

固液共存氧化型聚硅酸铁(PSF-I)混凝剂的分析

付英^{1,2}, 于水利^{1*}, 付胜涛¹, 杨园晶¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 德州学院, 德州 253023)

摘要: 对自制的聚硅酸铁(PSF)进行改性, 加入高锰酸钾和稳定剂 M, 制备出固液共存氧化型聚硅酸铁(PSF-I)混凝剂, 用滤纸将 PSF-I 过滤, 并对 PSF-I 滤液及 PSF 进行紫外吸收(UVA)全波长扫描及前两者的混凝实验, 然后将 PSF-I 与 PSF、聚合硫酸铁(PFS)进行混凝对比研究, 最后对 PSF-I 的混凝性能随储存时间的稳定性进行探讨。结果表明, 高锰酸钾的加入改变了 PSF 的微观结构, 使 PSF 的形态尺寸增大, 导致 PSF-I 中 Fe^{3+} 离子的 UVA 特征峰比 PSF 高, 并且保存了独立的高锰酸钾特征吸收峰(530nm)。PSF-I 中的固相起到初级核子作用, 有利于絮体成长。PSF-I 的最佳投药量为 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 PSF-I 滤液的最佳投药量为 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。PSF-I 是通过混凝吸附和催化氧化功能共同实现对有机物的去除, 而 PSF 和 PFS 仅是通过常规的混凝吸附去除部分有机物, 去除机理有本质的区别。

关键词: 聚硅酸铁; 氧化改性; 固液共存; 紫外扫描; 混凝性能

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2061-06

Analysis of Solid-Liquid Oxidizing Poly Silicic Ferric Sulfate (PSF-I)

FU Ying^{1,2}, YU Shuili¹, FU Sheng-tao¹, YANG Yuan-jing¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Dezhou University, Dezhou 253023, China)

Abstract: A new type of inorganic coagulant, solid-liquid oxidative poly silicic ferric sulfate(PSF-I), was prepared by adding KMnO_4 and stabilizer M to poly silicic ferric sulfate(PSF). The species characteristics of PSF-I, the filtrate of PSF-I and PSF with spectrophotometer, and coagulation performance of PSF-I and the filtrate of PSF-I with jar tests were explored, respectively. Coagulation efficiency of PSF-I was studied compared to that of PSF and poly ferric sulfate(PFS), and the effect of storage time on coagulation performance of PSF-I was investigated. The results show that KMnO_4 added to PSF modifies the microstructure of PSF, increasing species size of PSF and making UVA characteristic peaks of Fe^{3+} ion in PSF-I higher than that in PSF. There exists KMnO_4 unattached in PSF-I. The solid phase in PSF-I is a kind of primary nucleus for building up flocs. The optimal dosage with PSF-I is $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, in comparison with $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ by PSF-I filtrate. The removal of natural organic matters(NOM) is not only caused by adsorption/charge neutralization and coprecipitation but also by oxidation using PSF-I as coagulant, while to PSF and PFS, adsorption/charge neutralization and coprecipitation is the only coagulation mechanism.

Key words: PSF; oxidative modification; solid-liquid; UVA spectrum; coagulation efficiency

饮用水常规工艺主要是去除水源水中的悬浮物、胶体杂质和细菌, 但是工农业的迅猛发展使水体污染日益严重, 水中有害有机物和无机物逐年增多, 对人体健康造成无可估量的损失。据估计, 世界上有 80% 的疾病与水有关^[1]。

常规饮用水处理工艺只能去除水中有机物的 20%~30%, 并且由于溶解性有机物(DOM)的存在, 不利于破坏胶体的稳定性而使浊度去除效果也明显下降, 仅为 50%~60%^[2]。因此如何高效去除有机物而又不提高成本是研究的重点^[3,4]。强化混凝是应用最广的脱除有机物方式^[5], 其中高效混凝剂的研究是热点之一^[6~8]。铁盐混凝剂在除有机物方面占有优势已经得到公认^[9~11], 聚硅酸铁(PSF)是上世纪 90 年代初人们开始涉足开发的 1 个新品种^[12], 具有无毒、低成本、利于有机物去除等特性,

本文以 PSF 为基体, 首次制备出固液两相共存氧化型聚硅酸铁(PSF-I)混凝剂, 并对其固、液相进行详细分析, 探讨其去除有机物的效能和机理, 最后对比研究了 PSF-I 与 PSF、聚合硫酸铁(PFS)去除有机物的性能, 为 PSF-I 的进一步发展提供可靠的依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与材料

UV-2552 紫外/可见分光光度计(日本), 数显式 pHB3 型 pH 计(上海), MY3000-6K 型自动控制六联搅拌机(湖北), AQ2010 浊度仪(美国), T6 新

收稿日期: 2005-09-02; 修订日期: 2005-11-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418500)

作者简介: 付英(1970~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为混凝剂的制备。

世纪紫外/可见分光光度计(北京). 水玻璃($\text{SiO}_2=26\%$, 模数 $=3.16$, $\rho=1.36\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$)、钛白粉副产品硫酸亚铁(90%)、浓硫酸、高锰酸钾、氯酸钠均为工业级, 硫酸铁、氯化铁为分析纯, 实验用水为去离子水.

1.2 混凝剂的制备

(1) 活化硅酸的制备 采用酸性条件制备活化硅酸. 将水玻璃稀释到 SiO_2 为 9%, 在高速搅拌条件下缓慢加入到 20% 的硫酸溶液中, 控制 pH 值为 2.5~3.5, 室温下聚合 2~4h, 制得半成品活化硅酸.

(2) 聚硅酸铁(PSF)的制备^[13] 采用酸性条件合成 PSF. 在 25~55℃及中速搅拌条件下, 将 35.21g 硫酸亚铁溶解到稀硫酸中, 并与活化硅酸快速混合, 加入 0.9g 氯酸钠, 继续搅拌 30min, 熟化 100min, 稀释, 制得透明棕黄色液体 PSF, 总 Fe 为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=1.55.

(3) 固液共存氧化型聚硅酸铁(PSF-I)的制备 在 25~55℃及中速搅拌条件下, 将 35.21g 硫酸亚铁溶解到稀硫酸中, 并与活化硅酸快速混合, 加入 0.9g 氯酸钠, 反应一段时间后加入 0.2g 高锰酸钾和稳定剂 M, 停止搅拌, 熟化 100min, 稀释, 制得紫色液体 PSF-I, 总 Fe 为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=1.75.

1.3 混凝剂紫外吸收(UVA)扫描曲线

用中速定性滤纸过滤 PSF-I, 滤后样品 PSF-I 滤液作为无固相样品, 未过滤的 PSF-I 作为固液共存样品, 将 PSF、PSF-I 及 PSF-I 滤液分别稀释 400 倍, 在波长范围为 190~700nm 内进行全波长扫描.

1.4 烧杯混凝对比实验

1.4.1 PSF-I 与 PSF-I 滤液的混凝效果对比

(1) 实验水样取自比较浑浊的松花江春季水, 为验证样品对各种水质的处理能力, 采用 2 种水样进行实验, 一种水样是将松花江水自然沉降 24h 后取上清液, 浊度和有机物共存, 浊度为 41NTU, UV_{254} 为 0.162 cm^{-1} , 温度为 24℃; 另一种水样是将松花江水自然沉降 10d 后取上清液, 基本是由少量浊度和溶解性有机物组成, 浊度为 6.1NTU, UV_{254} 为 0.152 cm^{-1} , 温度为 24℃. 投药浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 有效成分与下面的投药量一样, 均以 Fe 计.

将 1L 水置于六联搅拌机上, 固定混凝剂投量, 快速搅拌瞬间投加混凝剂, 并于 30s 设置第 2 次清洗投加. 搅拌程序为: 快搅 200 r/min, 1min; 慢搅梯度为 60 r/min, 2min, 40 r/min, 3min, 20 r/min,

5min; 沉降不同时间, 在液面下 2cm 处取上清液 200mL, 用浊度仪直接测定上清液浊度, 将剩余上清液用 $0.45\mu\text{m}$ 的膜过滤后用分光光度计测定 UV_{254} .

(2) 对(1)中沉降 32min 的上清液进行 UVA 扫描, 进一步观察 PSF-I 与 PSF-I 滤液对有机物的去除效果.

1.4.2 PSF-I 与 PSF、PFS 的混凝效果对比

将松花江水沉降 12h 后作为实验水样, 水质情况为: 浊度 25~27NTU, 温度 21℃, UV_{254} $0.128\sim0.157\text{ cm}^{-1}$, 混凝搅拌条件、分析方法同 1.4.1(1).

1.4.3 储存时间对 PSF-I 混凝稳定性的影响

为验证储存时间对 PSF-I 混凝性能的影响, 将存放不同时间的 PSF-I 稀释为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后置于 4℃ 的冰箱中陈化, 并在混凝实验中使用, 实验水样性质、搅拌条件同 1.4.2.

2 结果与讨论

2.1 混凝剂 PSF 与 PSF-I、PSF-I 滤液的 UVA 扫描曲线对比

如图 1(a) 所示. 为证明 PSF 的 UVA 特征吸收峰是何种离子引起的, 做 PSF、合成原料及相关样品的 UVA 扫描曲线的对比, 如图 1(b) 所示. 由图 1(b) 看出, 硫酸亚铁和活化硅酸没有特征峰, 280~320nm 内的峰位是 Fe^{3+} 离子的特征峰. 扫描时将混凝剂稀释 400 倍, 这时 Fe^{3+} 离子自发水解, Fe^{3+} 离子半径为 $60\text{ pm}^{[14]}$, 有较大的电荷半径比及较高的正电场, 水解速度快. 一般来讲, Fe^{3+} 离子水解后形态及电荷密度都发生变化, 会导致吸收峰削弱或消失. 单 Fe^{3+} 离子或 Fe^{3+} 的低聚合物水解速度快, 而中聚物或高聚物中的 Fe^{3+} 水解慢, 这会造成特征峰强度的不同变化. 硫酸铁中单 Fe^{3+} 离子占大部分, 水解快, 所以 Fe^{3+} 特征吸收峰比 PSF 低, 硫酸铁基线较高是因为 Fe^{3+} 离子水解快导致溶液浑浊所致. PSF 加氯化铁后吸收峰反而降低, 因为氯化铁的加入使样品 pH 值下降, 中聚物和高聚物解聚, 生成更多的单 Fe^{3+} 离子或 Fe^{3+} 的低聚物, 水解速度加快, 导致峰值强度下降. 综上所述, 可以从 UVA 特征峰的强度变化定性看出 Fe^{3+} 离子在混凝剂中的络合情况.

由图 1(a) 看出, 改性后的 PSF-I 中 Fe^{3+} 离子特征峰升高, 说明单 Fe^{3+} 离子或 Fe^{3+} 的低聚合物减少, 可能因为高锰酸钾发生氧化还原反应后的各种价态产物参与硅铁间的络合, 聚合物形态尺寸增大, 水解变慢. PSF-I 滤液的吸收峰进一步升高, 说明

PSF- I 中的固相对 Fe^{3+} 离子的水解速度有一定影响,微固相可能加速了 Fe^{3+} 的水解. 还可以看出, PSF- I 中有独立的高锰酸钾存在(特征吸收峰为

530nm), 并且 PSF- I 比 PSF- I 滤液的高锰酸钾含量高, 可能有少许附着在固相上的高锰酸钾被过滤掉了, 这也是前者去除有机物效果较好的原因之一.

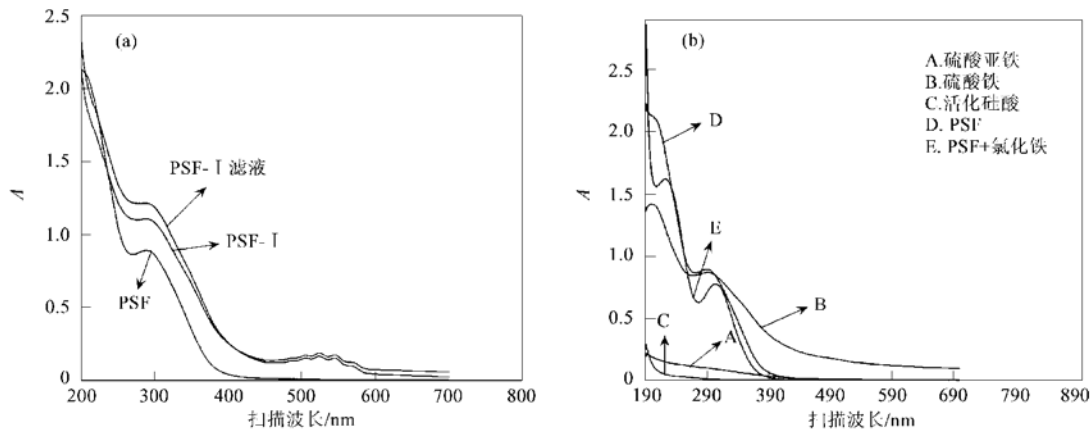


图 1 混凝剂 UVA 的扫描曲线
Fig. 1 UVA curves of different coagulants and raw materials

2.2 PSF- I 与 PSF- I 滤液的混凝效果对比

2.2.1 沉后水余浊、UV₂₅₄去除率与投药量、沉淀时间的关系

由表 1 看出, 低投量($6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时, PSF- I 滤液比 PSF- I 除浊效果好, 因为 PSF- I 处理后水的色度比 PSF- I 滤液偏高, 影响透光率, 导致浊度上升, 另外 PSF- I 是固液两相共存混凝剂, 投药量如果不能使杂质颗粒完全脱稳, 固相就会散落在水体中, 影响浊度的去除. 原水浊度为 41NTU 时, 低投量下 PSF- I 滤液的余浊随沉淀时间变化很大, 而 PSF- I 变化很小, 说明 PSF- I 滤液产生的絮体密度小, 沉降速度慢; 原水浊度为 6.1NTU 时, 2 个样品

的余浊均不随沉淀时间变化, 表明絮体密度大, 同时也说明产生的絮体状况与水质有关. 不同原水状况产生的不同絮体情况说明 PSF- I 适应水质能力比 PSF- I 滤液强.

由表 1 还看出, 投药量比较大时($> 9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 2 种原水浊度下 PSF- I 的除浊效果都比 PSF- I 滤液略佳, 说明 PSF- I 中的固相起到初级核子作用, 有利于絮体成长, 形成的较大絮体能充分发挥卷扫絮凝功能, 除浊效果好. 2 种原水浊度下, PSF- I 的最佳投药量为 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 PSF- I 滤液为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最佳投药量的确定是根据完整的混凝数据得出的, 由于篇幅关系其它投药量省略.

表 1 沉后水余浊与沉淀时间、投药量的关系/NTU
Table 1 Relationships between settling time, dosage and residual turbidity/NTU

原水浊度 /NTU	沉淀时间 /min	PSF- I			PSF- I 滤液		
		$6/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$9/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$12/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$6/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$9/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$12/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
41	10	39	0.9	0.9	40	1.2	0.7
	32	37	0.8	0.6	27	1.0	0.9
6.1	10	36	0.7	0.7	20	1.2	0.7
	32	34	0.4	0.8	20	1.1	0.6

由表 2 看出, 原水浊度为 41NTU 时, PSF- I 滤液沉淀 10min 的 UV₂₅₄去除率比 PSF- I 效果好, 沉淀 32min 时, 情况正好相反. 在余浊随沉淀时间变化很小时, PSF- I 滤液的 UV₂₅₄去除率随沉淀时间延长而降低, 而 PSF- I 却稳定增加, 尤其在投药量为 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去除率增加了 8% 左右, 说明 PSF- I 滤液在沉淀过程中释放了部分溶解性有机物, 这和浊

度去除是一致的, 说明絮体密度小、松散, 混凝剂和杂质(附着大量有机物)的结合不紧密. 而 PSF- I 由于存在起初级核子作用的固相而形成的絮体结实、牢固, 破碎几率小.

由表 2 还看出, 当投药量 $> 9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随投药量的增加, 余浊变化很小的情况下, PSF- I 与 PSF- I 滤液的 UV₂₅₄去除率却显著提高, 说明高锰

表 2 沉后水 UV₂₅₄去除率与沉淀时间、投药量的关系/%

Table 2 Relationships between settling time, dosage and UV₂₅₄ removal rate/%

原水浊度 /NTU	沉淀时间 /min	PSF-I			PSF-I 滤液		
		6/mg·L ⁻¹	9/mg·L ⁻¹	12/mg·L ⁻¹	6/mg·L ⁻¹	9/mg·L ⁻¹	12/mg·L ⁻¹
41	10	40.1	58.6	77.2	48.1	65.4	79
	32	45.7	66.7	78.4	25.9	57.4	77.8
6.1	10	9.6	65.0	79.5	0	62.6	78.9
	32	5.4	65.7	75.9	5.4	63.8	79.0

酸钾和 PSF 发生了极其复杂的反应, 锰的各种氧化态同时并存, 并且和混凝剂中一些还原性物质反应可能生成了具有氧化性的溶解性物质, 比如 MnO_4^- 可能与 Cl^- 离子反应生成 ClO_4^- , KMnO_4 自分解反应放出 O_2 , KMnO_4 发生氧化反应后生成的具有一定氧化性的不同价态物质等, 这些氧化性物质(或在微小固相催化剂存在下)继续在水体中发挥氧化作用, 改善残余有机物的表面性质, 使其易于和絮体结合, 导致余浊变化很小而 UV_{254} 去除率却明显提高. 原水浊度为 6.1NTU 时, UV_{254} 去除率随沉淀时间变化很小, 说明有机物去除与原水浊度关系很大.

2.2.2 PSF-I 与 PSF-I 滤液混凝沉后水的 UVA 扫描曲线对比(沉淀 32min)

由图 2 看出, 松花江水样的 UVA 曲线没有明显特征, 只是单纯随波长增加而降低(PSF-I 9 表示投药量为 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 依次类推). 一般来说, 若在 210~250nm 范围有强吸收带(K 吸收带)可能含有共轭双键, 若在 260~300nm 范围有中强吸收带则是苯环 B 吸收带的特征^[15], 图 2 表现出水样中有弱的带有苯环结构的有机物(腐殖酸). 不同原水浊度下, 投药量为 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PSF-I 滤液去除有机物的效果明显优于 PSF-I, 但是随投药量的增加,

PSF-I 曲线的下降幅度大于 PSF-I 滤液, 所以导致投药量为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 2 条曲线几乎重叠, 尤其在原水浊度为 6.1NTU 时, PSF-I 滤液在投量增加后曲线位置几乎没有变化, 这说明 PSF-I 中存在的微固相可能起到催化氧化作用, 并有利于 PSF-I-有机物初级核子的形成, 投药量越大, 这种作用越大, 所以随投药量增加 PSF-I 去除有机物效果显著提高. 一般来讲, 波长 $> 295\text{nm}$ 是指含有一个简单非共轭的并含有未成键的发色团, 如羰基、硝基等(往往是 $n-\pi^*$ 跃迁产生的吸收带), 以及可能存在长共轭发色基团或是稠环化合物^[15]. 从图 2 中可以明显看到投药量增加时该范围的吸光值上升, 说明投药量的增加会导致此类化合物去除效率的降低. PSF-I 滤液的这个波长发生红移, 比如原水浊度为 41NTU 时, 投药量为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸光值比 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸光值升高的波长为: PSF-I 是 285nm, PSF-I 滤液是 295nm, 说明 PSF-I 中存在的固相不利于对此类化合物的去除, 这与原水浊度为 6.1NTU 的趋势一致. 总之, PSF-I 对共轭双键或苯环结构的有机物(腐殖酸)去除效果良好, 但是不利于羰基、硝基以及长共轭发色基团或是稠环之类化合物的去除.

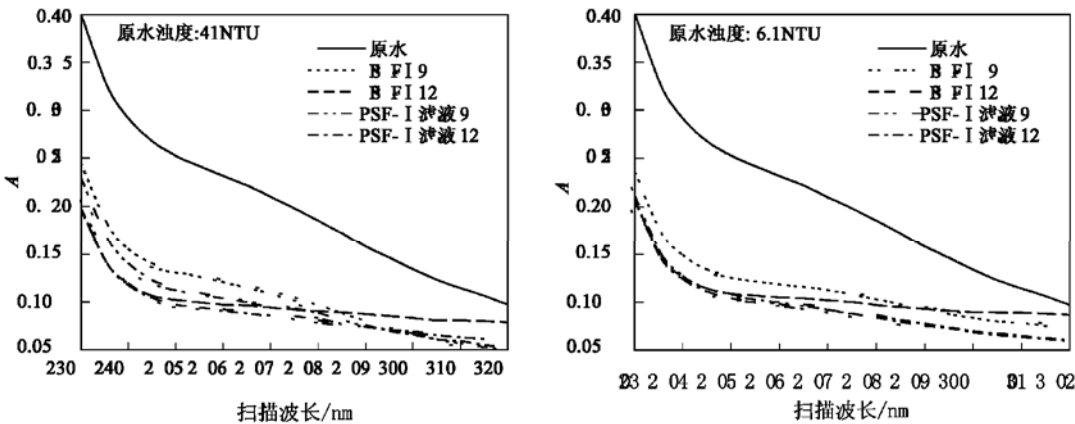


图 2 投药量对去除有机物影响的对比

Fig. 2 Comparison of the effects of dosage on the removal of organic matters with PSF-I and PSF-I filtrate

2.3 PSF-I 与 PSF-PFS 对 DOM 去除效果的对比

如图 3 所示, UV_{254} 去除的顺序为 PSF-I >

PSF > PFS, 投药量为 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及沉淀 30min 时, PSF-I 的 UV_{254} 去除率达到 60.8%, PSF 为 49%, 而 PFS 仅为 33.6%; 沉淀 10min 时, UV_{254} 去除率要达到 50%, PSF-I 需投药 $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PSF 需 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 PFS 需 $10.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 还可以看出, 沉淀时间对不同混凝剂的 UV_{254} 去除率影响不同, 对于 PSF-I 来说, 在达到一定投药量并沉淀 10min 时, 沉后水浊度(图略)变化很小, 但是 UV_{254} 去除率却随沉淀时间的延长而稳定增加, 而对于 PSF、PFS, 投药量小时是增加趋势, 在达到一定投药量($10.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)时与沉淀时间不再相关. 可以这样解释: 首先, PSF-I、PSF、PFS 的氧化还原电位(用 213 型铂电极及 232 型参比电极测定)分别为 1100mV、620mV、450mV, PSF-I 是具有高氧化功能的高分子混凝剂, 氧化作用持续发生在整个混凝过程, 改变了 DOM 的表面性质及存在形态, 使其转化为易被吸附的形态, 有利于继续吸附和沉积, 所以虽然余浊变化很小而 UV_{254} 去除率升高. 其次, 高锰酸钾及各种氧化产物部分地参与了硅铁间的络合, 形成更大的立体空间结构, 形态尺寸和表面积增加, 进一步强化了沉淀卷扫能力, 导致 DOM 去除效果的提高. 因此, PSF-I 强化了混凝功能, 使凝聚、絮凝过程更加复杂, 可以认为混凝机理是吸附/电中和、架桥、网捕卷扫与催化氧化协同作用共同实现对有机物的去除, 适应水质能力大幅度提高, 而 PSF、PFS 的氧化还原电位较低, 所以仅是通过常规的混凝吸附去除部分有机物, 二者去除机理有本质的区别.

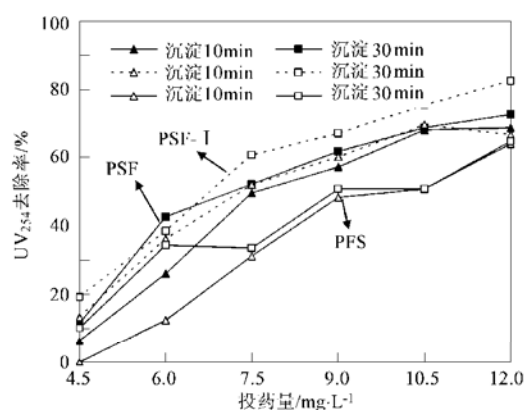


图3 投药量及沉淀时间对不同混凝剂去除 DOM 的影响

Fig. 3 Effects of dosage and settling time on DOM removal with different coagulants

由图 4 看出, 陈化 10d 内 UV_{254} 去除率略有升高, 之后稍下降, 接着继续升高, 总之, PSF-I 的储存时间对 PSF-I 的混凝性能影响不大, 说明 PSF-I

的微观形态比较稳定, 氧化性能随时间的增加没有降低, 可以推广应用.

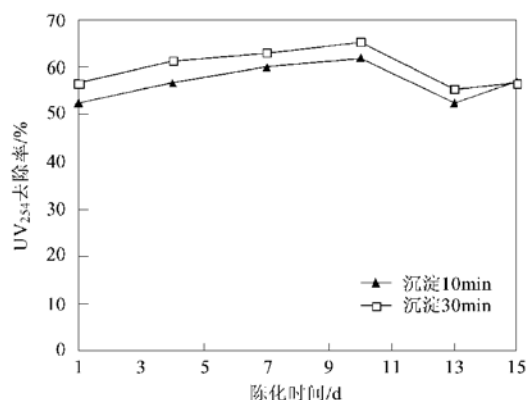


图4 陈化时间对 PSF-I 去除 DOM 的影响

Fig. 4 Effects of storage time on DOM removal with PSF-I

3 结论

(1) 高锰酸钾发生氧化还原反应后的各种价态产物参与了硅铁间的络合, 使氧化改性后的 PSF-I 中单 Fe^{3+} 离子或 Fe^{3+} 的低聚合物减少, 聚合物形态尺寸增大, 空间结构拓展, 并且存在独立的高锰酸根形态.

(2) PSF-I 里的固相起到初级核子作用, 有利于絮体成长, 并能充分发挥卷扫絮凝作用. PSF-I 的最佳投药量为 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 PSF-I 滤液为 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. PSF-I 对共轭双键或苯环结构的有机物(腐殖酸)去除效果良好, 但是不利于羰基、硝基以及长共轭发色基团或是稠环类化合物的去除.

(3) PSF-I 是具有高氧化功能的高分子混凝剂, 可能生成的具有氧化性的溶解性物质在微小固相催化剂(水合 MnO_2)存在下继续在水体中发挥氧化作用. 可以认为 PSF-I 的混凝机理是吸附/电中和、架桥、网捕卷扫与氧化协同作用共同实现对有机物的去除, 适应水质能力强, 而 PSF、PFS 的氧化还原电位较低, 因此仅是通过常规的混凝吸附去除部分有机物, 二者去除机理有本质的区别.

(4) PSF-I 的储存时间对混凝性能影响很小, 微观形态比较稳定, 氧化性能随时间的增加没有降低, 有实际推广价值.

参考文献:

- [1] Lewis W M, 张亚杰. 国外水处理新技术[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989. 59.
- [2] 童祯祯. 给水处理工程中的强化混凝技术[J]. 华东交通大学学报, 2004, 21(1): 12~16.
- [3] Christian V, Kimberly B, Eva L, et al. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its

- biodegradable fraction in drinking water[J]. *Wat. Res.*, 2000, **34**(12): 3247~ 3257.
- [4] Edwards M, Benjamin M M, Tobiason J E. Effects of ozone on coagulation of NOM using polymers alone and polymer metal salt mixtures[J]. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1994, **86**(1): 105 ~ 116.
- [5] James K, Edzwald, John E T. Enhanced coagulation: US requirement and a broader view[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, **40**(9): 63~ 70.
- [6] Sinsabaugh R L, Hoehn R C, Knoke W R, *et al.* Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulfate[J]. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1986, **78**(5): 74~ 82.
- [7] Chadik P A, Amy G L. Removing trihalomethane precursors from various natural waters by metal coagulants[J]. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1983, **75**(10): 532~ 546.
- [8] 潘碌亭, 肖锦, 赵建夫, 等. 新型高效氧化偶合絮凝剂 COF-1 的研制及其应用研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, **5**(6): 39~ 42.
- [9] Julien F, Gueroux B, Mazet M. Comparison of organic compound removal by coagulation-flocculation and by adsorption onto preformed hydroxide flocs[J]. *Wat. Res.*, 1994, **28**: 2567 ~ 2574.
- [10] Randtke S J. Coagulation of NOM: an overview of the science and US practice[J]. In *Proc. Workshop on NOM in Drinking Water*, Chamonix, France, 1993, **9**: 19~ 22.
- [11] Cheng W P, Chi F H. A study of coagulation mechanism of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method[J]. *Water Research*, 2002, **36**: 4583 ~ 4591.
- [12] Hasegawa T, Onotsuka T, Ehara, *et al.* Flocculation for water treatment and method for producing it[P]. *Eur Pat Appl*, EP 479 219 (CL. COZF 1/52), 1992-04-08. *JP Appl.* 90/260 591, 1990-10-01.
- [13] Tang H X, Stumm W. The coagulation behaviors of Fe(III) polymeric Species I. Preformed polymers in various concentrations[J]. *Water Research*, 1987, **21**(1): 115~ 121.
- [14] 武汉大学, 吉林大学. 无机化学[M]. (第三版). 北京: 高等教育出版社, 1994. 1023.
- [15] 林树昌, 曾泳淮. 分析化学(仪器分析部分)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994. 132.