有些水体在处理后无法达到强化混凝第一步的要求,则必须执行强化混凝第二步的程序.不另外加酸调节 pH 值,以  $10 \text{ mg L}^{-1}$  为单位(以铝计)增加混凝剂的投量,测定 TOC 的去除率.如果在增加  $10 \text{ mg L}^{-1}$  所带来的 TOC 的去除率增量小于  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  或者 pH 值已经达到表 3 中所示的 pH 值时,被认为已经达到递减收敛点,并以此时的 TOC 去除率作为应该达到的最低要求.

为了去除 DBP 应尽量降低水体中天然有机物尤其是 DBP 前驱物.通过研究,将 TOC 的去除作为去除 DBP 前驱物的主要替代指标.为了达到上述目标,制水企业可以采取多种方法,而并非必须采取强化混凝.如有些水体或原水水质经过常规处理或常规混凝已经达到上述要求,或者有些水体中的 TOC 指标经过活性炭吸附处理已经达到规定的要求,则没有必要进行强化混凝.通过对混凝过程的研究发现,在适当的温度和 pH 值条件下,在一定范围内,随着混凝剂投量的增加,有机物的去除率随之提高,而出水浊度并不至变差.这在一定条件下,不仅技术上可行而且经济上也是可行的,相较那些复杂而且昂贵的设备改造、工艺改进方案,强化混

凝被认为是处理 DBP前驱物的最可行技术 (BAT Best Available Technology), 因此被提到常规工艺的改进中来 (USEPA 1999)。

表 1 第一阶段消毒副产物法规的最高污染物浓度水平  
Table 1 MCLs for the Stage 1 DBPR

污染物	MCLs/(mg L <sup>-1</sup> )
THMs	0.080
HAA5	0.060
Bromate	0.010
Chlorite	1.0

表 2 水厂强化混凝需要达到的 TOC去除率 (第一阶段)

Table 2 TOC Removal Required for Enhanced Coagulation Step one Removal Percentages

原水 TOC/ (mg L <sup>-1</sup> )	原水碱度 (CaCO <sub>3</sub> )/(mg L <sup>-1</sup> )		
	0~60	60~120	>120
>2.0~4.0	35.0%	25.0%	15.0%
>4.0~8.0	45.0%	35.0%	25.0%
>8.0	50.0%	40.0%	30.0%

表 3 第二阶段去除需要达到的目标 pH值

Table 3 Target pH Under Step 2 Requirements

原水碱度/(mg L <sup>-1</sup> )	pH
0~60	5.5
>60~120	6.3
>120~240	7.0
>240	7.5

## 2 研究进展 (Research advances)

### 2.1 水体颗粒物、溶解性有机物分析与表征

在天然水体与人工强化水处理体系中, 存在着形形色色、纷繁复杂的颗粒物, 它们或分散悬浮, 或聚集沉降成为水底沉积物, 并在一定条件下可以重新悬浮、迁移转化。水体颗粒物作为现代水质科学的重要研究对象, 具有十分广泛的概念范畴, 包含有十分丰富的含义内容。诸如包括高分子物质、胶体、悬浮颗粒以及有生命的细菌、藻类、原生动物等有机、无机乃至生物物质, 或天然形成、或人为污染并伴随着复杂的水质转化过程。因此, 水体颗粒物作为一类广义颗粒物, 实际上包括了粒度大于 1 μm 的所有微粒实体, 其上限可以达到数十至上百 (m)。这种考虑是从对环境水质的影响作用出发的。颗粒物群体具有十分广阔的微界面, 其自身既可作为污

染物, 而更重要的是与微污染物相互作用成为其载体, 在很大程度上决定着微污染物在环境中的迁移转化与循环归宿。颗粒物群体与水溶液构成了微界面体系, 进行着各种生物物理化学反应及迁移转化过程。而水处理技术中许多单元操作都是利用这些微界面过程加以人工强化进行水质净化。

近几十年来, 对于颗粒物和界面过程进行了较为广泛的研究。在水体颗粒物的分析检测技术、界面反应特征、水质转化过程以及水处理工艺中应用或去除颗粒物的高新技术等方面均有着较大的进展。尤其是表面络合理论的兴起及广泛应用后, 颗粒物及其界面过程的理论研究逐步向深化发展, 并且着重于动力学规律的探索。先后发表了多本专集与论著, 具有代表性的如《Aquatic Surface Chemistry (水体界面化学)》、《Aquatic Chemical Kinetics (水体化学动力学)》、《Environmental Particles (环境颗粒物)》等 (Tang et al., 1999a; Tang 1999b; Stumm, 1987; Stumm, 1990), 突出体现了该领域的进展与发展水平。随着研究的不断深入, 一个困扰的问题显得越来越突出, 也即对颗粒物的微界面形态结构的认识已成为该领域的前沿热点与核心所在。从简单的双电层结构, 发展为恒定容量模式、扩散层模式、三电层模式、四层模式乃至多点位模式并加以多种修饰改进如非渗透固体或疏松可渗透等; 从表面的简单吸附络合, 延长扩展至多核络合物、簇、晶核、聚合物、沉淀物并引入表面覆盖、架桥等作用; 从最初的纯金属氧化物体系研究扩展到其它矿物体系以及应用于天然土壤和沉积物; 而现代光谱技术诸如粉末 X射线衍射、红外拉曼光谱、固态核磁共振、各类 X射线吸收光谱等, 作为强有力的工具更提供了多角度、多方面的综合判据。然而由于水体颗粒物组成的混杂性以及微界面过程的复杂性, 对此仍然缺乏明确而深入的认识。

### 2.2 影响因素与作用机理研究

针对强化混凝的研究力度空前加大, 同时也备受各方关注。对水体中有机物的特性和去除规律也进行了大量的、充分的研究工作, 总结出一些规律 (Kimberly et al., 2000; Kirsten et al., 2000; Stuart et al., 1995; Randtke 1988; Huck et al., 1991; Edwards 1997)。通过研究发现, 强化混凝过程中混凝剂的投加量是提高有机物去除率的重要影响因素, 另外温度、pH值等对此也有一定影响 (Edzwald et al., 1998; Edzwald et al., 1999; USEPA 1999)。

而且人们正在试图建立强化混凝过程中有机物的去除模式 (Edwards 1997)。

强化混凝去除水体有机物的机理研究 (Edzwald et al, 1998; Edzwald et al, 1999) 认为, 对于大多数金属盐混凝剂去除有机物的机理主要有两点: 1) 在低 pH 值时, 带负电性的有机物通过电中和作用同正电性的混凝剂水解产物形成不溶性化合物而沉降; 2) 在高 pH 值时, 投加高剂量混凝剂时, 金属水解产物对 NOM 的吸附。然而对于复杂反应形成的产物从不同粒度的角度进行分离分级研究的工作仍然不多, 尤其是混凝剂投加后一定条件下形成的胶体颗粒物往往会造成后续处理过程的问题如滤床的穿透与水头损失的增加等。

混凝剂类型的影响作用: 关于混凝剂类型对强化混凝影响的报道比较混乱, 有些报道认为铁盐混凝剂的 TOC 去除效果好于铝盐 (Edzwald et al, 1999) 有些则相反; 但是总体而言无机混凝剂的效果要好于有机合成混凝剂。造成不同效果的主要可能原因之一在于水温的影响作用, 以及有机物的特殊化学组成与分布特征。另外, 对于混凝剂形态组成的影响作用从物理、化学特征加以分析研究的工作仍然需要加强。

混凝剂投加量的影响作用: 强化混凝的最初想法就是投加较单独降浊度时更多的混凝剂以达到降低 TOC 的目的。但是有些报道指出, 如果调整到最优 pH 值, 强化混凝的混凝剂投加量可以接近常规混凝的投加量。

pH 值对强化混凝的影响作用: 一些研究认为对于混凝过程中有机物的去除而言, 混凝中 pH 值比混凝剂的投加量影响更大, 是有机物去除的决定性因素。对于铝混凝剂而言, 最适于有机物去除的 pH 值在 5.5~6.5 之间。尽管一般而言, 较低的 pH 值有利于有机物的去除, 但是在实际操作中, 混凝剂的类型、投加量、pH 值都必须同时考虑。

温度对强化混凝的影响作用: 低温对于常规混凝具有负面的影响作用。有研究显示, 低温并不影响 TOC 的去除, 但是对于分子量小于 1000 的低分子量有机物和色度起负面影响。温度的影响是复杂的, 低温可能造成水的粘度上升, 阻碍混凝剂的扩散和絮体沉降; 而且可以影响水解动力学平衡, 影响金属氢氧化物的形成; 另外影响水的离子积常数, 降低离子积常数, 从而降低水中氢氧根浓度。同时, 低温可能造成形成的絮体密实度较低、絮体

较小, 导致分离效果差。需要指出的是, 对于 TOC 去除过程的研究通常采用滤膜过滤加以表征, 从而一定程度上掩盖了不同条件下形成絮体的颗粒粒度分布以及絮体结构、沉降性能之间的差异。

水体中有机物含量和组成的影响作用: 对强化混凝存在一定的影响, 可能加大混凝剂投量影响沉淀效果等 (Edzwald et al, 1999)。随着强化混凝的推广, 强化混凝的副效应也逐步显现出来如腐蚀、残余铝、沉降性能变差、排泥量增大等问题。

近年来, 对强化混凝进行了更深入的研究突出体现在对水体有机物的深入认识; 有机物去除模式的研究; 对有机物去除手段的综合利用等。对于有机物的去除模式已经有一些初步的结果, 但是并不成熟, 正在发展完善之中。有机物去除不仅仅利用强化混凝作为手段, 已经有化学氧化、生物处理、过滤、吸附等众多方法, 各种方法各有所长, 目前集中在如何有效地、合理地配合使用这些手段。

随着对水体中有机物的特征以及对混凝过程研究的进一步深入, 强调提出了强化混凝的整体效果优化; 并且强化混凝的手段已经不再仅仅是控制 pH 值、提高投药量, 而是有许多种可行性的选择。优化混凝是在强化混凝的基础上提出的具有多重目标的混凝过程。

### 3 研究发展方向 (Development directions)

#### 3.1 混凝剂及其形态组成的重要性

近几十年来, 有关混凝剂化学、混凝过程化学的研究在各方面均取得了较大的进展, 使人们得以从分子水平探讨混凝过程及混凝剂自身化学形态 (包括溶液化学、颗粒与表面形态) 的分布与转化规律, 突出表现在混凝作用机理与 IPF 的研究生产与应用之中。对于传统无机盐混凝剂的作用机理自 20 世纪 60 年代的激烈争论后逐渐趋向物理观与化学观的统一, 认为其通过水解形态的吸附电中和、网捕架桥作用使水体颗粒物聚集成成长为粗大密实的絮体, 在后续流程中得以去除, 并建立了若干定量计算模式。同时对于 IPF 的作用机理也取得了一定的进展, 与传统药剂的行为特征和效能之间的区别逐步得到明确 (Wang 2002; Benschoten 1990)。然而, 有关无机高分子絮凝剂 (IPF) 作用机理的认识很大程度上仍停留在假设推测基础上, 缺乏实证性的理论研究, 尤其是混凝剂投加后的形态转化规律。同时现有 IPF 为各种形态并存的混合体系, 其作

用机理显然为各种形态协同作用的结果. 如何明确不同形态、粒度大小、荷电特性所相对应的混凝作用机制, 仍有待于深入的实验研究来阐明.

投药量的影响作用, 需要在明确常规药剂、纳米絮凝剂 (Al<sub>3</sub>的含量在 70%以上) 以及工业聚合铝的不同作用特征基础上, 补充不同有机高分子絮凝剂的作用. 进行有机高分子絮凝剂的选择, 型号种类、分子量、荷电特征的影响作用研究. 进一步在恒定投药量下, 考察不同有机高分子絮凝剂及其投药量的影响作用. 同时结合不同投药量下, 考察不同 pH 的影响作用, 明确混凝剂的形态生成与转化特征及其在不同混凝过程中所发挥的不同作用机制.

随着混凝剂作用机理的深入研究, 尤其是混凝剂投加后的形态转化规律得到逐步明确. 对于既定水系和水质条件 (包括如预氧化、预加酸碱等前处理过程所引起的水质变化) 如何明确不同形态、粒度大小、荷电特性所相对应的混凝作用机制, 进行絮凝剂的优化与选择显得十分重要. 根据水体颗粒物、有机污染物等不同的水质目标, 优化筛选高效絮凝剂, 确立最佳工艺去除目标.

### 3.2 反应器与反应条件的重要性

混凝过程是集众多复杂物理化学乃至生物反应于一体的综合过程. 在既定条件下, 包括诸如水溶液化学、水力学、不断形成与转化的絮体之间或碰撞或黏附或剪切等物理作用及其微界面物理化学过程等. 混凝技术的高效性取决于高效絮凝剂、与之相匹配的高效反应器、高效经济的自动投药技术与原水水质化学等多方面的因素. 不同絮凝剂表现出不同的混凝特性如与有机物的反应特性以及水力条件的要求等, 从而要求与之形态分布与反应特征相适应的高效反应器. 对反应器的组成结构、水力条件、反应过程控制进行相应的优化, 以达到反应过程的最优化控制, 与特定目标污染物去除的进一步强化.

混凝研究的根本出发点在于水体颗粒物的微界面接触絮凝过程与作用机理的深入研究. 传统的絮凝理论是双向碰撞结成粗大絮团加以分离, 这种作用机理不能充分发挥纳米絮凝剂和微界面的相互作用优势. 现代水处理工艺中有各种技术单元涉及纳米污染物与微界面的吸附絮凝作用, 例如拦截沉淀, 微絮凝深床过滤, 絮凝溶气气浮, 超滤膜污染极化, 生物活性污泥, 新纳米材料吸附催化等等. 它们的共同规律是利用微界面促进污染物的絮凝与

聚集, 共同的作用机理是界面接触絮凝. 目前尚缺乏深入研究. 界面接触絮凝理论则是经电中和脱稳, 单向趋近微界面, 以势能峰第二极小值理论为基础建立量化计算模式. 这种理论将有助于开发更高效的操作单元, 缩短工艺流程, 节省药剂及费用, 特别是可以为难处理的纳米污染物提供新的分离技术原理. 因此, 混凝体系中的微界面反应过程、形态变化和作用机理已成为环境科学与技术研究的核心内容之一, 推动着这一领域向更深入层次发展.

对于混凝工艺过程需要进一步探讨拦截絮凝、气浮、搅拌方式等的不同影响作用, 对于不同水质状况的适应性与最优工艺条件 (如搅拌强度与反应时间等). 明确絮体的形成机制、控制方式与强化工艺, 以达到对于原始水体颗粒物以及混凝过程形成的颗粒物的最优去除, 相应的达到对有机物的优化去除.

基于混凝过程中水质参数的变化, 絮体结构的形成与物化特性而相继开发了多种形式的自动监控与投药控制技术如传统的混凝烧杯试验以明确水质—药剂计量关系, 基于颗粒物荷电特性的流动电流检测器、胶体滴定法与 Zeta 电位测定, 基于絮体形成和结构特性的单因子投药控制和 CCD 技术的应用以及多类颗粒计数仪等. 对于这些技术的选择使用和优化, 可以进一步强化水处理过程的控制, 达到工艺操作的最优化.

### 3.3 原水水体颗粒物与有机物的影响作用

对于我国不同水体中水体颗粒物、有机物的分布与转化规律需要开展深入系统的研究, 重点对深圳、广州、北京、天津、上海的水源及水处理过程进行对比研究, 建立完整系统的数据库, 揭示水源水质的特征与相应的变化规律. 进一步针对模拟体系, 如腐殖酸, 富里酸, 溶解性有机物, 蛋白质, 多糖类, 以及降解有机物如草酸, 典型工农业污染物等的强化或优化混凝过程加以研究. 明确有机物的去除与转化特征, 探索其强化去除工艺条件, 探求不同有机物的消毒副产物的形成特征与控制条件. 建立相应的有机物的强化去除模式.

传统的工艺着重于粘土颗粒物、天然腐殖酸等浊度、色度特征, 而随着环境污染的日益严重和技术研究的深入, 对于水质的影响逐渐得到重视. 不断变化的水质, 以及水体中存在的和人工合成的纳米污染物成为水处理研究中的重要对象. 在建立水源水质数据库基础上, 根据水质变化的主体特征如

有机物 (TOC)、低温低浊、高温高藻、微污染特征, 碱度高, 溶解性物质等不同的水质条件与变化特征来决定后续工艺的选择. 同时表现在不同处理目标的确立与工艺协同优化选择.

### 3.4 优化混凝集成技术

对于一既定的水质体系, 在水质特征与变化规律研究基础上, 如何进行混凝过程的优化以及各单元技术之间系统性的优化集成, 形成优化混凝集成技术系统, 成为现代混凝技术研究中的前沿热点问题.

优化混凝集成技术的基本点是在原水水质变化特征基础上, 进行混凝剂的优化选择、混凝过程与反应器的高效适配以及自动监控技术的最优系统集成, 也即 FRD系统. 其基本原理在于高效的混凝剂需要与之相适应的高效反应器, 同时匹配以反应过程的自动监控与投药控制的自动化, 达到最大化地去除污染物和优化最终水处理成本.

但是, 仅仅明确了不同有机物的去除特征, 并不能保障工艺出水的安全性. 同时开展消毒副产物形成研究以及生物毒性的评估来优化微污染原水有机物的水处理过程显得十分必要. 为了确保饮用水的安全性, 在掌握饮用水中此类物质的暴露水平和毒性的基础上, 开展工艺过程去除机制与转化特征的研究以及相应毒性的变化显得十分迫切. 以化学分析和生态毒性为指标, 重点评价原水以及混凝工艺和优化工艺处理的生态安全性, 完善优化混凝工艺处理的毒性评价方法和指标体系, 明确优化混凝集成工艺的有机物去除与控制特征.

### 3.5 强化 优化混凝的总体目标

通过对典型水源以及结合不同水司对强化混凝的研究, 吸取国外相关研究的经验教训, 提出我国强化混凝与优化混凝的国家目标与切实可行的方案. 因此, 提出具体优化混凝 (或强化混凝) 4个阶段措施: 进行常规指标与特殊指标的综合研究, 揭示水源水质的特征与相应的变化规律, 建立系统完整的数据库; 应用不同形态组成的混凝剂同时配合助凝剂的使用, 探索强化混凝效果与可行的工艺条件; 在进一步分析水质特点和水质规律的基础上, 深入研究混凝机理, 探寻有效的强化手段和方法, 结合研究结果合理设计处理工艺和强化处理系统, 引入先进的工艺监控技术, 提高颗粒物与污染物的处理水平以及最终出水的水质安全可靠; 通过系统分析, 总结提炼国家目标与优化 (强化) 混凝的标

准方法.

### References

- Babinof 1979. Discussion about Water Coagulation [M]. Beijing Chinese Press of Architecture Engineering (in Chinese)
- Benschoten Van J, Edzwald JK 1990. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. I. Hydrolytic reactions of aluminum and polyaluminum chloride. J. Water Res 24(12): 1519
- Chang Q et al 1992. Coagulation mechanism (2nd edition) [M]. Lanzhou: Lanzhou Press of Railway Institute (in Chinese)
- Dobias B 1994. Coagulation and Flocculation Theory and Applications [M]. New York: Marcel Dekker
- Edwards Marc 1997. Prediction Doc Removal During Enhanced Coagulation. J. AWWA 89(5): 78-89
- Edzwald JK, Tobiasson J E 1998. Enhanced versus Optimized Multiple Objective Coagulation [A]. Chemical Water and Wastewater Treatment Q. New York: Springer 113-124
- Edzwald J K, Tobiasson J E 1999. Enhanced Coagulation: US Requirement and A Broader View. J. Water Science & Technology 40(9): 63-70
- Fan J C 1992. Coagulation Technology (1st edition) [M]. Beijing: Chinese Environmental Sciences Press (in Chinese)
- Hahn H H, Summ W 1968. Kinetics of coagulation with hydrolyzed Al (III) [J]. J Coll Interf Sci 28: 133
- Huck P M, Fedorack P M, Anderson W B 1991. Formation And Removal of Assimilable Organic Carbon During Biological Treatment [J]. AWWA 83(12): 69-90
- Ives K J 1978. The Scientific Basis of Flocculation [M]. Netherland: Silt hoff & Noordhoff
- Kimberly Bell-Aly, Morieza Abbaszadegan 2000. Conventional and Optimized Coagulation For Non Removal [J]. AWWA 92(10): 44-58
- Kirsten N, Exall Gary, Vanbon W 2000. Using Coagulants To Remove Organic Matter [J]. AWWA 92(11): 93-102
- Ma Q S et al 1988. Coagulation chemistry and coagulants (3rd edition) [M]. Beijing: Chinese Environmental Sciences Press (in Chinese)
- Particle separation specialist groups 2000. Removal of particles from dams and reservoirs [A]. Proceedings of WA international conference on particle separation Q. WA
- Particle separation specialist groups 2003. Nano and microparticles in water and wastewater treatment [A]. Proceedings of WA international conference on particle separation Q. WA
- Particle separation specialist groups 2005. Sustainable and innovative particle separation to meet MDG [A]. Proceedings of WA international conference on particle separation Q. WA
- Randke Stephen J 1988. Organic Contaminant Removal by Coagulation And Related Process Combinations [J]. AWWA 80(5): 40-56
- Stuart W, Krasner Gary Amy 1995. Jar-Test Evaluations Of Enhanced Coagulation [J]. AWWA 87(10): 93-107
- Summ W 1987. Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface [M]. Wiley-Interscience

- Stumm W, Morgan J J 1962. Chemical aspects of coagulation [ J ]. JAWWA 54: 971
- Stumm W, O'Melia C R 1968. Stoichiometry of coagulation [ J ]. JAWWA 60: 514—539
- Stumm W. 1990. Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters [ A ]. Environmental Science and Technology: A Wiley-Interscience Series of Texts and Monographs [ C ]. New York: John Wiley Scientific Publication
- Tang H X, Qian Y, Wen X H, et al. 1999. Characteristics and Control Technology of Particles and POPs in Water ( Part A ). Beijing: Chinese Environmental Sciences Press ( in Chinese)
- Tang H X. 1965. Vision from colloidal chemistry for coagulation mechanism of  $K_2Al_2(SO_4)_2 \cdot 13H_2O$  removing high turbidity water [ J ]. Journal of Chinese Civil (1): 45—55 ( in Chinese)
- Tang H X. 1999. Views about Water Resource Problems in 21 th Century [ J ]. Newton—Science Kingdom (8): 3—3 ( in Chinese)
- USEPA. 1999. Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual [ M ]. EPA 815-R-99-012
- Wang D S, Tang H X, Gregory J. 2002. Relative importance of charge-neutralization and precipitation during coagulation with IPF-PACl: Effect of sulfate [ J ]. ES&T 36(8): 1815—1820
- Wang D S. 1999. Mechanism and Compute Model for Inorganic Polymer Flocculants ( IPF) [ D ]. Beijing: ResCenter for Eco-Envir Sci CAS ( in Chinese)
- Yao C H. 1991. Coagulants and Flocculants ( 1st edition) [ M ]. Beijing: Chinese Environmental Sciences Press ( in Chinese)

## 中文参考文献

- 巴宾若夫. 1979. 论水的混凝 [ M ]. 北京: 中国建筑工业出版社
- 常青, 等. 1992. 絮凝原理 (第二版) [ M ]. 兰州: 兰州铁道学院出版社
- 范瑾初. 1992. 混凝技术 (第一版) [ M ]. 北京: 中国环境科学出版社
- 马青山, 等. 1988. 絮凝化学与絮凝剂 (第三版) [ M ]. 北京: 中国环境科学出版社
- 汤鸿霄, 钱易, 文湘华, 等. 1999. 水体颗粒物与难降解有机物的特性与控制技术 (上卷) [ M ]. 北京: 中国环境科学出版社
- 汤鸿霄. 1965. 浑浊水铝矾絮凝机理的胶体化学观 [ J ]. 中国土木工程, (1): 45—55
- 汤鸿霄. 1999. 对 21 世纪水资源问题的思考 [ J ]. Newton—科学世界, (8): 3—3
- 王东升. 1999. 无机高分子絮凝剂的作用机理与计算模式 [ D ]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心
- 姚重华. 1991. 混凝剂与絮凝剂 (第一版) [ M ]. 北京: 中国环境科学出版社