

李春波,黄晓江,李萍,等.钙离子浓度响应下的微细气泡强化混凝机制[J].中国环境科学,2025,45(3):1290-1297.

Li C B, Huang X J, Li P, et al. Enhanced coagulation mechanism of fine bubbles in response to calcium ion concentration [J]. China Environmental science, 2025,45(3):1290-1297.

钙离子浓度响应下的微细气泡强化混凝机制

李春波¹,黄晓江¹,李萍¹,赵子昂³,张志强^{1,2},卢金锁^{1,2*} (1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西省环境工程重点实验室,陕西 西安 710055; 2.西安建筑科技大学,绿色建筑全国重点实验室,陕西 西安 710055; 3.浙江天和建筑设计有限公司,浙江 湖州 313000)

摘要:为进一步补充微细气泡共混凝工艺强化混凝效能机制及该工艺的工程应用潜力,本文探究了钙离子(Ca^{2+})浓度响应对微细气泡共混凝工艺强化去除腐殖酸(HA)的影响.研究表明,不同钙离子浓度响应下的微细气泡可以强化 HA 的去除效果,但不同循环时间下强化效果有所不同.当微细气泡循环时间恒定为 1min 时,混凝过程中微细气泡的参与可以通过强制聚合氯化铝(PACl)水解,提升溶液电位至等电点以及促进 HA 与 Ca^{2+} 之间的络合作用来强化 HA 的去除效能,且 HA 的去除效能随着 Ca^{2+} 浓度升高而升高,最高可相较于没有微细气泡存在时的常规混凝工艺提升约 42%.此外,随着微细气泡循环时间的延长,溶液 Zeta 电位逐渐提升,影响了 HA 的强化去除效能.上述研究结论为微细气泡强化混凝工艺应用于工程实践提供了数据支持与理论支撑.

关键词: 微细气泡; 混凝效能; 铝形态; 络合作用; 饮用水处理

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)03-1290-08

Enhanced coagulation mechanism of fine bubbles in response to calcium ion concentration. LI Chun-bo¹, HUANG Xiao-jiang¹, LI Ping¹, ZHAO Zi-ang³, ZHANG Zhi-qiang^{1,2}, LU Jin-suo^{1,2*} (1.Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2.National Key Laboratory of Green Building, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3.Zhejiang Tianhe Architectural Design Co., Ltd, Huzhou 313000, China). *China Environmental science*, 2025,45(3): 1290~1297

Abstract: In order to further supplement the mechanism of the enhanced coagulation efficiency of the fine bubble co-coagulation process and the potential of the process for engineering applications, this paper investigated the effect of calcium ion concentration response on the enhanced removal of humic acid (HA) by the fine bubble co-coagulation process. The results showed that the fine bubbles could enhance the removal of HA with different calcium ion concentration responses, but the enhancement effect was different with different circulation times. When the cycle time of fine bubbles was kept constant at 1min, the participation of fine bubbles in the coagulation process could enhance the removal efficiency of HA by forcing the hydrolysis of polyaluminum chloride (PACl), elevating the potential of the solution to the isoelectric potential, and promoting the complexation between HA and Ca^{2+} , and the removal efficiency of HA increased with the increase of Ca^{2+} concentration, and the removal efficiency of HA increased about 42% with the increase of Ca^{2+} concentration, and increased about 42% with the increase of Ca^{2+} concentration, and increased about 42% with the increase of Ca^{2+} concentration. The HA removal efficiency increased with increasing Ca^{2+} concentration, up to about 42% compared to the conventional coagulation process without the presence of fine bubbles. In addition, with the extension of the fine bubbles circulation time, the Zeta potential of the solution gradually increased, which affected the enhanced removal efficiency of HA. The above findings provide data and theoretical support for the application of the fine bubble co-coagulation process in engineering practice.

Key words: fine bubbles; coagulation efficiency; aluminum species; complex interaction; drinking water treatment

混凝基于电性中和、吸附架桥以及网捕卷扫等多种作用机制实现对以天然有机物(NOM)为主的有机污染物的去除^[1-2],是饮用水处理工艺流程中不可或缺的一部分,是关乎饮用水安全的第一道防线.对于常规金属盐混凝剂而言,其混凝效能依赖于金属盐混凝剂中优势物种的占比^[3-4].如具有高正电荷

的聚合物混凝形态和丰富比表面积的胶体形态的聚合氯化铝(PACl)而言,大部分高分子 NOM 可以通过单体 Al 或是低聚态 $\text{Al}(\text{Al}_3)$ 所发挥的电性中和作

收稿日期: 2024-08-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52470014)

* 责任作者, 教授, lujinsuo@xauat.edu.cn

用去除^[5],而相较之下难以有效去除的低分子 NOM 则需依靠中等聚合态 $Al(Al_b)$ 和高等聚合态 $Al(Al_c)$ 所发挥的吸附架桥与网捕卷扫作用^[6-7].因此对于使用 PACl 为混凝剂的常规混凝工艺而言,采用合适的技术手段来强制 PACl 水解以提高中高聚合态 Al 物种占比有益于提高低分子 NOM 的去除^[8-9],对保障饮用水安全具有重要意义.

现有的强制水解技术主要是通过向溶液中添加碱性试剂(如 NaOH)^[10],使溶液 pH 值分布不均,进而促进了需要较高 pH 值的八面体配位铝向四面体配位铝的转化以及促进了铝原子之间羟基桥连的发生^[11].为推动国家“十四五”期间的减污降碳协同增效战略,减少化学药剂在饮用水处理过程中的投加,现有研究利用微细气泡通过表面吸附溶液中氢氧根离子(OH⁻)而形成的碱性微界面的特性^[12],使微观界面存在两侧差异较大的 pH 值环境,以此驱动 PACl 的强制水解^[13-15].微细气泡强制 PACl 水解过程中,碱性微界面的形成有益于四面体配位铝($Al(OH)_4^-$)的产生,而酸性微界面的形成则有助于二聚体和三聚体的形成.这一过程推动了以 $Al(OH)_4^-$ 为核心,二聚体和三聚体为前驱体的优势中等聚合态(Al_b)中 Keggin- Al_{13} 的形成,亦或是推动了优势高等聚合态(Al_c)中 Al_{30} 的形成.

Ca^{2+} 是天然水体中最常见的硬度离子,其在混凝去除 NOM 的过程中起着重要作用^[16-17]. Ca^{2+} 作为金属离子所发挥的中和 NOM 负电荷的作用以及与 NOM 表面官能团所产生的络合作用能够有效缓解 NOM 浓度过高时对 PACl 水解的抑制作用^[18-19],进而促进混凝过程中对 NOM 的去除^[20-21].微细气泡共混凝工艺作为一种新工艺在面对复杂的水体环境时,势必要探究各种因素对其混凝效能的影响.因此,本研究以 NOM 中占比最多且分子量分布广泛的腐殖酸(HA)作为 NOM 的代表性污染物^[22-23],探究了不同钙离子浓度响应下,微细气泡共混凝工艺中目标污染物的强化去除效能变化,并从 PACl 水解物种分布、溶液 Zeta 电位以及络合作用角度分析了不同钙离子浓度响应下的污染物去除效能变化机制,以拓宽微细气泡共混凝工艺在水处理领域的应用方向.

1 材料与方法

1.1 试验用水及混凝剂特性

本研究所使用的包括 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 Na_2CO_3 、 HCl 、 $CaCl_2$ 、 $NaAc$ 、 $C_{12}H_8N_2$ 、 HCl 、 $NaOH$ 以及高岭土均为分析纯,购买自国药集团化学试剂有限公司.所用的 Ferron 试剂($C_9H_6INO_4S$)购自麦克林,腐殖酸(HA)购自 Sigma-Aldrich(53680,美国).

1.1.1 实验用水特性 将 1g HA 溶于 1L 0.1mol/L 的 NaOH 溶液中,搅拌 6h 获得 HA 储备液.为了去除 HA 储备液中不可溶解的杂质,用 $0.45\mu m$ 滤膜过滤 HA 储备液.之后移取 10mL HA 储备液于 1L 去离子水中使实验用水中的 HA 浓度达到 10mg/L(DOC 浓度为 $(6.06 \pm 0.18)mg/L$),并在实验用水中加入一定量的高岭土使实验用水浊度稳定在 6NTU 左右,并以 $CaCl_2$ 作为钙离子来源,以模拟水中钙离子的存在,其中不同分子量 NOM 水样($MW > 100kDa$ 和 $MW < 100kDa$)由压力驱动膜分离手段对混凝沉淀后出水筛分而来.

1.1.2 混凝剂特性 本研究以碱化度($[OH^-]/[Al^{3+}]$)为 2.0 的自制 PACl 作为实验所用的混凝剂.根据以往的研究报道^[24],分别将 22.4g 的 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 9.8g 的 Na_2CO_3 分别溶于一定超纯水中,在恒温水浴 $25^\circ C$ 以及磁力搅拌的作用下将溶解好的 Na_2CO_3 溶液缓慢滴加到 $AlCl_3$ 溶液中,并恒温搅拌 6h,定容后即可得到碱化度为 2.0 的 PACl 储备液.本实验所用的 PACl 铝形态分布如表 1 所示.

表 1 碱化度为 2.0 的 PACl 中铝形态分布特性

Table 1 Characteristics of aluminum morphology distribution in PACl with alkalinity of 2.0

碱化度 B = 2.0	Al_a (%)	Al_b (%)	Al_c (%)
	22.2 ± 0.2	59.5 ± 1.0	18.3 ± 0.7

1.2 微细气泡共混凝实验

与常规混凝工艺相比,微细气泡共混凝工艺(图 1)最大的区别在于混凝剂投加方式的不同.与常规混凝工艺直接投加 PACl 相比,微细气泡共混凝工艺中的 PACl 投加在含有 500mL 去离子水的气泡罐中,通过微细气泡发生器的自循环系统将其所产生的微细气泡与 PACl 和 Ca^{2+} 充分反应一定时间后将携带有 PACl 以及微细气泡的水溶液转移至混凝罐中,整个过程大约持续 45s.根据以往的研究将混凝罐中的搅拌程序设置为快搅(250r/min)1min,慢搅(50r/min)10min 以及沉淀 10min.

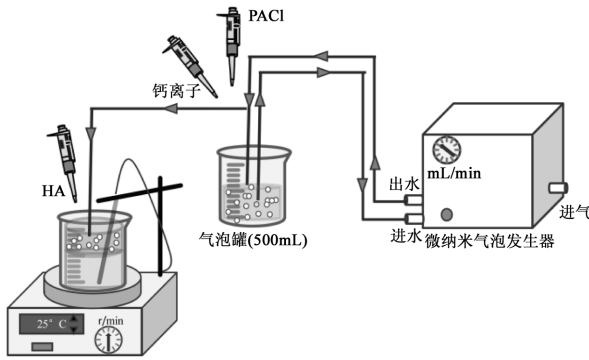


图1 微细气泡共混凝工艺实验装置

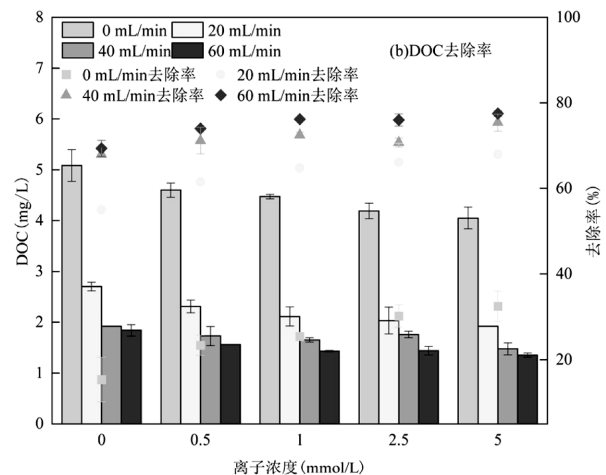
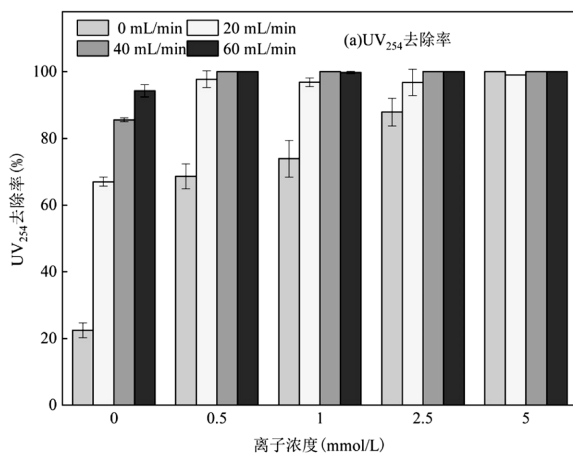
Fig.1 Experimental setup for co-coagulation process with fine bubbles

1.3 分析方法

UV₂₅₄ 采用 Hitachi U-3900 分光光度计检测,DOC 采用 Multi N/C 2100S TOC 分析仪检测,粒度及 Zeta 电位采用 Malvern Nano Zetasizer 纳米粒度仪与 Zeta 电位仪测定,EEMs 采用荧光分光光度计(F-7000)检测,红外光谱采用傅里叶变换红外光谱(Nicolet iS50)检测 PACl 水解形态采用 Al-Ferron 逐时络合比色法检测^[25]。

2 结果与讨论

2.1 钙离子浓度响应下的混凝效能变化

图2 微细气泡循环 1min 条件下不同 Ca²⁺浓度对 UV₂₅₄ 和 DOC 去除效率的影响Fig.2 Effect of different Ca²⁺ ion concentrations on UV₂₅₄ and DOC removal efficiency under fine bubbles circulation for 1min

2.2 不同微细气泡循环时间下的混凝效能变化

为进一步探究微细气泡共混凝工艺下钙离子对混凝效能的影响,研究了相同钙离子浓度下不同微细气泡循环时间对混凝沉淀出水中污染物去除率的

为探明不同钙离子浓度对微细气泡共混凝工艺强化 HA 去除效能的影响,本研究在 pH = 7 以及微细气泡循环时间恒定为 1min 的条件下,检测了不同微细气泡发生器进气流量(Q_g)以及不同钙离子浓度下混凝沉淀出水中 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除效率变化.从图 2(a)可以看出在没有微细气泡参与的常规混凝工艺(Q_g=0mL/min)过程中,UV₂₅₄ 的去除效率随着钙离子浓度的升高而升高.在微细气泡共混凝工艺中,钙离子的增加同样有助于 UV₂₅₄ 的去除.然而与常规混凝工艺不同的是,在相同的钙离子浓度梯度下,混凝过程中微细气泡的参与对 UV₂₅₄ 的强化去除更为显著.即当溶液中 Ca²⁺=0.5mmol/L 时,混凝沉淀后 UV₂₅₄ 可接近完全去除.

与此同时,混凝过程中钙离子浓度响应对 DOC 去除的影响趋势与 UV₂₅₄ 去除的影响趋势一致.如图 2(b)所示,混凝过程中有无微细气泡的参与下,DOC 的去除效率随钙离子浓度的升高而升高的同时,DOC 的去除效率同样随着微细气泡进气流量的升高而升高.当 Q_g=60mL/min 以及 Ca²⁺=5mmol/L 时 DOC 的去除效果最佳,DOC 的去除效率较相同工况下的常规混凝工艺可以提升 42%.以上结果表明,钙离子浓度响应下微细气泡的参与可以进一步提升混凝过程中 UV₂₅₄ 与 DOC 的去除效率.

影响.如图 3(a)所示,在 Ca²⁺=0mmol/L 和 Q_g=60mL/min 的条件下 DOC 的去除效率在微细气泡循环 1min 时达到最高(DOC 去除效率最高为 69%),后随微细气泡循环时间的延长 DOC 的去除效率出现了下降趋

势.同时,无论是分子量 $MW>100\text{kDa}$ 还是 $MW<100\text{kDa}$ 的 NOM,其浓度随循环时间的延长而提升.如图 3(b)所示,当添加 5mmol/L Ca^{2+} 后不同微细气泡循环时间下的 DOC 的去除效率呈现出相同的趋势.有所不同的是,虽然微细气泡循环时间超过 1min 后混凝效能有所下降,但与没有微细气泡参与的常规混凝工艺相比不同分子量 NOM 的去除效率均有所提

升,且钙离子的投加有助于 NOM 的强化去除.

图 3(c)表明,随着微细气泡循环时间的推进,污染物的荧光强度逐渐增强,从侧面验证了 DOC 的去除效率随循环时间的增加而降低.与此同时在每一个时间段添加 5mmol/L Ca^{2+} 后混凝沉淀出水中的荧光强度总是低于不添加 Ca^{2+} 的工况,这一实验结果与上述 DOC 的去除效率变化情况一致.

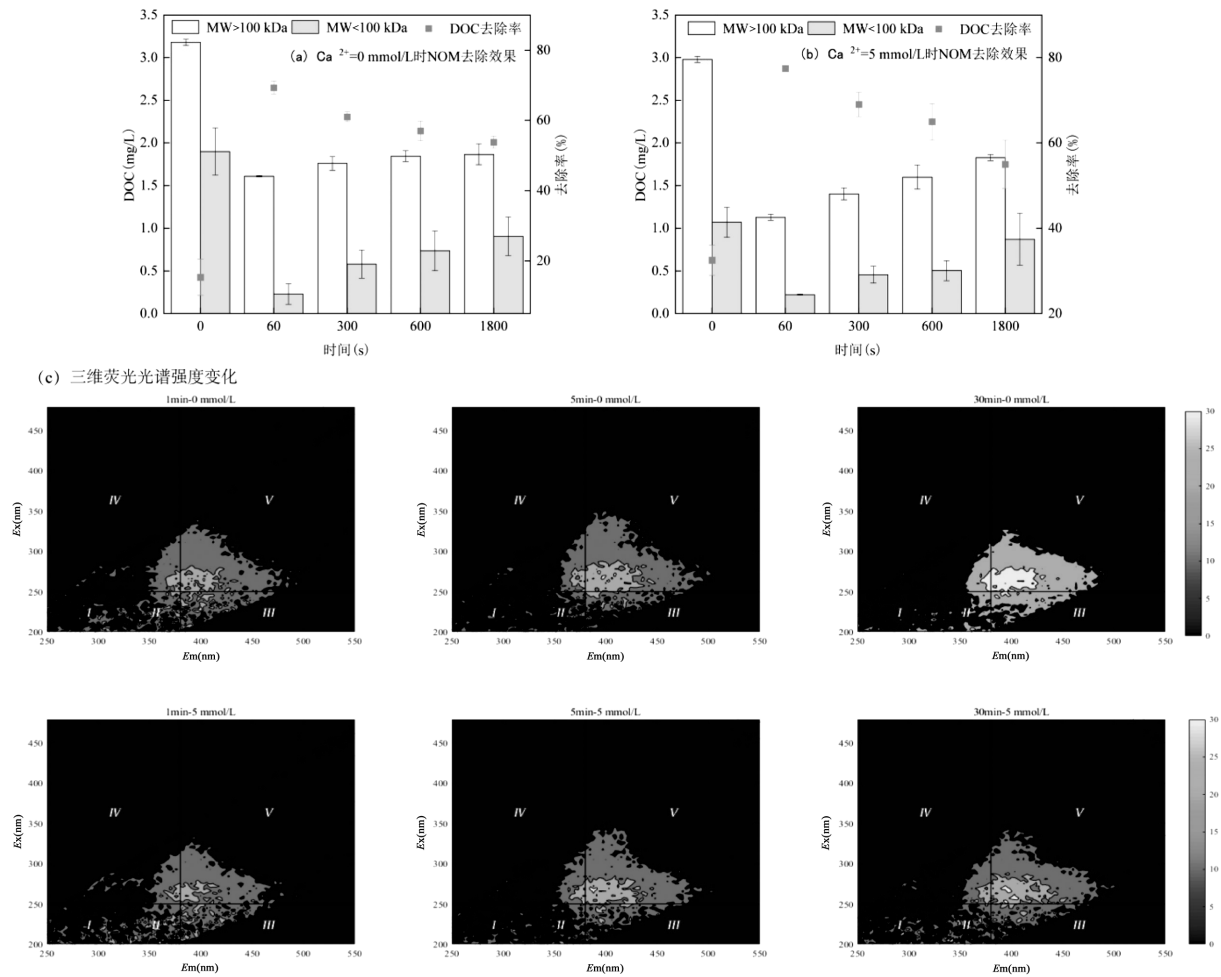


图 3 相同钙离子浓度条件下不同微细气泡循环时间对混凝过程中不同分子量 NOM 去除效率和混凝沉淀出水中三维荧光光谱强度变化的影响

Fig.3 Effects of different fine bubble circulation times on the removal efficiency of NOM of different molecular weights during coagulation and the intensity change of three-dimensional fluorescence spectra in coagulated precipitated water under the same calcium ion concentration

2.3 Ca²⁺浓度响应对混凝效能的影响机制

2.3.1 PACl 水解形态变化

以往的研究表明,微细气泡共混凝工艺能够强化混凝效能的一个关键作用在于微细气泡表面吸附的氢氧根(OH⁻)能够形成碱性微界面进而具备了强制 PACl 水解的能力.微细气泡通过调控 PACl 中优势 Al 物种占比以此来强化

混凝效能^[5-6].为了探究钙离子浓度响应下微细气泡是否同样具备强制 PACl 水解的能力以及 PACl 水解形态变化与混凝效能之间是否具有一定的相关性,本研究在 $Q_g=60\text{mL}/\text{min}$ 以及 $\text{pH}=7$ 的条件下探究了不同 Ca^{2+} 浓度对 PACl 水解形态分布的影响.

如图 4(a)、(b)和(c)所示,随着微细气泡循环时间

的增加,不同 Ca^{2+} 浓度投加情况下均能够强制 PACI 水解,且随着钙离子浓度的增加微细气泡强制 PACI 水解的能力也逐渐上升.随着微细气泡循环时间的增加, Al_a 和 Al_b 的占比逐渐减少,在 900s 内可几乎将 PACI 中所有的单聚态 Al 和低聚态 Al 转变为多聚态 Al,且当 $\text{Ca}^{2+} = 5\text{mmol/L}$ 时 PACI 中 Al_b 从原先的占比 61%降低至约 23%.与此同时,随着 Al_a 和 Al_b 占比的降低,随之而来的则是 Al_c 占比的上升.当 $\text{Ca}^{2+} = 5\text{mmol/L}$ 时 PACI 中 Al_c 从原先的占比 22%上升至约 78%.以上结果说明钙离子响应下微细气泡能够进一步促进 PACI 的强制水解,且微细气泡强制 PACI 水解的能力随钙离子浓度的升高而提升.

为了进一步说明微细气泡强制 PACI 水解与混凝效能强化去除之间的关系,研究了不同工况下 PACI 水解形态分布与 DOC 去除效率间的相关性.

由图 4(d)所示,在不同钙离子响应浓度及微细气泡循环 1min 的反应条件下,DOC 的强化去除与 Al_c 占比呈显著正相关.上述结果说明了在相同微细气泡循环时间以及不同钙离子浓度响应的条件下,混凝效能的强化与微细气泡强制 PACI 水解之间呈现一定的正相关.但随着微细气泡循环时间的推移,DOC 的去除效率并没有随着 PACI 的进一步强制水解而随之提升,相反 DOC 的去除效率呈现出了一定程度的下降(如图 4(e)和 4(f)所示).虽然混凝过程中微细气泡的参与在一定程度上能够通过强制 PACI 水解来强化混凝效能,但微细气泡其特殊的理化特性也会影响性能.因此仅仅考虑混凝过程中微细气泡参与对 PACI 的水解形态分布的影响不足以合理解释钙离子浓度响应下微细气泡强化混凝效能的机制.

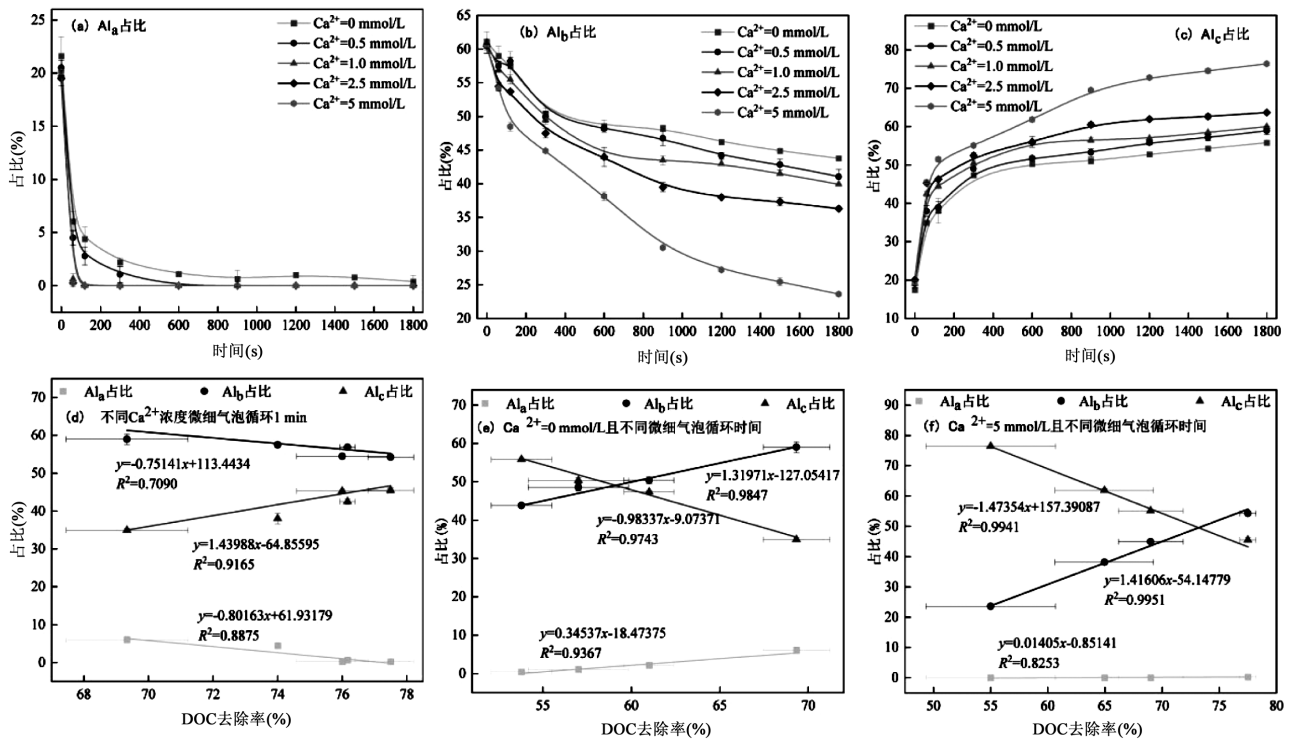


图 4 钙离子浓度响应下不同微细气泡循环时间对 PACI 分布占比的影响以及 PACI 水解形态分布与 DOC 去除效率间的相关性
 Fig.4 Effect of different fine bubble circulation times on the percentage of PACI distribution in response to calcium ion concentration and correlation analysis between PACI hydrolysis morphology distribution and DOC removal efficiency

2.3.2 溶液 Zeta 电位的变化 HA 为异构型多官能团聚合物,虽然不同结构和化学特征的有机物和混凝剂之间的作用各不相同,但其主要依靠电性中和作用去除^[26-27].因此通过检测微细气泡参与前后溶液 Zeta 电位的变化为解释不同钙离子浓度响应下

微细气泡强化混凝效能的相关机制有所帮助.如图 5(a)所示,在 $\text{pH}=7$ 、 $Q_g=60\text{mL/min}$ 以及微细气泡循环时间恒定为 1min 的条件下研究了不同钙离子浓度对混凝前溶液 Zeta 电位的影响.研究发现在微细气泡参与下,所有钙离子浓度下溶液的 Zeta 电位都

得到了提升,0mmol/L 钙离子对应的 Zeta 电位从 3mV 提高到 9mV 左右.与此同时,溶液 Zeta 电位随钙离子浓度的升高而升高,溶液的 Zeta 电位在钙离子浓度为 5mmol/L 时达到最高(Zeta 电位由 9mV 提高到 14mV 左右).以上结果表明,在不同钙离子浓度响应下的微细气泡会促进混凝过程中的电中和作用.

图 5(b)显示了恒定钙离子浓度时不同微细气泡循环时间对混凝后溶液 Zeta 电位的影响.实验结果表明,混凝后溶液的 Zeta 电位均随着微细气泡循环

时间的延长而得到相应的提升,其中在溶液中添加 5mmol/L 钙离子时溶液的 Zeta 电位上升速度更快,并在微细气泡循环 1min 时到达混凝的等电点.这一结果合理地解释了为何在微细气泡循环 1min 后混凝效率随着微细气泡循环时间的增加而逐渐降低,而不是随着 PACI 中优势 Al 物种占比的提升而升高.考虑到微细气泡可以吸附和聚集水溶液中的 OH^- ,检测了微细气泡循环过程中溶液 pH 值的变化(如图 5 (c)所示),发现随循环时间的延长溶液的 pH 值持续下降,这可能是溶液 Zeta 电位升高的原因^[28].

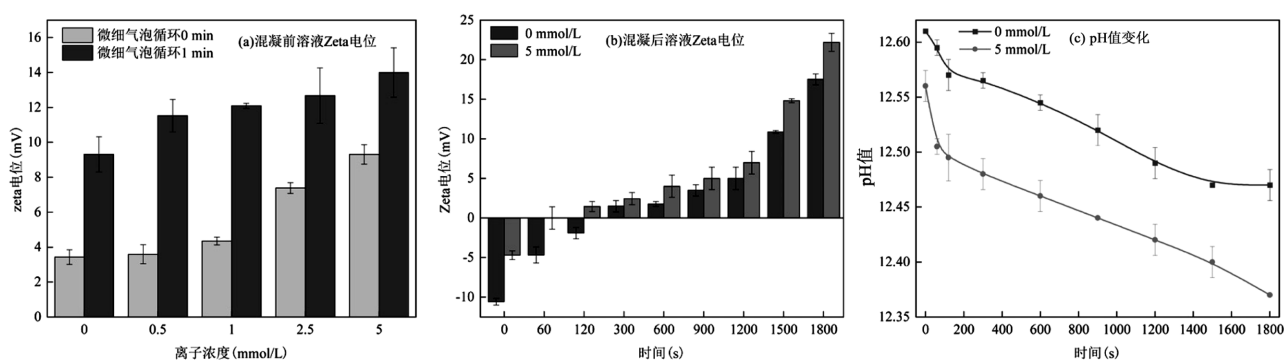


图 5 钙离子响应下的微细气泡对溶液 Zeta 电位以及 pH 值的影响

Fig.5 Effect of fine bubbles on solution Zeta potential as well as pH in response to calcium ions

2.3.3 络合作用的影响 以往研究表明,络合作用在混凝过程中去除含有大量羧基、酚羟基和羰基的 HA 而言同样重要^[29-30].混凝过程中带正电的金属离子可以与 HA 表面带负电的有机官能团相互作用,络合为更大粒径的颗粒^[8].为进一步探究钙离子浓度响应下混凝过程中微细气泡参与对络合特性的影响,选择不添加高岭土、pH=7、 $Q_g=60\text{mL/min}$ 以及微细气泡循环时间恒定为 1min 的条件下探究不同钙离子浓度对 HA 颗粒粒径的影响.

由图 6(a)可以看出在微细气泡参与后 HA 粒径得到明显提升.当 $\text{Ca}^{2+}=1\text{mmol/L}$ 时,微细气泡参与前后 HA 颗粒的粒径由 130nm 提高到 550nm 左右,且 HA 颗粒的粒径随钙离子浓度的升高而升高.当 $\text{Ca}^{2+}=5\text{mmol/L}$ 时,在微细气泡的作用下 HA 颗粒粒径从 1500nm 增加至 1850nm 左右.以上结果说明,微细气泡能够通过促进不同浓度钙离子与 HA 颗粒之间的络合作用来提升混凝效果.

接着研究了恒定钙离子浓度时不同微细气泡循环时间对 HA 颗粒粒径的影响.如图 6(b)所示,发现在

0mmol/L 钙离子浓度条件下,随着微细气泡循环时间的延长 HA 颗粒粒径变化并不明显,仅由初始的 60nm 变为 140nm 左右.这一结果虽然证明了微细气泡本身具备吸附团聚 HA 的能力,但该能力并不显著.当溶液中投加 5mmol/L 钙离子时,HA 颗粒粒径随着微细气泡循环时间的延伸得到了明显的提升,HA 颗粒粒径可由原先的 1500nm 提升至 2400nm.微细气泡能够增强钙离子与 HA 颗粒之间的络合强度,一方面是由于微细气泡表面吸附的 OH^- 具有较高的亲水性,它能将吸附和团聚的 HA 颗粒运输给水中的钙离子从而增强 HA 和钙离子之间的络合;另一方面是由于微细气泡能够影响羧基等官能团的含量.如图 6(c)所示,在 1600nm 处为羧基官能团,在微细气泡循环 1min 时羧基官能团的提升并不明显,但在 30min 时可以明显看到羧基官能团的增多,因此钙离子可以与更多的羧基等官能团相结合从而提高了其与 HA 的络合效果.图 6(d)总结了微细气泡驱动下钙离子浓度响应对混凝效能的相关影响机制,即钙离子的浓度变化可以促进微细气泡强制 PACI 水解,提高溶液 Zeta 电位以及强

化钙离子与 HA 颗粒之间的络合作用来强化微细气 泡驱动下的混凝效能.

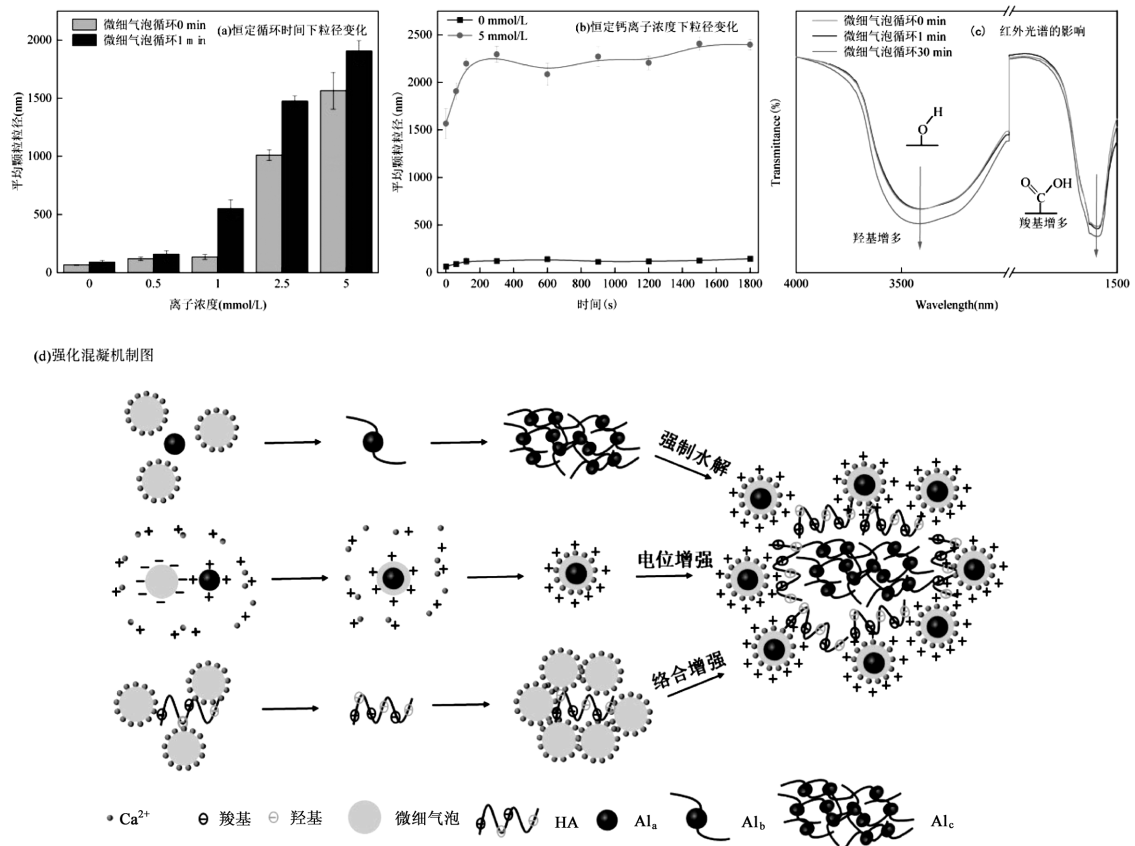


图 6 钙离子响应下的微细气泡对 HA 颗粒粒径的影响以及强化混凝机制

Fig.6 Diagram of the effect of fine bubbles on HA particle size in response to calcium ions and the mechanism of enhanced coagulation

3 结论

3.1 Ca²⁺浓度响应下微细气泡共混凝工艺的强化效能随微细气泡的循环时间而变化.当微细气泡循环时间为 1min 时,混凝效果随 Ca²⁺浓度的升高而升高,DOC 去除率较相同工况下的常规混凝工艺可提升约 42%.

3.2 随着微细气泡循环时间的推移混凝去除 NOM 的效果出现下降趋势,但仍大于无微细气泡参与时的常规混凝工艺,同时在每个时间段钙离子的添加也有利于混凝的去除效果.

3.3 当微细气泡循环时间为 1min 时,可以通过强制 PACl 水解,提升溶液电位至等电点位以及促进 HA 与 Ca²⁺之间的络合作用来强化 HA 的去除.

3.4 随着微细气泡循环时间的推移,溶液 Zeta 电位进一步提升,逐渐偏离等电点位,不利于 HA 颗粒脱稳进而影响了该工艺的混凝效能.

参考文献:

- [1] Song J, Jin X, Wang X C, et al. Preferential binding properties of carboxyl and hydroxyl groups with aluminium salts for humic acid removal [J]. Chemosphere, 2019,234:478-487.
- [2] 宗宇凯,金鑫,李尧,等.初始 pH 值对连续投加铝盐混凝去除小分子有机物的影响机制 [J]. 中国环境科学, 2022,42(9):4183-4189. Zong Y K, Jin X, Li Y, et al. Effect of initial pH on the removal of small organic matter by coagulation with aluminum salts [J]. China Environmental Science, 2022,42(9):4183-4189.
- [3] Lin J L, Chin C J M, Huang C, et al. Coagulation Behavior of Al₁₃ Aggregates [J]. Water Research, 2008,42(16):4281-4290.
- [4] Lin J L, Huang C, Pan J R, et al. Effect of Al(III) speciation on coagulation of highly turbid water [J]. Chemosphere, 2008,72(2):189-196.
- [5] Siéliéchi J M, Lartiges B S, Kayem G J, et al. Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment [J]. Water Research, 2008,42(8/9):2111-2123.
- [6] He Y, Jarvis P, Huang X, et al. Unraveling the characteristics of dissolved organic matter removed by aluminum species based on FT-ICR MS analysis [J]. Water Research, 2024,255:121429.
- [7] Kong Y, Guo M, Lu F, et al. Coagulation performance and mechanism

- analysis of humic acid by using covalently bonded coagulants: effect of pH and matching mechanism of humic acid functional groups [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024,31(15):22560–22575.
- [8] Du Z, Ji M, Li R. Enhanced membrane fouling control and trace organic compounds removal during microfiltration by coupling coagulation and adsorption in an electric field [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,795:148830.
- [9] Wang W, Yue Q, Guo K, et al. Application of Al species in coagulation/ultrafiltration process: Influence of cake layer on membrane fouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019,572:161–70.
- [10] An G, Yue Y, Wang P, et al. Deprotonation and aggregation of Al13 under alkaline titration: A simulating study related to coagulation process [J]. *Water Research*, 2021,203:117562.
- [11] Feng C, Tang H, Wang D. Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of 27Al NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007,305(1):76–82.
- [12] Haris S, Qiu X, Klammler H, et al. The use of micro-nano bubbles in groundwater remediation: A comprehensive review [J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2020,11:100463.
- [13] Chen K, Zhang Z, Pang H, et al. Continuation of a cleaning process: Application of MNBs-coagulation process to mitigate ultrafiltration membrane fouling [J]. *Water Research*, 2024,250:DOI:10.1016/J.WATERS.2023.121032.
- [14] Lu J, Huang X, Zhang Z, et al. Co-coagulation of micro-nano bubbles (MNBs) for enhanced drinking water treatment: A study on the efficiency and mechanism of a novel cleaning process [J]. *Water Research*, 2022,226:119245.
- [15] 黄晓江,陈鲲宇,张志强,等.微纳米气泡共混凝工艺下多因素交互作用 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(2):747–754.
Huang X J, Chen K Y, Zhang Z Q, et al. Multifactorial interactions under the co-coagulation process with micro- and nano-bubbles [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(2):747–754.
- [16] Li W, Huang X, An G, et al. Removal of natural organic matter on the oxidation and coagulation of ferrate: role of Ca [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2023,285:113–120.
- [17] Yuan M, Bustamante H, Mahmoudi N, et al. Colloidal Chemistry in Water Treatment: The Effect of Ca^{2+} on the Interaction between Humic Acid and Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) [J]. *Langmuir*, 2024,40(8):4108–4121.
- [18] Hu S, Jin X, Yang C, et al. Enhanced complexation of humic acids: Homogenization of protonated groups in the hybrid ozonation-coagulation process [J]. *Chemosphere*, 2021,280:130647.
- [19] 陈赞, MA Xiao-ming, 罗路娜, 等. 腐殖酸与钙离子共存下 ZVI 界面沉积过程 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(12):5331–5336.
Chen Z, Ma X M, Luo L, et al. Interfacial deposition of ZVI under the coexistence of humic acid and calcium ions [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(12):5331–5336.
- [20] Davis C C, Edwards M. Role of calcium in the coagulation of NOM with ferric chloride [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20):11652–11659.
- [21] Lu Q, Wang Z, Wang J, et al. Deciphering the specific interaction of humic acid with divalent cations at the nanoscale [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,470:144097.
- [22] Sillanpaa M, Ncibi M C, Matilainen A, et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2018,190:54–71.
- [23] Yue Y, An G, Liu L, et al. Pre-aggregation of Al13 in optimizing coagulation for removal of humic acid [J]. *Chemosphere*, 2021,277(4):130268.
- [24] Shen X, Gao B, Guo K, et al. Characterization and influence of floc under different coagulation systems on ultrafiltration membrane fouling [J]. *Chemosphere*, 2020,238:124659.
- [25] 彭建雄, 薛安, 赵华章, 等. 以 Al-Ferron 逐时络合比色法研究有机硅铝复合絮凝剂中铝的形态分布 [J]. *环境科学*, 2008,29(9):2513–2517.
Peng J X, Xue A, Zhao H Z, et al. Morphological distribution of aluminum in organosilica-aluminum composite flocculants by Al-Ferron time-coupled colorimetric method [J]. *Environmental Science*, 2008,29(9):2513–2517.
- [26] Bu F, Gao B, Li R, et al. Impacts of epichlorohydrin-dimethylamine on coagulation performance and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration combined process with different Al-based coagulants [J]. *Chemosphere*, 2016,159:228–234.
- [27] Bu F, Gao B, Yue Q, et al. Characterization of dissolved organic matter and membrane fouling in coagulation-ultrafiltration process treating micro-polluted surface water [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019,75:318–324.
- [28] 李敏, 宗栋良. 混凝中 Zeta 电位的影响因素 [J]. *环境科技*, 2010, 23(3):4.
Li M, Zong D L. Factors affecting zeta potential in coagulation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010,23(3):4.
- [29] Wang W, Li R, Bu F, et al. Coagulation and membrane fouling mechanism of Al species in removing humic acid: Effect of pH and a dynamics process analysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,309:123310.
- [30] Wang W, Yang M, Ma H, et al. Removal behaviors and mechanism of polystyrene microplastics by coagulation/ultrafiltration process: Co-effects of humic acid [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,881:163408.

作者简介: 李春波(2000–),男,河南登封人,西安建筑科技大学环境与市政工程学院硕士研究生,研究方向为饮用水品质提升与水质保障. lcbyjya@163.com.